

**Een potentiometrische studie van
het complexeringsgedrag van Ag(I)
met alifatisch gesubstitueerde mono- en diaminen
in 1 M nitraat**

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door

Richard Garner

Promotor: Prof. Dr. L. C. Van Poucke
Copromotor: Prof. Dr. J. Yperman

Diepenbeek, 1993

931659

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LIMBURG



03 04 0005940 5



24 DEC. 1993



541.13

GARN

1993

u.bib.Limburg

Bijgevoegde stelling :

De noodzaak om particulier drinkwater te zuiveren ter vermindering van de opname van bestrijdingsmiddelen is afhankelijk van de individuele aanvaardingsnormen :

WHO-richtlijnen en VLAREM II



Faculteit Wetenschappen

**Een potentiometrische studie van
het complexeringsgedrag van Ag(I)
met alifatisch gesubstitueerde mono- en diaminen
in 1 M nitraat**

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door

931659

Richard Garner



Promotor: Prof. Dr. L. C. Van Poucke
Copromotor: Prof. Dr. J. Yperman

24 DEC 1993
Diepenbeek, 1993

'Chemists underestimate the amount of information obtainable from EMF titrations.'

Lars Gunnar Sillén

Dankwoord

Een doctoraat maak je niet alleen. De volgende lijst is een korte opsomming van personen die een belangrijke rol speelden bij het tot stand komen van dit werk.

Eerst en vooral zou ik Prof. Dr. Lucien C. Van Poucke, Prof. Dr. Jan Yperman en Prof. Dr. Jules Mullens willen bedanken voor de wetenschappelijke begeleiding van dit werk gedurende de voorbije zes jaar.

Drs. Luc Luyten, een vriend en een collega, ben ik zeer erkentelijk voor het nalezen van dit manuscript en de publicaties met een gedreven nauwgezetheid.

De aangename sfeer in het labo werd door Drs. Katrien Leroy, Drs. Rik Evens en vele andere jonge en dynamische onderzoekers verzorgd.

Marc Toelen heeft de computerinfrastructuur (Mac's, MS-DOS compatibelen en Mainframe), nodig om dit werk tot goede einde te brengen, verzorgd. Hij was steeds bereid om op alle (ook domme) vragen een antwoord te vinden. Jaak en Marcel hebben daarbij geholpen door het afscheuren van de meters listings.

Jos Kaelen heeft het glasblazen tot een kunst verheven en weet daarbij de meest delicate aanvragen in een handomdraai op te lossen en zelfs te verbeteren. Bedankt, Jos.

De electronica in dit werk kende geen geheimen meer voor André Jodogne en Koen Van Vinckenroye. Zij waren steeds in staat de wetten van Murphy en de tweede wet van de thermodynamica (althans electronisch) zes jaar lang tegen te houden.

Verder mag ik niet nalaten, Christel Rappoort, de dames van het SBG-secretariaat, heel FTO-Scheikunde o.l.v. Dr. Robert Carleer, FTO-Geologie o.l.v. Prof. Dr. Tony Van Autenboer, de organici en Lydia van de tekendienst te bedanken voor hun gezamenlijke bijdragen aan dit werk.

Dit werk werd financieel mogelijk gemaakt door de vlotte en aangename samenwerking van de V.D.A.B. en R.V.A. van Hasselt en Mechelen en Jef Vanvoorden van de L.U.C.- personeelsdienst.

And last but definitely not least, mag mijn ouders, mijn broers, maar vooral mijn levensgezellin, Greetje, niet vergeten te bedanken, die gedurende deze periode de concepten begripvolheid, geduld en steun een extra dimensie gaven.

Richard

Diepenbeek, oktober, 1993

Een potentiometrische studie van het complexeringsgedrag van Ag(I) met alifatisch gesubstitueerde mono- en diaminen in 1 M nitraat

Inhoud	i
1. Inleiding	1
1.1 Doelstelling	
1.2 Bruikbaarheid van de resultaten	
1.3 Theoretische basis van de potentiometrie	
1.3.1 De constant-ionair-milieu-methode: basisprincipes	
1.3.2 De voordelen van potentiometrie	
1.3.3 Potentiometrie in de evenwichtsanalyse	
1.4 Historiek en ontwikkelingen in de potentiometrie tijdens het laatste decennium	
1.5 Coördinatie-eigenschappen van zilver	
1.6 Factoren die de stabiliteit van een complex bepalen	
1.7 Relaties tussen thermodynamische functies en de structuur van het ligand en het metaalion	
1.8 Referenties	
2. Literatuurstudie	23
2.1 Alifatische monoaminen	
2.1.1 Zuur-base-gedrag van de alifatische monoaminen	
2.1.2 Complexeringsgedrag met Ag(I) in waterige oplossing	
2.2 Alifatische diaminen	
2.2.1 Hydrazine en methyleendiaminen	
2.2.2 Zuur-base-gedrag van N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen	
2.2.3 Complexeringsgedrag van de ethyleen- en propyleendiaminen met Ag(I) in waterig milieu	
2.3 Complexeringsgedrag van Ag(I) met andere verzadigde N-aminestructuren	
2.3.1 Andere alifatische polyaminen	
2.3.2 Macrocyclische structuren	
2.4 Zilverhydrolyse	
2.5 KNO ₃ als indifferent elektrolyt: ionpaarvorming in nitraatmilieu	
2.6 Referenties	
3. Reagentia	57

4.	De potentiometrische techniek	61
4.1	Inleiding : richtlijnen IUPAC	
4.2	De elektroden	
4.2.1	De Ag/AgCl-referentie-elektrode	
4.2.2	De zoutbrug	
4.2.3	Indicatorelektroden	
4.2.3.1	De glaselektrode	
4.2.3.2	De Ag/Ag ₂ S-elektrode	
4.2.3.3	De gecombineerde NH ₃ -elektrode als ligandsensor	
4.3	Potentiaalmetingen	
4.3.1	De potentiometers	
4.3.2	Evenwichtscriteria	
4.4	De klassieke titratieopstelling en gegevens-transmissie	
4.5	Ijking van het meetsysteem	
4.5.1	Kalibratie van de pipetten en de automatische buretten	
4.5.2	Kalibratie van de glaselektrode en bepaling van de operationele pK _w	
4.5.2.1	Mogelijke technieken	
4.5.2.2	Resultaten	
4.5.3	Kalibratie van de Ag/Ag ₂ S-elektrode	
4.5.4	Schatting van het doodvolume van het titratiesysteem	
4.6	Referenties	
5.	Berekening van stabiliteitsconstanten aan de hand van gegevens afkomstig van potentiometrische experimenten	97
5.1	Grafische bepaling van de zuurconstanten van mono- en diprotische zuren	
5.2	Grafische bepaling van de vormingsconstanten	
5.2.1	Strategieën voor mononucleaire complexen met N = 2	
5.2.2	Mogelijkheden voor polynucleaire en geprotoneerde complexen	
5.3	Het gebruik van minimalisatieprogramma's	
5.3.1	Inleiding	
5.3.2	De methode van de kleinste-kwadraten	
5.3.3	De werking van ACBA en SUPERQUAD	
5.3.4	Interpretatie van de resultaten uit optimalisatieprogramma's	
5.4	Referenties	

6. De klassieke analyse : resultaten en bespreking

125

6.1 Binaire systemen

6.1.1 Bepaling van de zuurconstanten van de alifatische mono- en diaminen

6.1.1.1 De monoaminen

6.1.1.1.1 Experimentele omstandigheden

6.1.1.1.2 Resultaten

6.1.1.1.3 Bespreking

6.1.1.2 De N-methyl gesubstitueerde ethyleen- en propyleendiaminen

6.1.1.2.1 Experimentele omstandigheden

6.1.1.2.2 Resultaten

6.1.1.2.2.1 $\bar{n}_H$ -analyse

6.1.1.2.2.2 Berekeningen met SUPERQUAD

6.1.1.2.3 Bespreking

6.1.2 Zilverhydrolyse in 1 M KNO_3

6.1.2.1 Experimentele voorwaarden

6.1.2.2 Resultaten

6.1.2.3 Bespreking

6.2 Ternaire systemen

6.2.1 De stabiliteitsconstanten van $Ag(I)$ met de alifatische monoaminen

6.2.1.1 Experimentele omstandigheden

6.2.1.2 Resultaten

6.2.1.3 Bespreking

6.2.2 De stabiliteitsconstanten van $Ag(I)$ met de alifatisch gesubstitueerde diaminen

6.2.2.1 Experimentele voorwaarden van de verhoudingsmethode

6.2.2.2 Berekeningen

6.2.2.3 Resultaten

6.2.2.4 Bespreking

6.2.2.4.1 Algemene beschouwingen

6.2.2.4.2 De mononucleaire geprotoneerde complexen

$AgLH$ en $Ag(LH)_2$

6.2.2.4.3 De niet-geprotoneerde complexen

AgL , AgL_2 , Ag_2L_2 en Ag_2L_3

6.2.2.4.4 De complexen AgL_2H en Ag_2L_2H

6.3 Referenties

7.	De verdunningsmethode	195
7.1	Inleiding	
7.2	Theoretische achtergrond	
7.3	Experimentele opstelling	
7.4	Experimentele voorwaarden	
7.5	Ontwikkeling van enkele programma's voor de verdunningsmethode: ANAL_DILUT, STACAL3 en SIMUL_DILUT	
7.6	Het testsysteem Ag(I) - N-methylethyleendiamine	
7.7	Resultaten van de andere N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen	
7.8	Besluit	
7.9	Referenties	
8.	Samenvatting	233
Appendix	A: de werking van GRIDLS	237
	B: invloed van de dampspanning op de pK_A -waarden van de monoaminen	
	C: overzicht van de belangrijkste programma's	

1. Inleiding

1.1 Doelstelling

In het begin van deze eeuw slaagden Bodländer¹ en Euler² erin om met vrij rudimentaire middelen het bestaan van alifatische zilverdiaminecomplexen aan te tonen. De aminefunctie heeft in de complexchemie uitzonderlijk veel aandacht gekregen³. Het is een van de weinige functionele groepen die in de meeste organische structuren binnen de normale pH-schaal in waterig milieu volledig ioniseerbaar is. Bovendien bezit de aminefunctie complexerende eigenschappen met de meeste metaalionen. De interactie van het vrije elektronenpaar op het stikstofatoom met een metaalion varieert van zeer zwak met de alkali- en aardalkalimetaalionen tot zeer sterk met Co(III). Door het veelvuldig gebruik van ethyleendiamine als chelaterend of overbruggend ligand in de complexchemie wordt wel eens gezegd dat het 'God's gift to the co-ordination chemist' is³.

Het doel van dit werk is systematisch het complexeringsgedrag van Ag(I) met een aantal alifatisch acyclisch gesubstitueerde mono- en diaminen in waterige midden te bestuderen. Dit werk is modulair opgebouwd. In een eerste fase worden de binaire systemen zoals de zuurconstanten van de liganden en de zilverhydrolyseconstanten bestudeerd. Vervolgens worden de complexeringsconstanten van een reeks methyl- en ethylgesubstitueerde monoaminen met Ag(I) bepaald. De resultaten van de secundaire en tertiare monoaminen vullen een hiaat aan in de literatuur. De complexchemie van de alifatische diaminen met Ag(I) in waterige oplossing is vrij ingewikkeld door de vorming van verschillende, al dan niet geprotoneerde, mononucleaire en polynucleaire complexen. De N-methyl gesubstitueerde 1,2-ethyleendiaminen en 1,3-propyleendiaminen worden gecomplexed met Ag(I) met de bedoeling een algemeen complexeringsmodel of complexeringstendens te identificeren. De Ag(I)-complexen van de N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen worden onderzocht met behulp van twee verschillende complexeringstechnieken: de verhoudingsmethode en de verdunningsmethode.

Dankzij de geautomatiseerde potentiometrische titratieopstellingen, ontwikkeld en gebouwd binnen het labo Anorganische en Fysische Scheikunde, zijn complexeringstitratie-technieken mogelijk, die manueel zeer arbeidsintensief zijn. Krachtige en recent ontwikkelde modellingsprogramma's zoals SUPERQUAD en STACAL3 laten toe de experimentele gegevens vrij nauwkeurig te analyseren.

De liganden gebruikt in dit werk zijn opgesomd in tabel 1.1. Voor de monoaminen worden in dit werk geen afkortingen gebruikt. Bij de ethyleendiaminen werd gekozen om de afkortingen van Crefy⁴ te behouden. De afkortingen voor de 1,3-propyleendiaminen worden op een analoge wijze gevormd. De asterisk achter sommige liganden duidt erop

dat in de literatuur geen betrouwbare thermodynamische gegevens over de complexvorming van dit ligand met Ag(I) in waterige oplossing bij 25 °C beschikbaar zijn.

1.2 Bruikbaarheid van de resultaten

De kennis van de stabiliteitsconstanten van de evenwichten tussen liganden en metaalionen heeft talrijke toepassingen. Het verfijnen van industriële processen, de ontwikkeling van specifieke geneesmiddelen, het simuleren en begrijpen van geologische of biologische processen⁵, de werking van detergenten begrijpen.... om er maar enkele te noemen, zijn maar mogelijk wanneer alle evenwichtsreacties goed gedefinieerd en gekwantificeerd zijn⁶.

Alifatische mono- en diaminen zijn biologisch zeer actieve componenten. Ze komen voor in bijna alle mariene omgevingen zoals in het slib van waterlopen en zeebodems⁷. Men vindt ze ook terug in vele consumptieproducten zoals vis, weekdieren⁸ en wijn⁹. Methylaminen vertegenwoordigen een belangrijke fractie van de organische stikstof in lagere organismen waarbij hun belangrijkste rol waarschijnlijk de osmoregulatie is⁷. Deze aminen zijn in staat om op een natuurlijke wijze metaalionen in oplossing te houden. Er zijn bewijzen dat de toxiciteit van spoorelementen zoals koper voor aquatische organismen gereduceerd wordt door de complexvorming met organische liganden¹⁰. Diaminen spelen eveneens een belangrijke, maar nog onbegrepen rol in de biochemische processen van levende organismen¹¹. Polyaminen in het algemeen vervullen belangrijke biologische functies. Ze zouden met nucleïnezuren sterk kunnen interageren en RNA- en DNA-polymerase kunnen stimuleren¹².

De sterk chelaterende eigenschappen van de diaminen werden recent gebruikt voor het selectief uitloggen van metaalionen uit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - supergeleiders¹³. Ag(I) en Ag(II)-complexen zijn bekend om hun anti-bacteriologische en fungicide werking¹⁴⁻¹⁶. Pas bij hogere concentraties zijn deze giftig voor de mens. In enkele industriële processen zoals de elektrodepositie van zilver¹⁷ en de precipitatie van uniforme, sferische zilverpartikels spelen de complexerende eigenschappen van de alifatische ethyleendiaminen een cruciale rol¹⁸ zodat enige kennis van de complexeringsconstanten vereist is. De bruikbaarheid van zilveraminecomplexen bij het lichtgevoelig maken van fotoëmulsiës werd door Truchin¹⁹ onderzocht.

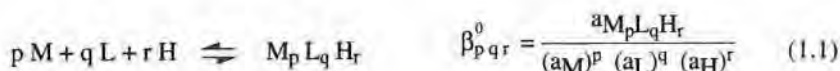
<u>naam</u>	<u>afkorting</u>
<u>alifatische monoaminen</u>	
ammoniak	-
monomethylamine	-
monoethylamine	-
n-propylamine	-
n-butylamine	-
dimethylamine	-
methylethylamine *	-
diethylamine	-
trimethylamine *	-
dimethylethylamine *	-
diethylmethylamine *	-
triethylamine	-
<u>alifatische diaminen</u>	
<u>ethyleendiaminen:</u>	
<u>N-methyl:</u>	
ethyleendiamine	EN
N-methylethyleendiamine *	MEN
N,N'-dimethylethyleendiamine *	SDIMEN
N,N-dimethylethyleendiamine *	ADIMEN
N,N,N'-trimethylethyleendiamine *	TRIMEN
N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine *	TETMEN
<u>C-methyl:</u>	
1,2-diaminopropaan	PN
1,2-diamino-2-methylpropaan *	MPN
<u>propyleendiaminen (trimethyleendiaminen)</u>	
1,3-diaminopropaan	TN
N-methylpropyleendiamine *	MTN
N,N'-dimethylpropyleendiamine *	SDIMTN
N,N-dimethylpropyleendiamine *	ADIMTN
N,N,N'-trimethylpropyleendiamine *	TRIMTN
N,N,N',N'-tetramethylpropyleendiamine *	TETMTN

Tabel 1.1: de liganden die in dit onderzoek met Ag(I) worden gecomplexeed.

1.3 Theoretische basis van de potentiometrie

1.3.1 De constant-ionair-milieu-methode: basisprincipes

Voor een reversibel systeem bepaalt de wet van de massawerking de relatie tussen de reagentia en de gevormde produkten. Wanneer in een ternair systeem een metaalion M, een ligand L en een proton H een complex $M_pL_qH_r$ vormen bij constante temperatuur en druk wordt de reactie beschreven door de vergelijking:



p, q en r zijn steeds gehele getallen. De ladingen worden meestal weggelaten voor de eenvoud. β_{pqr}^0 wordt de thermodynamische evenwichtsconstante van het complex $M_pL_qH_r$ genoemd. a_x stelt de activiteit voor van het deeltje x. De standaard Gibbs-vrije-energieverandering voor de vorming van het complex $M_pL_qH_r$ wordt gegeven door:

$$\Delta G^0 = - R T \ln \left[\frac{a_{M_p L_q H_r}}{(a_M)^p (a_L)^q (a_H)^r} \right] \quad (1.2)$$

waarbij R de gasconstante ($8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) en T de absolute temperatuur zijn.

De activiteit van een deeltje i kan in de molaire concentratieschaal verder ontbonden worden tot:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (1.3)$$

waarbij c_i de molaire concentratie en γ_i de activiteitscoëfficiënt van het deeltje i zijn.

Wanneer de reacties uitgevoerd worden in een medium met een hoge ionensterkte zijn de activiteitscoëfficiënten tijdens de evenwichtsreacties nagenoeg constant zodat door vergelijking 1.3 de globale stabiliteitsconstante van het complex $M_pL_qH_r$ op de volgende wijze kan gedefinieerd worden:

$$\beta_{pqr} = \beta_{pqr}^0 / \frac{\gamma_{M_p L_q H_r}}{(\gamma_M)^p (\gamma_L)^q (\gamma_H)^r} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p [L]^q [H]^r} \quad (1.4)$$

De vierkante haakjes geven de vrije concentratie van het complex, het metaalion, het ligand en het proton weer. De activiteitscoëfficiënten en de globale stabiliteitsconstante

refereren naar dezelfde molaire concentratieschaal. De standaardtoestand voor β_{pqr} wordt gedefinieerd als de hypothetische molaire oplossing van de deeltjes in het gebruikte ionair medium²⁰.

$$\Delta G_c = -RT \ln \beta_{pqr} \quad (1.5)$$

Met deze stochiometrische coëfficiënten 'p, q, r'-notatie kan men ieder deeltje in oplossing beschrijven voor een ternair systeem. In volgende tabel worden enkele voorbeelden gegeven:

p	q	r	deeltje	omschrijving van de evenwichtsconstante
0	1	1	LH	de eerste protoneringsconstante van het ligand
0	2	1	L ₂ H	een autoassociatieconstante van het ligand
1	0	-2	M(OH) ₂	een metaalhydrolyseconstante
2	2	1	M ₂ L ₂ H	constante van een geprotoneerd complex
1	1	-1	ML(OH)	constante van een hydroxy-ligand-complex
0	0	-1	OH ⁻	de autodissociatieconstante van water = pK _w

De constant-ionair-milieu-techniek is gebaseerd op het Brønsted-principe van een constant ionaire omgeving. Deze zegt dat de activiteitscoëfficiënt van elk aanwezig deeltje constant is als dit slechts een kleine fractie van de totale concentratie aan elektrolyt uitmaakt. Volgens Sillén²¹ gaat dit op zolang de 'actieve' reagentia minder dan 10 % van het medium uitmaken. Alhoewel het gebruik van een indifferent elektrolyt al terug gaat tot 1905²², hebben Sillén en Biedermann²³ pas in de jaren vijftig het principe systematisch uitgewerkt. Volgens Sillén en Biedermann voldoet een ideaal inert elektrolyt aan de volgende eisen:

- Het moet een sterk elektrolyt zijn.
- Het anion mag niet associëren met het metaalion of met het complex en het kation mag niet associëren met het ligand of met het complex.
- Er mogen geen (redox-) reacties gebeuren tussen het elektrolyt, het ligand, het metaalion of de complexen.
- Het moet goed oplosbaar zijn in het gebruikte solvent.
- Het indifferent elektrolyt moet een verwaarloosbare bijdrage hebben aan de te meten fysische of chemische eigenschap.

De meest toegepaste ionensterkten zijn 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 3.0 M. Volgende 1:1 elektrolyten zijn bijzonder populair als indifferent elektrolyt: KCl, KNO₃, NaNO₃, NaClO₄, NaCl, NEt₄ClO₄ en andere quaternaire ammoniumzouten. Het is evident dat de

elektrolyten in een zeer zuivere toestand moeten gebruikt worden wegens de gebruikte hoge concentraties. In §2.4 zullen we aantonen dat KNO_3 min of meer aan deze eisen voldoet. Door het zeer zwak complexerend vermogen van KNO_3 dient men volledigheidshalve het complex $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r$ als $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r(\text{H}_2\text{O})_s(\text{K}^+)_a(\text{NO}_3^-)_b$ te beschrijven. Vermits de K^+ , NO_3^- en H_2O -concentraties bijna constant gehouden worden is de voorstelling door $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r$ te rechtvaardigen. De limiet van de constant-ionair-medium-techniek wordt dan ook bepaald door deze zwakke interacties alhoewel soms correcties voor de interacties kunnen doorgevoerd worden⁹⁸.

We hebben de keuze om tijdens de complexeringsreacties ofwel K^+ ofwel NO_3^- constant te houden. Aangezien de liganden in dit werk als geprotoneerde nitraatzouten in oplossing gebracht worden en AgNO_3 in p.a.-toestand commercieel verkrijgbaar is, werd gekozen om de NO_3^- -concentratie constant te houden.

Volgens de notatie van Anderegg²⁴ wordt bij het beschrijven van de resultaten dit weergegeven door de ionenstrekke I te vermelden als $I = x (\text{KNO}_3)$. Zonder deze haakjes zou het de betekenis hebben van een oplossing met constante $x \text{ M}$ KNO_3 concentratie, zodat de ionensterkte niet nauwkeurig gedefinieerd is.

De massabalansen voor een drie-componenten-systeem bij de vorming van verschillende complexen zijn:

$$C_M = [M] + \sum_p \sum_q \sum_r p \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r \quad (1.6)$$

$$C_L = [L] + \sum_p \sum_q \sum_r q \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r \quad (1.7)$$

$$C_H = [H] + \sum_p \sum_q \sum_r r \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r \quad (1.8)$$

C_M , C_L en C_H zijn de totale concentraties van respectievelijk het metaalion, het ligand en het proton. De bepaling van de stabiliteitsconstanten voor een gegeven model herleidt zich in feite tot het oplossen van dit stelsel van vergelijkingen. Het is duidelijk dat hoe meer vrije concentraties of concentraties van complexen experimenteel bepaald kunnen worden, hoe beter het systeem gedefinieerd wordt. De sommatie van de deeltjes bevat ook de deeltjes afkomstig van de binaire systemen zoals het geprotoneerd ligand en de metaalhydrolyse. Deze constanten dienen op voorhand bepaald te worden tijdens afzonderlijke experimenten. De complexeringsexperimenten moeten een zo groot mogelijk C_M , C_L en C_H -gebied bestrijken opdat alle mogelijke complexen gevormd worden. Titraties zijn de handigste techniek om dit te verwezenlijken. Er bestaat een

waaiert aan titratiemogelijkheden. De keuze van de gebruikte titratietechniek hangt vaak af van de vrije concentraties die experimenteel bepaald worden of van de berekeningstechnieken die men achteraf wenst te gebruiken. Een voordeel bij het gebruik van een titratietechniek is dat wanneer het systeem in evenwicht is, na toevoeging van kleine hoeveelheden van een van de reagentia, het systeem zijn evenwicht relatief snel (meestal na enkele minuten) en reproduceerbaar opnieuw bereikt.

1.3.2 De voordelen van potentiometrie

Complexvorming leidt tot de verandering van verschillende fysico-chemische eigenschappen van een oplossing. Om stabiliteitsconstanten te bepalen is een techniek pas bruikbaar wanneer men een correlatie kan leggen tussen een veranderende eigenschap en de concentratie van minstens een van de deeltjes van het onderzochte systeem. Het is uitermate belangrijk dat men daarbij de analytische concentraties van alle componenten kent. Wanneer voldoende evenwichtsmetingen over een groot concentratiegebied uitgevoerd worden, die bovendien uiterst nauwkeurig en betrouwbaar zijn, kunnen accurate stabiliteitsconstanten voor deze welbepaalde experimentele condities berekend worden.

De belangrijkste technieken die hiervoor in aanmerking komen zijn potentiometrie, polarografie, conductometrie, spectrometrie (Raman, Infrarood, UV-VIS, NMR en ESR), extractietechnieken, ebullioscopie, cryoscopie, oplosbaarheidsmetingen, calorimetrie, reactie-kinetica, ionuitwisseling en dampspanningsmetingen.

Rossotti²⁰ deelt de methoden in naargelang een deeltje $M_pL_qH_r$ in één of meerdere fasen voorkomt. Iedere groep kan nog verder onderverdeeld worden op basis van hoe de gemeten eigenschap varieert met de concentraties van de aanwezige deeltjes. Veel van de technieken hebben beperkte toepassingen. Zo zijn bv. ebullioscopie en cryoscopie beperkt tot een één-fase-systeem bij een welbepaalde temperatuur. Voor een overzicht van de gebruikte technieken en de problemen daaromtrent verwijzen we naar de standaardwerken van Rossotti en Rossotti²⁵, van Beck²⁶⁻²⁷ en naar het overzichtsartikel van Jameson²⁸.

Beck²⁶⁻²⁷ vergeleek de technieken van tabel 1.2 aan de hand van $K_{\min}$ en $K_{\max}$. Dit zijn respectievelijk de kleinste en grootste stabiliteitsconstante meetbaar via een fysico-chemische eigenschap van een labiel complex.

EMF-experimenten blijken het grootste meetbereik te hebben. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat wanneer men inerte complexen bestudeert, men soms via extra-thermodynamische gegevens zoals molaire extinctiecoëfficiënten extreem lage constanten kan bepalen²⁶.

gemeten eigenschap	$K_{\min}$ (M)	$K_{\max}$ (M)
colligatieve eigenschappen	10	10^4
absorbanties	1	10^6
EMF	1	10^{22}

Tabel 1.2: meetbereik van experimentele technieken voor stabiliteitsconstanten.

Wanneer men de keuze heeft tussen een techniek waarbij men individuele deeltjes meet (potentiometrie, polarografie,...) of een techniek die gebaseerd is op de som van verschillende deeltjes (zoals colligatieve eigenschappen, geleidbaarheid,...) is de eerste, door zijn eenvoudiger interpreteerbaarheid, te verkiezen. Alhoewel spectrofotometrische experimenten soms moeilijk interpreteerbaar zijn, omdat de absorptie van de oplossing afhangt van de concentratie en de molaire extinctiecoëfficiënt van elk deeltje, zijn ze bij de vorming van één enkel complex, bij uitzonderlijk hoge pH of in agressieve solventen vaak de enige optie. In de literatuur blijken dan ook meer dan 90 % van de constanten ofwel elektrochemisch ofwel spectrofotometrisch bepaald te zijn. Tegenwoordig kennen vooral NMR en calorimetrie een steeds groter succes²⁶.

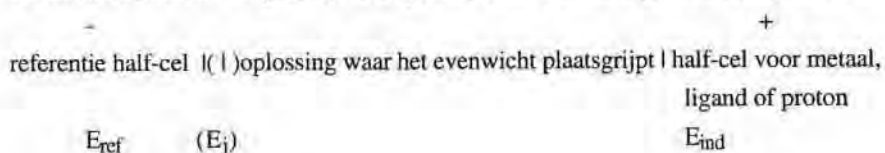
Daar Ag(I) een d^{10} -elektronenconfiguratie heeft, absorberen Ag(I) en Ag(I)-complexen bijna niet in het UV-VIS-gebied²⁹ en zijn dus ongeschikt voor spectrofotometrie. In het UV-gebied (190-220 nm) van waterige oplossingen van Ag(I) zijn enkele zeer zwakke banden waargenomen waarschijnlijk afkomstig van de verboden overgang ($4d^{9/5s}$) $^1D \leftarrow (4d^{10})$ 1S onder invloed van het ligandeffect van de primaire hydratatieschil³⁰. Polarografische technieken zijn evenmin mogelijk omdat zilver edeler is dan de meeste reductiereacties van kwik zodat Ag(I) het Hg van een druppelende kwikelektrode kan oxideren: $E_0 \text{ Ag}^+/\text{Ag} = 799.6 \text{ mV}$ $E_0 \text{ Hg}_2^{2+}/\text{Hg} = 797.3 \text{ mV}$

$$E_0 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} = 268.1 \text{ mV}$$

Naast de grotere betrouwbaarheid van de constanten in vergelijking met de andere technieken, volgens Rossotti³¹, zijn potentiometrische metingen bovendien relatief eenvoudig en goedkoop uit te voeren.

1.3.3 Potentiometrie in de evenwichtsanalyse^{20,25}

De elektrochemische cel gebruikt in de potentiometrie wordt algemeen voorgesteld als:



Het elektrodekoppel - een indicatorelektrode en een referentie-elektrode (eventueel met een zoutbrug) - reageert op de activiteit van één van de vrije deeltjes (A) volgens de algemene Nemst-vergelijking:

$$E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j = E_0' + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln a_A + E_j \quad (1.9)$$

waarbij E_j de diffusiepotentiaal van het koppel voorstelt, F is de Faraday-constante (= 96487 C mol⁻¹), n is het aantal mol uitgewisselde elektronen en R en T hebben hun gewone betekenis. De term E_0' bevat de constante halfcelpotentialiaal van de referentie-elektrode, de standaardpotentialiaal van de indicatorelektrode (E_0) en de asymmetriepotentiaal. Wanneer de activiteitscoëfficiënten constant gehouden worden door gebruik te maken van een overmaat aan indifferent elektrolyt kan de Nernst-vergelijking herschreven worden als:

$$E = E_0' + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln [A] + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \gamma_A + E_j = E_0'' + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln [A] + E_j \quad (1.10)$$

met
$$E_0'' = E_0' + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \gamma_A \quad (1.11)$$

zodat men na kalibratie en rekening houdend met de diffusiepotentiaal via EMF-metingen rechtstreeks de vrije concentratie aan deeltje A kan bepalen. Voor een beschrijving van de gebruikte elektroden en de kalibratie ervan verwijzen we naar hoofdstuk 4.

1.4 Historiek en ontwikkelingen in de potentiometrie tijdens het laatste decennium

De metingen van stabiliteitsconstanten van monodendaat liganden zijn eigenlijk begonnen in 1941 met het doctoraatswerk van J. Bjerrum³² en I. Leden³³. Sindsdien heeft dit type onderzoek mede dankzij het fundamentele werk van twee verschillende scholen - de Scandinavische School met onderzoekers zoals L.G. Sillén en G. Biedermann en de Zwitserse School met G. Schwarzenbach en G. Anderegg - een geweldige vlucht genomen³⁴. Beide scholen hebben zich in de problematiek van potentiometrie en stabiliteitsconstanten verdiept. Bij de Scandinavische School lag het accent op anorganische liganden terwijl de Zwitserse zich meer specialiseerde in organische liganden. Het fundamentele verschil tussen beide scholen is de hoeveelheid indifferent elektrolyt dat wordt toegevoegd aan de te bestuderen oplossing. De Zwitserse school verwijt de Scandinavische school van bijna smelten te gebruiken (3 M NaClO₄) terwijl omgekeerd de andere verwijt de activiteitscoëfficiënten niet constant genoeg te houden (0.1 M NaNO₃)³⁵. Vanuit historisch perspectief gezien is het Sillén geweest die in

samenwerking met Ingri en Dyrssen het eerste 'all-round' computerprogramma schreef dat in staat was stabiliteitsconstanten te bepalen uit evenwichtsmetingen: de LETAGROP reeks³⁶⁻³⁷.

Baanbrekend thermodynamisch werk werd ook in de Italiaanse School uitgevoerd o.l.v. Paoletti, Barbucci en Ciampolini³⁸. De oorsprong van de succesvolle analyseprogramma's LEAST en MINQUAD van Sabatini en Vacca³⁹ moet ook gezocht worden in deze school alhoewel deze laatste op het formalisme van LETAGROP en SCOGS⁴⁰⁻⁴¹ konden bouwen.

Dankzij de ontwikkeling van exact algebraïsche vergelijkingen en alternatieve hulpfuncties voor het berekenen van stabiliteitsconstanten tijdens de jaren '50 waren de benaderingen van de Bjerrum-methode niet meer nodig. Deze wiskundige ontwikkeling, samen met de relatief goedkope instrumentele vereisten om potentiometrische experimenten uit te voeren, veroorzaakte een 'boom' in dit onderzoeksdomein⁶. Bovendien werden tijdens de jaren '60 en '70 nieuwe ion-selectieve elektroden ontwikkeld zodat men nieuwe evenwichten kon bestuderen⁴². De proliferatie van publicaties op dit terrein veroorzaakte een verval in prestige van dit onderzoeksdomein omdat het bepalen van stabiliteitsconstanten als routinewerk werd aanzien. Dit slechte imago werd verder verergerd door het verschijnen van een groot aantal zwakke publicaties uit ontwikkelingslanden en uit het oostblok, en het meten van gemengde stabiliteitsconstanten⁶ en dit niettegenstaande Rossotti²⁰ een hele reeks voorstellen publiceerde waaraan een onderzoeker zich nauwgezet moet houden om goed experimenteel werk te verrichten. Martell⁶ heeft berekend dat het meten van gemengde stabiliteitsconstanten, gegeven de duizenden liganden die beschikbaar zijn, bijna eeuwig kon doorgaan zonder enige vooruitgang in de complexchemie. Er was dus een duidelijke nood aan een kritische compilatie van de gekende constanten. Bovendien moest er internationaal overeengekomen worden welke elementaire experimentele vereisten nodig zijn om accurate constanten te bepalen. Midden jaren '70 kwam het 'Nickel-Glycine-Projekt'⁴³ tot stand. De vormingsconstanten van de complexen van het glycinaat met Ni(II) werd potentiometrisch bestudeerd door zeven verschillende universitaire laboratoria. De bedoeling was de betrouwbaarheid van de constanten te evalueren aan de hand van de eigen gebruikte experimentele omstandigheden en rekentechnieken. De algemene experimentele voorwaarden (ionensterkte, temperatuur...) werden door de verschillende laboratoria overeengekomen, zodat het uiteindelijke objectief het onderzoek werd naar de variabelen die de bepaling van stabiliteitsconstanten verder konden beïnvloeden. Een IUPAC-commissie kon aan de hand van de bekomen resultaten een lijst opstellen van de beste experimentele voorwaarden en rekenprocedures⁴⁴⁻⁴⁵. Bovendien is men in staat om met de bekomen gegevens realistische schattingen van de fouten op de constanten te maken⁴⁶⁻⁴⁸.

Vermeldenswaardig hierbij is dat de IUPAC-commissie bij het opstellen van compilatietabellen van stabiliteitsconstanten voorstelt de constanten in een viertal categorieën⁴⁹⁻⁵⁰ in te delen naargelang de overeenkomst tussen de willekeurige publicaties over eenzelfde stabiliteitsconstante en de indicaties aanwezig in de respectievelijke publicaties voor het volgen van adequaat experimentele en rekenkundige procedures. Wanneer aan alle voorzorgsmaatregelen voldaan werd en het verschil tussen de constanten kleiner is dan 0.05 log-eenheden⁴⁹ dan valt de bepaalde constante in de eerste categorie R ('recommended'). De andere categorieën zijn respectievelijk T ('tentative'), D ('doubtful') en R_j ('rejected'). Een dergelijke analyse is natuurlijk alleen mogelijk wanneer voldoende gegevens gepubliceerd zijn.

De jaren '80 en '90 worden vooral gekenmerkt door de ontwikkeling van de PC en de mogelijkheid tot automatische sturing van titraties en automatische staalname van de potentiometrische gegevens⁵¹⁻⁵². Bij het opstarten van dit onderzoek waren dergelijke systemen eerder 'home-made' maar tegenwoordig zijn ze verkrijgbaar bij verschillende belangrijke elektrodeproducenten (ORION, RADIOMETER, INGOLD,...).

Met de uitgebreide computerinfrastructuren die de meeste onderzoekscentra tegenwoordig bezitten, bestaat de mogelijkheid tot het bouwen van grote thermodynamische gegevensbanken en simulatieprogramma's, zodat ongeveer 100 jaar na de eerste metingen van stabiliteitsconstanten belangrijke geologische, biologische en ecologische problemen eindelijk thermodynamisch behandeld (of benaderd) kunnen worden^{5,53-54}. Er is bovendien een evolutie in de programma's voor de analyse van potentiometrische gegevens waarneembaar. Naast de gewone (gewogen of niet-gewogen) kleinste-kwadraten fit voor een gegeven model dat de meeste analyseprogramma's^{39,55} vroeger gaven, gaat er nu meer belangstelling uit naar een statistisch verantwoorde foutenanalyse en is men op zoek naar objectievere model-selectie-criteria⁵⁶⁻⁵⁸. Hierop zal in een later hoofdstuk ingegaan worden.

Hieronder wordt een kort overzicht gegeven van de belangrijkste naslagwerken over de bepaling van de stabiliteitsconstanten en van de belangrijkste overzichtstabellen van stabiliteitsconstanten die uitermate nuttig zijn als basis bij het plannen van experimenten voor de bepaling van stabiliteitsconstanten.

Een lijst van de belangrijkste compilatiewerken van stabiliteitsconstanten:

L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion complexes*, Special publication, No. 17, The Chemical Society, London, (1964)

D.D. Perin, *Dissociation constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, IUPAC Chemical Data Series, No 12, Pergamon Press, Oxford, (1965)

L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion complexes*, Special publication No. 25, The Chemical Society, London, (1971)

D.D. Perrin, *Dissociation constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, IUPAC Chemical Data Series, No 19, Pergamon Press, Oxford, (1972)

E.P. Sergeant, B. Dempsey, *Ionisation constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, IUPAC Chemical Data Series, No 23, Pergamon Press, Oxford, (1979)

D.D. Perrin, *Stability Constants of Metal-ion complexes*, Part B, *Organic Ligands*, IUPAC Chemical Data Series, No 22, Pergamon Press, Oxford, (1979)

E. Högfëldt, *Stability Constants of Metal-ion complexes*, Part A, *Inorganic Ligands*, IUPAC Chemical Data Series, No 21, Pergamon Press, Oxford, (1982)

A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Volume 1: *Amino Acids* (1974), Volume 2: *Amines* (1975), Volume 3: *Other Organic Ligands* (1977), Volume 4: *Inorganic Complexes* (1976), Volume 5: *First Supplement* (1982), Volume 6: *Second Supplement* (1989), Plenum Press, New York

Een volledigë overzicht van compilatiewerken over stabiliteitsconstanten uitgegeven door IUPAC en andere organisaties vindt men in:

J.R. Duffield, F. Marsicano, *Polyhedron*, **10**, 1143, (1991)

De experimentele bepaling en berekening van stabiliteitsconstanten wordt uitvoërig in de volgende werken besproken:

F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, (1961)

H.L. Schläfer, *Komplexbildung in Lösung*, Springer-Verlag, Berlin, (1961)

H.B. Jonassen, A. Weissberger, *Technique of Inorganic Chemistry*: Volume 1:
Hoofdstuk 1: S. Fronæus: *Determination of Formation Constants of Complexes*, John Wiley & sons, New York, (1963)

P.W. Linder, R.G. Torrington, D.R. Williams, *Analysis using Glass Electrodes*, Open University Press, Milton Keynes, (1984)

D.J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, New York, (1985)

A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH publishers, Weinheim, (1988)

M. Meloun, J. Havel, E Högfëldt, *Computation Of Solution Equilibria: A guide to Methods in Potentiometry, Extraction and Spectrometry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1988)

M.T. Beck, I. Nagypal, *Chemistry of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1990)

1.5 Coördinatie-eigenschappen van zilver

Een karakteristiek coördinatiegetal (= maximaal aantal liganden rechtstreeks gebonden met het metaalion) voor Ag(I) is er niet. De meest voorkomende coördinatiegetallen (N) zijn 2, 3, 4 maar er bestaan voorbeelden in de vaste en in de gasfase met $N = 5$ en $N = 6$. Bij de meeste zilvercomplexen treden stikstof, S, Se, P, As, O, C en de halogeniden op als elektrondonor¹⁵. Het coördinatiegetal blijkt sterk af te hangen van het atoom dat als elektrondonor optreedt. Voor liganden die met Ag(I) via een stikstofatoom in waterige oplossing binden, wordt er een duidelijke stabilisatie waargenomen bij $N = 2$. Er worden lineaire complexen gevormd met het structuur L-Ag-L. Wanneer men echter in zuiver ammoniak-midden werkt kan men complexen van het type $\text{Ag}(\text{NH}_3)_4\text{ClO}_4$ ⁵⁹ en $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_3$ ⁶⁰⁻⁶¹ isoleren.

Als de liganden organische arsinen of fosfinen zijn vindt men $N = 3$, terwijl bij de sulfiden en seleniden complexen gevormd worden met $N = 4$ ⁵⁹⁻⁶⁶.

De stabielste bindingen worden met stikstof en fosfor gevormd. Met zuurstof worden relatief zwakke complexen gevormd. Er zijn geen vaste Ag(I)-verbindingen geïsoleerd die hydraatwater bezitten¹⁵.

Volgens Ahrlund kunnen de verschillende coördinatiegetallen verklaard worden door aan te nemen dat er naast de gewone σ -bindingen ook π -bindingen gevormd worden door de overlapping van een gevuld 4d orbitaal van Ag(I) met een leeg d-orbitaal van bepaalde liganden^{62,69}. Ag(I) zou dus in de eerste plaats als acceptor en op de tweede plaats als donor kunnen optreden terwijl dat net omgekeerd is voor het ligand. De grootte van deze d_{π} -interactie zou bepalen welk coördinatiegetal ontstaat. Op basis van de typische vormingscurven $\bar{n}$ (zie §5.2) rangschikt Ahrlund de liganden in drie klassen:

Type 1: liganden die weinig of geen d_{π} -interactie met Ag(I) vertonen: aminen en halogeniden. De vormingscurven tonen een inflectie of een stop bij $\bar{n} = 2$.

Type 2: liganden die een medium d_{π} -interactie met Ag(I) vertonen: S en Se met $\bar{n} = 4$.

Type 3: liganden die een sterke d_{π} -interactie met Ag(I) vertonen: de vormingscurven vertonen inflecties bij $\bar{n} = 1$ en 3. Dit zou voorkomen bij liganden die een P of een As-atoom bevatten.

Het lineaire AgL_2 -type is dus een karakteristiek grensgeval voor liganden die een N-atoom met een vrij elektronenpaar bevat. Multidendaat liganden, die enkel dergelijke coördinerende stikstofatomen bevatten zouden dit structuurtype kunnen bereiken door polynucleaire complexvorming⁷⁰. De stabiliteit van AgL_2 -complexen in afwezigheid van deze d_{π} -interactie wordt door Orgel⁶⁷⁻⁶⁸ verklaard door een ds-hybridisatie van de beschikbare atoomorbitalen van Ag(I) in plaats van de verwachte sp-hybridisatie. Orgel merkte op dat de s-p-energieverschillen van de d^{10} -ionen Cu(I), Zn (II), Ag(I), Cd(II), Au(I), Hg(II), Tl(III) niet zo groot zijn, terwijl er toch andere coördinatiegetallen dan 2 bestaan. Verder blijkt er een correlatie te bestaan tussen de energie van de laagste d^9s^1

toestand en de stabiliteit van de lineaire complexen, eerder dan met andere $(n-1)d^9np^1$ of d^{10} -toestanden. De tendens om lineaire moleculen te vormen is: $\text{Au(I)} > \text{Cu(I)} > \text{Ag(I)} > \text{Hg(II)}$, terwijl het energieverval tussen $(n-1)d^9ns^1$ en d^{10} net omgekeerd is.

Volgens de 'Hard-Soft-Acid-Base' of HSAB-theorie van Pearson⁷¹⁻⁷² behoort Ag(I) tot het 'zachte' zuur type of als we de Ahlrand, Chatt⁶⁹ en Schwarzenbach⁷³ indeling volgen tot een klasse b-ion. Dit wil zeggen dat Ag(I) een acceptoratom is met een grote straal en een kleine lading, een losse elektronschilstructuur heeft en makkelijk exciteerbare buitenste elektronen bezit. Deze zachte zuren binden vooral met zachte basen die donor atomen bevatten met eveneens een losse elektronschilstructuur, die gemakkelijk gepolariseerd en geoxideerd worden en een lage elektronegativiteit hebben. Voor een klassifikatie van de harde en zachte zuren en basen verwijzen we naar referentie 72. De sterkste bindingen worden gevormd bij een zacht-zacht of een hard-hard-interactie. Hard-zacht en zacht-hard-interacties resulteren vooral in relatief zwakke complexen. De aminen worden ingedeeld onder de harde basen zodat relatief zwakke Ag-N-complexen verwacht worden.

1.6 Factoren die de stabiliteit van een complex bepalen

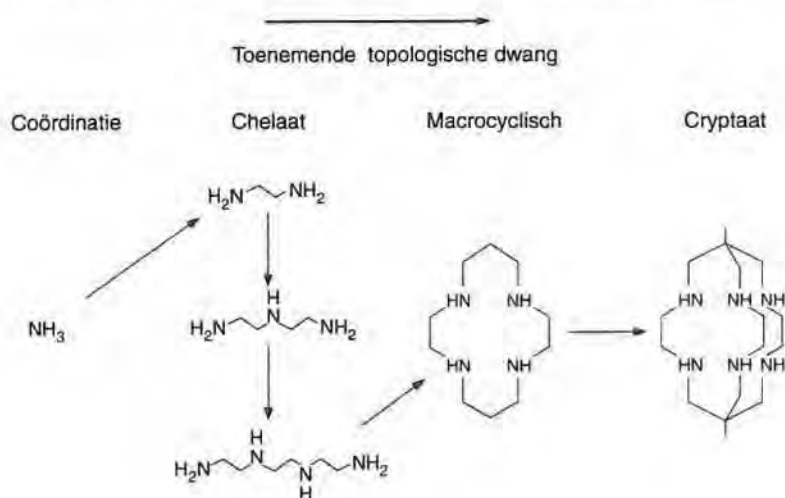
Zoals hierboven reeds vermeld, is de keuze van het elektronendonatoratom volgens de HSAB-theorie bepalend voor de stabiliteit van het gevormde complex.

Thermodynamisch wordt de stabiliteit van een complex beschreven door de ΔG_c van de complexatiereactie (vgl. 1.2). Deze is de som van een enthalpiebijdrage die de vorming en breking van bindingen beschrijft en een entropieterm welk het verschil in ordening van de reactieproducten en reagentia omschrijft:

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T \Delta S_c \quad (1.12)$$

Als men zich beperkt tot een neutraal verzadigd stikstofatom met een vrij elektronenpaar, dan complexeert Ag(I) met een stikstofatom volgens een Soft-Hard-interactie. Volgens de HSAB-theorie zal de ΔS_c -bijdrage niet het belangrijkste effect zijn bij de vorming van een enkelvoudige Ag-N-binding. Op basis van thermodynamische studies^{74, 99-100} blijkt dat de entropieverandering maximaal 20 % van de reactie omschrijft, zodat door ΔG_c -metingen of potentiometrie in eerste benadering al een vrij goede omschrijving van de reactie bekomen wordt. Omdat in deze studie steeds hetzelfde metaalion gebruikt wordt en enkel het ligand verandert en bovendien de fysico-chemische omstandigheden zoals temperatuur, druk, ionensterkte tijdens complexering constant worden gehouden, worden de verhoudingen van de stabiliteitsconstanten onderling bepaald door fenomenen die afhankelijk zijn van de moleculaire organisatie van het ligand en het aantal donoratomen

op het ligand. Er zijn vier structurele factoren die vooral deze moleculaire organisatie bepalen: grootte, geometrie, topologie ('connectedness') en rigiditeit van het ligand⁷⁵. Figuur 1.1 toont de verschillende effecten die mogelijk worden als gevolg van een stijgende topologische 'constraint' en daarmee verbonden aantal donoratomen.

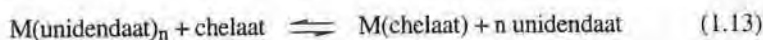


Figuur 1.1: mogelijke effecten op basis van de topologie en het aantal donoratomen van het ligand.

Indien men zich beperkt tot het gebruik van verzadigde (zonder dubbele bindingen of aromatische structuren) open (zonder ringsluitingen) ligandstructuren met maximaal twee stikstofatomen, beïnvloeden de volgende fenomenen in waterige oplossing de grootte orde van de complexerings- en zuurconstanten⁷⁶: sterische hindering, sterische spanning, inductief- en veldeffekten, statistische effecten, solvatatie-effecten, waterstofbrugvorming (al dan niet intern), het chelaateffect.

Van alle effecten is het chelaateffect waarschijnlijk het meest intrigerende.

Het thermodynamische chelaateffect voor een n -dentaat chelaterend ligand refereert naar de reactie waar het chelaterend ligand n unidentaat analogen vervangt⁷⁷:



De essentie van dit effect is dat polydentaten d.w.z. liganden met 2 of meer donoratomen, zich ruimtelijk zo kunnen schikken dat ze met het metaalion een stabiele 5 of 6-ring vormen, die stabiel is dan het analoge complex met de overeenkomstige monodentaat liganden⁷⁸ vb ⁷⁹:



$$\Delta G^\circ = -5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = +0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T\Delta S^\circ = +5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rond het chelaateffect is lange tijd een controverse geweest. Volgens Schwarzenbach is dit effect vooral entropisch gedragen⁷⁸. Wanneer één donoratoom van een bidendaat gecomplexeerd is, verkeert het tweede donoratoom in een positie waarvan de waarschijnlijkheid tot complexering veel groter is dan voor elk ander ligand nog in oplossing. De bewegingsvrijheid van het tweede donoratoom na coördinatie van het eerste is tot een bepaald volume beperkt. Adamson⁸⁰ heeft vastgesteld dat het chelaateffect blijkbaar verdwijnt wanneer de constanten in een molfractieschaal berekend worden. Hancock en Martell⁸¹ en Munro⁸² hebben de twee visies verzoend. In de benadering van Schwarzenbach wordt impliciet de translatie-entropie van het tweede unidendaat ligand bijna gelijkgesteld aan 0 door het in een beperkt volume te laten bewegen. Bij de Adamson-aanpak wordt de translatie-entropie gelijkgesteld aan 0 doordat de reagentia de volledige ruimte vullen wanneer de constanten in een molfractie-schaal uitgedrukt worden. De Adamson-interpretatie zou eenvoudiger zijn daar er geen veronderstellingen nodig zijn rond de geometrie van het ligand of de lengte van de brug die de twee donoratomen verbindt. Deze inzichten leiden tot de volgende vergelijking voor het chelaateffect:

$$\log K_1 (\text{polydendaat}) = \alpha n \log B_n (\text{unidendaat}) + (n-1) \log 55.5 \quad (1.14)$$

K_1 is de stabiliteitsconstante van een n -dendaat polydendaat ligand, $\log B_n$ de stabiliteitsconstante van een unidendaat ligand, α de correctie voor het verschil in basiciteit tussen het chelaterend ligand en de unidendaat analogen, en 55.5 is de molariteit van water. De term $\log 55.5$ vertegenwoordigt in feite de stijging in stabiliteit van het chelaatsysteem als gevolg van de stijging van de translatie-entropie van het systeem door de verdringing van gecoördineerde H_2O -moleculen van het initieel gehydrateerde metaalion^{83,101}. Indien het unidendaat NH_3 is en het chelaterend ligand ethyleendiamine, is $\alpha = 1.152$.

Eens deze relatie gekend was, konden Hancock en Martell⁸¹ aantonen dat de enthalpieveranderingen bij de vorming van chelaatstructuren wel degelijk een belangrijke rol spelen. De invoering van constanten zoals α toont eveneens de moeilijkheid van de interpretatie van het chelaateffect aan. Het is immers onmogelijk om exacte vergelijkingen te maken daar ammoniak of methylamine niet exact het equivalent zijn van de helft van een ethyleendiamine-ligand⁷⁹. Samenvattend kunnen we stellen dat zowel de entropie als de enthalpie hun rol in het effect hebben.

Tenslotte willen we hier nog opmerken dat in waterige oplossing de complexering eigenlijk een competitieve reactie is met de solvatatie van het metaalion, het ligand en de gevormde complexen. Bij de vorming van een enkelvoudige Ag-N-binding geldt:



zodat de sterkte van de aqua-complexen eveneens een rol speelt bij de vorming van stabiele complexen. De stabiliteitsconstanten van een gegeven complex geven aldus de relatieve sterkte van de metaalion-ligand-interactie weer tegenover de metaalion-solvent- en ligand-solvent-interactie.

Het is interessant hier te vermelden dat er lange tijd onzekerheid is geweest rond het hydratatiegetal van Ag(I). De primaire hydratatie van het zilverion werd door dampspanningsmetingen⁸⁴, polariseerbaarheidsmetingen⁸⁵ en ¹H-NMR⁸⁶ vrij laag geschat met hydratatiegetallen soms zelfs lager dan 2. Steunend op X-straaldiffractiemetingen dacht Ohtaki⁸⁷ in 1981 nog dat Ag(I) slechts aan 2 watermoleculen gebonden is in de lineaire vorm naar analogie met de zilverdiaminecomplexen. Op deze visie is vrij veel kritiek gekomen. Oorspronkelijk via ESR-metingen^{88,89}, later bevestigd door UV³⁰ en tenslotte door neutronendiffractie-experimenten^{90,91} en EXAFS⁹², werd het hydratatiegetal van Ag(I) definitief gelijkgesteld aan 4. Het Ag(I)-ion zou in de primaire hydratatieschil tetraëdrisch omgeven zijn door 4 H₂O moleculen⁹³.

1.7 Relaties tussen thermodynamische functies en de structuur van het ligand en het metaalion

Het ontdekken van correlaties tussen de stabiliteitsconstanten van complexen van een metaalion met zijn liganden was een van de eerste doelen van de complexchemie. Er zijn verschillende pogingen geweest om op basis van empirische en semi-empirische relaties stabiliteitsconstanten te bepalen aan de hand van de aard van het metaalion en de structuur van het ligand⁶. Alhoewel de meeste vergelijkingen opgaan voor de eenvoudige structuren of voor een beperkt aantal structuren of metaalionen, lopen ze mank wanneer de structuur van het ligand aanzienlijk gewijzigd wordt of inerte groepen op het ligand ingeplant worden, die secundaire sterische en/of elektronische effecten veroorzaken. Bovendien geven ze vaak enkel informatie omtrent een betrekkelijk eenvoudig complex meestal ML. Er bestaan helemaal geen relaties die iets zinnigs voorspellen over polynucleaire of ligandhydroxycomplexvorming.

Het meest bekende voorbeeld is de Hammett-vergelijking welke een correlatie probeert te leggen via LFER's (lineaire vrije-energie-relaties) tussen de zuurconstanten van een reeks structureel vergelijkbare organische zuren.

In de anorganische scheikunde hebben relaties zoals de Taft-Pavelich-vergelijking¹⁰³ enig succes geboekt¹⁰² alhoewel de toepassingen beperkt zijn tot relatief eenvoudige structuren meestal ML.

$$\log K = \log K^0 + \rho^* \sigma^* + \partial E_s \quad (1.15)$$

De bedoeling van deze vergelijking is een onderscheid te maken tussen de polaire (inductieve) en sterische effecten van de reactie. $\log K$ is de vormingsconstante (of reactieconstante) voor de Lewis-base met een gegeven substituent en $\log K^0$ is de constante van de methylsubstituent. σ^* is de Taft-inductief-effect-parameter en ρ^* is een constante analoog met de Hammett-parameter ρ en beschrijft de gevoeligheid voor inductieve effecten. E_s geeft de maat waarmee de substituent sterische hindering kan veroorzaken, terwijl ∂ de gevoeligheid van het Lewis-zuur voor sterische hindering weergeeft.

Als voorbeeld vermelden we dat Schaubroeck en Goeminne⁹⁴ duidelijke lineaire relaties vonden bij het uitzetten van ΔH_n van complexen van het type ML, ML₂, ML' of ML'₂ waarbij L het ligand en L' een geprotoneerd of verder gesubstitueerd ligand voorstelt van de complexering van Ag(I) met zwavel-bevattende pyridines tegenover de Taft-inductief-effect-parameter σ^* .

Een ander vrij spectaculair voorbeeld van een LFER, wordt door Hancock en Finkelstein⁹⁵⁻⁹⁶ gegeven. Zij waren in staat om de experimenteel moeilijk toegankelijke E_0 -waarde te schatten voor het Au/Au⁺(aq)-systeem uit een reeks lineaire relaties tussen ΔG° van de complexvorming van metaalionen die een d¹⁰-elektronenconfiguratie bezitten met een reeks harde en zachte liganden en met de standaard reductiepotentiaal van de metaalionen.

Voor een vrij volledige overzicht van experimentele LFER's zoals de Irving-Rossotti-relatie (verband tussen ML en M'L voor een gegeven ligand en een tweewaardig kation) of de Martell-Hancock-vergelijking (vgl. 1.14) en de succesvolle toepassingen ervan verwijzen we naar referenties 6, 26 en 97.

1.8 Referenties

1. G. Bodländer, W. Eberlein, Ber., 36, 3945, (1903)
2. H. Euler, Ber., 36, 2878, (1903)
3. D.A. House in G. Wilkinson, R.D. Gilliard, J.A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry, Volume 2, Ligands*, Chapter 13.1, p 23 - 72, Pergamon Press, Oxford, (1989)
4. H. Creyf, *Studie van de Cd(II) complexen met mono- en diaminen*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1977)
5. J.B. Butler, Marine Chem., 38, 251, (1992)
6. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH publishers, Weinheim, (1988)
7. X.C. Wang, C. Lee, Geochim. & Cosmochim. Acta, 54, 2759, (1990)
8. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie: Monoamine: E I 316, E II 546, E III 83
9. C. Tricard, J.M. Cazabeil, M.H. Salagoity, Analusis, 19, M53, (1991)
10. S.C. Apte, M.J. Gardner, J.E. Ravenscroft, J.A. Turell, Anal.Chim. Acta, 235, 287, (1990)
11. A. Wojciechowska, L. Bolewski, L. Lomozik, Monat.Chem., 122, 131, (1991)
12. S. Boudin, G. Wipff, J.Mol.Struct. (Theochem.), 228, 61, (1991)
13. P.M. James, E.J. Thompson, A.B. Ellis, Chem.Mater., 3, 1087, (1991)
14. J.P. Scovill, J.L. Filippen-Anderson, R. Gillardi, R.E. Miller, W.K. Milhous, Chem.Abstr., 105, 336, 102597d, (1986)
15. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Chapter 28: 'Silver', Pergamon Press, Oxford, (1973)
16. Abstracts on the Second International Conference on Gold and Silver in Medicine, J.Inorg.Biochem., 289-298, (1991)
17. K. Hosokawa, Y. Tsuru, K. Tanimura, M. Matsunaga, Chem.Abstr., 103, 554, 168713d, (1985)
18. S. Hamada, Y. Kudo, S. Ichikawa, Colloid.Polym.Sci., 269, 187, (1991)
19. M.I. Truchin, VI International Konferenz über Korpuskularphotographie, Florenz, p 132, (1966)
20. H.S. Rossotti, Talanta, 21, 809, (1974)
21. L.G. Sillén in A.E. Martell, *Coordination Chemistry*, Volume 1, ACS Monograph, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1971)
22. H. Grossman, Z.Anorg.Chem., 43, 356, (1905)
23. G. Biedermann, L.G. Sillén, Ark.Kemi, 5, 425, (1953)
24. G. Anderegg, Pure & Appl.Chem., 54, 2693, (1982)
25. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, (1961)

26. M.T. Beck, I. Nagypal, *Chemistry of Complex Equilibria*, Elis Horwood Ltd., Chichester, (1990)
27. M.T. Beck in E. Wänninen, *Essays on Analytical Chemistry*, Williams Clowes & sons, London, (1977)
28. R.F. Jameson, *Nato Adv.Study Inst.Ser. C*, **55**, 145, (1980)
29. G. Thiers, *Studie van de Ag(I) complexen van enkele aminocarbonzuren en aminosulfonzuren*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1969)
30. J. Texter, J.J. Hastreiter, J.L. Hall, *J.Phys.Chem.*, **87**, 4690, (1983)
31. H. Rossotti, *The Study Of Ionic Equilibria, An Introduction*, Longman, London, (1978)
32. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous solution*, doctoraatsthesis, Copenhagen, (1941), Herdruk: P. Haase & sons, Copenhagen, (1957)
33. I. Leden, *Z.Phys.Chem.*, **A188**, 160, (1941)
34. L.G. Sillén in W. Schneider, G. Anderegg, *Experimentia Supplementum IX: essays in Coordination Chemistry*, Birkhauser Verlag, Basel, (1964)
35. T.A. Kaden, private communication
36. D. Dyrssen, N. Ingri, L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, **15**, 694, (1961)
37. N. Ingri, L.G. Sillén, *Ark.Kemi*, **23**, 97, (1964)
38. P. Paoletti, L. Fabrizzi, *Inorg.Chim.Acta Rev.*, **7**, 43, (1973)
39. A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **21**, 54, (1974)
40. I.G. Sayce, *Talanta*, **15**, 1397, (1968)
41. I.G. Sayce, *Talanta*, **18**, 653, (1971)
42. H. Freiser, *Ion-selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Volume 1 en 2, Plenum Press, New York, (1978)
43. E. Bottari, A. Braibanti, L. Ciavatta, A.M. Corrie, P.G. Daniele, F. Dallavalle, M. Grimaldi, A. Mastroianni, G. Mori, G. Ostacoli, P. Paoletti, E. Rizzarelli, S. Sammartano, C. Severini, A. Vacca, D.R. Williams, *Anal.Chim. (Rome)*, **68**, 813-885, (1978)
44. G.H. Nancolas, M.B. Tomson, *Pure & Appl.Chem.*, **54**, 2675, (1982)
45. A. Braibanti, G. Ostacoli, *Pure & Appl.Chem.*, **59**, 1721, (1987)
46. A. Braibanti, F. Dallavalle, G. Mori, M. Pasquali, *Gazzetta Chim.Ital.*, **113**, 407, (1983)
47. A. Braibanti, F. Dallavalle, G. Mori, B. Veroni, *Talanta*, **29**, 725, (1982)
48. P.M. May, K. Murray, *Talanta*, **35**, 933, (1988)
49. IUPAC, *Coord.Chem.Rev.*, **17**, 358, (1975)
50. I. Sóvágó, T. Kiss, A. Gergely, *Pure & Appl.Chem.*, **65**, 1029, (1993)
51. A. Avdeef, J.J. Bucher, *Anal.Chem.*, **50**, 2137, (1978)
52. L. Pehrsson, F. Ingman, *Talanta*, **24**, 79, (1977)
53. P.M. May, K. Murray, *Talanta*, **38**, 1409, (1991)
54. P.M. May, K. Murray, *Talanta*, **38**, 1419, (1991)
55. G. Arena, C. Rizzarelli, *Talanta*, **16**, 1, (1979)

56. P. Gans, A. Sabatini, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1195, (1985)
57. P.M. May, K. Murray, *Talanta*, **35**, 825, (1988)
58. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Anal.Chim.Acta*, **282**, 471, (1993)
59. P. Gans, J.B. Gill, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 779, (1976)
60. H. Jacobs, U. Zachwieja, *Acta Crystallogr.*, **A46**, C301, (1990)
61. U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **571**, 37, (1989)
62. S. Ahrland, J. Chatt, *J.Chem.Soc.*, 264, (1958)
63. S. Ahrland, J. Chatt, *J.Chem.Soc.*, 276, (1958)
64. S. Ahrland, N. Björk, *Coord.Chem.Rev.*, **16**, 115, (1975)
65. S. Ahrland, T. Berg, *Acta Chem.Scand.*, **A31**, 775, (1977)
66. S. Ahrland, E. Avsar, *J.Organometal.Chem.*, **181**, 17, (1979)
67. L.E. Orgel, *J.Chem.Soc.*, 4186, (1958)
68. L.E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen & Co, London, (1960)
69. S. Ahrland, J. Chatt, *Quart.Rev.*, 265, (1958)
70. R. Keim, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Teil B 6, Springer Verlag, Berlin, (1975)
71. R.G. Pearson, *Science*, **151**, 172, (1966)
72. R.G. Pearson, *Coord.Chem.Rev.*, **100**, 403, (1990)
73. G. Schwarzenbach, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.*, **3**, 257, (1961)
74. L.D. Hansen, D.J. Temer, *Inorg.Chem.*, **10**, 439, (1970)
75. D.H. Busch, *Chem.Rev.*, **93**, 847, (1993)
76. J. Clark, D.D. Perin, *Quart.Rev.*, **18**, 295, (1964)
77. R.D. Hancock, *J.Chem.Educ.*, **69**, 615, (1992)
78. G. Schwarzenbach, *Pure & Appl.Chem.*, **24**, 307, (1970)
79. J. Burgess, *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1988)
80. A.W. Adamson, *J.Am.Chem.Soc.*, **76**, 1578, (1954)
81. R.D. Hancock, A.E. Martell, *Chem.Rev.*, **89**, 1875, (1989)
82. D. Munro, *Chem.Brit.*, 100, (1977)
83. A.E. Martell, in W. Schneider, G. Anderegg, *Experimentia Supplementum IX: essays in Coordination Chemistry*, Birkhauser Verlag, Basel, (1964)
84. A.N. Campbell, J.B. Fishman, *Can.J.Chem.*, **34**, 151, (1956)
85. G. Journet, J. Vadon, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 593, (1955)
86. J.W. Akitt, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 175, (1974)
87. H. Ohtaki in I. Bertini, L. Lunazzi, A. Dei, *Advances In Solution Chemistry*, Plenum Press, New York, p 67, (1981)
88. M.C.R. Symons, *J.Chem.Phys.*, **69**, 3443, (1978)
89. L. Kevan, *J.Chem.Phys.*, **69**, 3444, (1978)

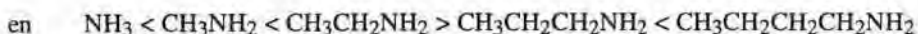
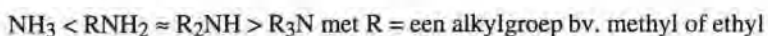
90. M. Sandström, G.W. Neilson, J.Phys.C.: Solid State Phys., 18, L1115, (1985)
91. G.W. Neilson, J.E. Enderby, Adv.Inorg.Chem., 34, 195, (1989)
92. T. Yamaguchi, G. Johansson, B. Holmberg, M. Maeda, H. Ohtaki, Acta Chem.Scand., A38, 437, (1984)
93. H. Ohtaki, T. Radnai, Chem.Rev., 93, 1157, (1993)
94. J. Schaubroeck, A.M. Goeminne, Thermochim.Acta, 56, 25, (1982)
95. R.D. Hancock, N.P. Finkelstein, Inorg.Nucl.Chem.Lett., 7, 477, (1971)
96. R.D. Hancock, N.P. Finkelstein, J.Inorg.Nucl.Chem., 36, 2539, (1974)
97. N.B. Chapman, J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, (1972)
98. G. Anderegg, Inorg.Chim.Acta, 194, 31, (1992)
99. L.C. Van Poucke, Talanta, 23, 161, (1976)
100. J. Tombeux, *Thermodynamische studie van de Ag(I) complexen van enkele zwavelhoudende aminen en zwavelhoudende aminocarbonzuren*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1976)
101. W.R. Harris, J. Coord.Chem., 13, 17, (1983)
102. R.D. Hancock, B. S. Nakani, F. Marsicano, Inorg.Chem., 22, 2531, (1983)
103. W.A. Pavelich, R.W. Taft, J.Am.Chem.Soc., 79, 4935, (1957)

2. Literatuurstudie

2.1 Alifatische monoaminen

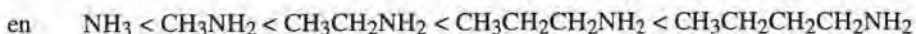
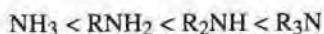
2.1.1 Zuur-base-gedrag van de alifatische monoaminen

Gedurende de laatste 100 jaar is de onregelmatige basensequentie van de alkyl gesubstitueerde monoaminen in waterige oplossing de reden van veel onderzoek en speculatie geweest. In waterig midden bij 25 °C is deze sequentie:



Deze basensequenties wordt duidelijk door meer factoren bepaald dan enkel het verwachte stijgende inductief effect van de alkylgroepen bij stijgende substitutie. Een overzicht van de beschikbare thermodynamische gegevens van de protonering van monoaminen in waterige oplossing vindt men o.a. in het compilatieartikel van Jones et al.¹ en anderen^{2,3}.

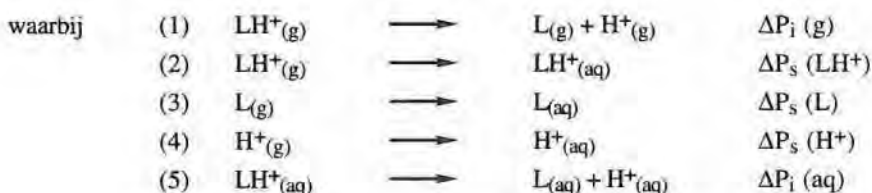
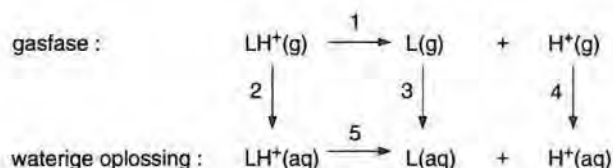
In de gasfase is deze basensequentie echter⁴⁻⁶:



zodat duidelijk blijkt dat de solvatatie in waterig midden van het ligand en/of het geprotoneerd ligand een merkbaar effect heeft op de pK_A-waarden.

Gebruikmakend van de relevante thermodynamische gegevens hebben verschillende auteurs⁶⁻¹⁰ via thermodynamische cycli (figuur 2.1 en tabel 2.1) een gedetailleerde analyse van de relaties tussen de basiciteit in de gasfase en in waterige oplossing kunnen uitvoeren. Hieruit blijkt dat de verandering van de hydratatie-enthalpie ($\Delta H_s(\text{LH}^+)$) van de ammoniumionen binnen een alkylserie, de belangrijkste factor vormt die verantwoordelijk is voor de basensequentie. De verlenging van de keten van methyl naar n-propyl ondergaat een gelijkaardige tendens.

Er bestaan een aantal verklaringen waarom $\Delta H_s(\text{LH}^+)$ zo bepalend is¹¹.

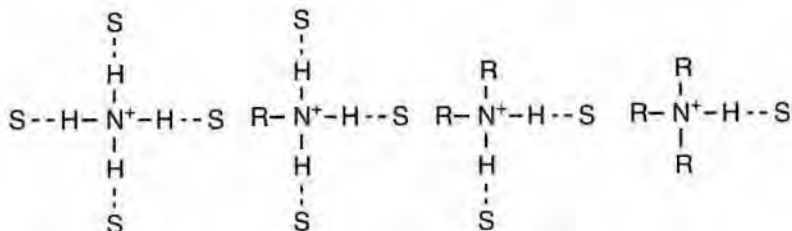


met: $\Delta P_i (\text{g}) = \Delta P_i (\text{aq}) - \Delta P_s (\text{L}) - \Delta P_s (\text{H}^+) + \Delta P_s (\text{LH}^+)$

ΔP kan ΔH , ΔG of ΔS zijn.

Figuur 2.1: thermodynamische cyclus van een geprotoneerd monoamine met bijhorende reacties.

Volgens Arnett^{1,6} moet de hoofdoorzaak van deze amine-'anomalie' gezocht worden in de daling van het aantal waterstofatomen die beschikbaar zijn om een H-brug te vormen bij alkylsubstitutie. Deze interpretatie werd eerst door Trotman-Dickenson¹² gesuggereerd. Deze postuleerde (17 jaar voordat er gasfase resultaten waren) louter op basis van potentiometrische en calorimetrische gegevens (tabel 2.1), dat de basensequentie het gevolg is van twee tegenwerkende effecten die beide sterker op de ammoniumionen inwerken dan op de neutrale liganden. De ionen zijn intern gestabiliseerd door de inductieve effecten van de alkylgroepen en extern door de solvatatie door H-brugvorming met water via de protonen op het amine. Wanneer men systematisch de H-atomen door een alkylgroep vervangt, zal het inductief effect stijgen maar zal de stabilisatie door H-brugvorming afnemen. De balans van deze twee effecten zou de basensequentie in waterige oplossing bepalen (figuur 2.2).



Figuur 2.2: solvatatie van de monoaminen. Het symbool S stelt het solvent voor.

amine	pK _A	ΔC_p^0	ΔG_l^0 (g)	ΔG_l^0 (aq)	ΔG_s^0 (L)	ΔG_s^0 (LH ⁺)	ΔH_l^0 (g)	ΔH_l^0 (aq)	ΔH_s^0 (L)	ΔH_s^0 (LH ⁺)	$T\Delta S_l^0$ (g)	$T\Delta S_l^0$ (aq)	$T\Delta S_s^0$ (L)	$T\Delta S_s^0$ (LH ⁺)
NH ₃	9.24	-4.6	810.4	52.7	-10.2	-344.3	846.4	52.3	-35.3	-370.7	36.0	-0.4	-25.1	-26.4
CH ₃ NH ₂	10.65	20.9	849.0	60.8	-11.2	-315.0	884.1	55.1	-45.3	-346.0	35.1	-5.7	-34.1	-31.0
(CH ₃) ₂ NH	10.78	82.8	877.4	61.5	-10.1	-286.2	911.7	50.4	-53.1	-321.3	34.3	-11.1	-43.0	-35.1
(CH ₃) ₃ N	9.80	173.0	896.6	55.9	-5.6	-256.9	929.3	36.9	-52.7	-290.0	32.7	-19.0	-47.1	-33.1
C ₂ H ₅ NH ₂	10.68	31.0	860.6	61.0	-10.9	-303.8	895.4	57.4	-54.6	-343.9	35.2	-3.6	-43.7	-40.1
(C ₂ H ₅) ₂ NH	11.02	63.2	896.6	62.9	-9.2	-267.4	930.9	53.3	-64.0	-315.9	34.3	-9.6	-54.8	-48.5
(C ₂ H ₅) ₃ N	10.72	196.6	923.8	61.2	-4.8	-234.3	956.5	43.2	-70.2	-286.6	32.7	-17.9	-65.4	-52.3
n-propyl-NH ₂	10.57	31.8	866.9	60.3	-10.5	-296.2	901.6	57.9	-55.9	-341.8	34.7	-2.4	-45.4	-45.6
n-butyl-NH ₂	10.64	9.2	870.3	60.7	-10.1	-292.5	905.4	58.5	-59.0	-341.8	35.1	-2.2	-48.9	-49.3

De energieën zijn weergegeven in kJ mol⁻¹, ΔC_p^0 is in kJ K⁻¹ mol⁻¹. $\Delta G_s^0(\text{H}^+) = 1092 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_s^0(\text{H}^+) = 1130 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabel 2.1: thermodynamische gegevens voor de reactie^{8,10}: $\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$ ($I > 0$)

Deze theorie verklaart de stijgende ΔC_{p_i} (verandering van de warmtecapaciteit bij protonatie) waarden bij stijgende substitutie als gevolg van het verlies van H-bruggen in het solvent, maar het geeft onvoldoende uitleg over de dalende entropieveranderingen.

Aue, Webb en Bowers⁸ hebben de solvatatie-enthalpieën van de ammoniumionen verklaard in termen van een ionenstraal, gebruikmakend van de elektrostatische theorie van Born. De verminderde ladingsdichtheid op een N-atoom bij stijgende alkylsubstitutie en de vergroting van de ionenstraal als gevolg hiervan, leidt tot een vermindering van de hydratatie.

Taft en Taagepera¹³ hebben een model ontwikkeld waarbij het gedrag van de monoaminen zowel in de gasfase als in oplossing kan verklaard worden.

Ze verklaren de sequentie in de gasfase door beroep te doen op twee fenomenen: het polariseerbaarheidseffect π (of ladings-geïnduceerd dipool) en het inductief effect I.

De stabilisatie-energie van het polariseerbaarheidseffect is $U_{\pi} = -\frac{\alpha \cdot q^2}{2 \epsilon r^4}$ met

α = polariseerbaarheid, q = lading, ϵ = diëlektrischeconstante, r = afstand tussen de lading en de geïnduceerde dipool. De stabilisatie stijgt naarmate de polariseerbaarheid stijgt. De polariseerbaarheid is afhankelijk van het aantal atomen en bindingen en stijgt dus naarmate de alkylgroep groter wordt.

Het inductief effect is een stabilisatie-energie (+) of een destabilisatie-energie (-) afkomstig van een lading-dipool-interactie.

De stabilisatie-energie van het inductief effect is $U_I = \pm \frac{\mu \cdot q \cdot \cos \phi}{\epsilon r^2}$ waarbij

μ = dipoolmoment, ϕ = hoek tussen de veldrichting van de lading q en het dipoolmoment is. In de gasfase is het π -effect belangrijker dan het I-effect. Het π -effect werkt stabiliserend zowel voor het kation als voor het amine terwijl het I-effect het kation stabiliseert en het amine destabiliseert.

Het π -effect zou in waterige oplossing verwaarloosbaar zijn terwijl het I-effect enkel een beetje afgezwakt wordt en zodoende belangrijker wordt dan het π -effect. Het geprotoneerde amine zou solventbindingen, aangaan waardoor een ladingsverspreiding optreedt. Dit heeft als gevolg dat de afstand r tussen het ladingscentrum q en het polariseerbaarheidsladingscentrum of dipoolmomentladingscentrum toeneemt. Vermits U_{π} afneemt met de vierde macht van r en U_I slechts met het kwadraat van r wordt het I-effect belangrijker zodat bij de overgang van gasfase naar oplossing er een verandering optreedt.

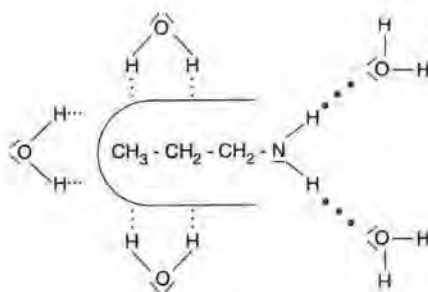
Geen enkel model is succesvol in het verklaren van de geobserveerde entropie en warmtecapaciteit-veranderingen¹¹, wat niet onbelangrijk is daar deze parameters bijzonder

gevoelig zijn voor solvent-reorganisatie¹⁴. Het blijkt steeds noodzakelijk om veranderingen in de alkylsolvatie samen met de hydratatie van de aminefunctie te beschouwen.

Uit analyses van bovenvernoemde thermodynamische cycli heeft men de energieën van de verschillende interacties⁸ (H-brugvorming, hydrofoob effect,...) kunnen schatten. Bijvoorbeeld per methyleengroep, die een hydrofobe interactie ondergaat, zou de enthalpie-verandering overeenkomen met 5 kJ mol^{-1} en een H-brugvorming zou overeenkomen met ongeveer 30 kJ mol^{-1} .

De interacties die zich op een alifatisch monoamine afspelen laten de molecule blijkbaar indelen in twee actieve centra: een polair deel waarbij de aminefunctie kan interageren met H_2O via een waterstofbrugvorming en een apolair deel dat hydrofobe interacties met H_2O ondergaat.

Dit kan geschematiseerd worden door¹⁵:



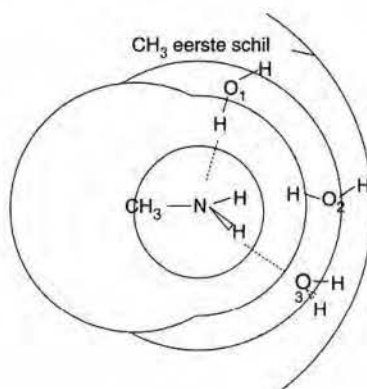
Figuur 2.3: mogelijke hydratatie-effecten op een aminemolecule.

De fysico-chemische eigenschappen (dipoolmomenten, vibratie-analyse enz.) van de monoaminen in de gasfase¹⁶⁻¹⁹ kunnen tegenwoordig vrij goed benaderd worden door moleculaire mechanistische of ab-initio-berekeningen. Berekeningen om de solvatatie- en aciditeitseigenschappen van de monoaminen te voorspellen kennen blijkbaar minder succes^{16,20-22}.

Nochtans hebben recent Dunn en Nagy²³ via 'Monte Carlo'-simulaties de oplossingsenthalpie en het partieel molair volume van methylamine kunnen simuleren. Verschillende oplossings-structuren van deze molecule werden geanalyseerd en de meest waarschijnlijke is in figuur 2.3 voorgesteld.

Het blijkt dat er drie H_2O moleculen in de eerste hydratatieschil rond het amine aanwezig zijn waarbij er twee rechtstreeks via H-brugvorming met de aminegroep interageren. De eerste H-brug (O 1) bevindt tussen het vrije N-electronenpaar en het proton van een H_2O

molecule. De tweede H-brug (O 3) zit tussen één van de protonen van de aminefunctie en het O-atoom van H₂O. De derde watermolecule (O 2) zou een brug tussen de twee andere watermoleculen vormen. Het gebied rond de methylgroep is gehydrateerd met 18 H₂O moleculen zonder waterstofbruggen.



Figuur 2.4: schematische voorstelling van de eerste hydratatieschil voor de aminefunctie van methylamine in waterige oplossing.

De pK_A-waarde in waterige oplossing is, als een gevolg van verschillende solvatatie fenomenen, geen goede maatstaf om de sterische en/of inductieve effecten, die bij de protonering bij alifatische monoaminen optreden, te beschrijven.

2.1.2 Complexeringsgedrag met Ag(I) in waterige oplossing

Het is bekend dat Ag(I) met ammoniak, alifatische monoaminen en alcoholaminen hoofdzakelijk twee complexen van het type AgL en AgL₂ vormt in waterige oplossing. De uitdrukking van de globale stabiliteitsconstante voor een dergelijk systeem wordt daarom vaak vereenvoudigd tot:

$$\beta_1 = \frac{[\text{AgL}]}{[\text{Ag}][\text{L}]} \quad (= \beta_{110}) \quad (2.1)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{AgL}_2]}{[\text{Ag}][\text{L}]^2} \quad (= \beta_{120}) \quad (2.2)$$

De individuele constanten zijn:

$$K_1 = \beta_1 \quad (2.3)$$

$$K_2 = \frac{[\text{AgL}_2]}{[\text{AgL}][\text{L}]} \quad (2.4)$$

zodat $\beta_2 = K_1 K_2$

De ladingen zijn voor de eenvoud weggelaten.

Op basis van statistische overwegingen zou men normaal verwachten dat het eerste ligand sterker gebonden wordt dan het tweede of m.a.w. dat $K_1 > K_2$ ^{24,25}. Indien de coördinatieplaatsen strikt gelijkwaardig zijn en dit blijven tijdens complexering van een monodendaat ligand met een metaalion dan worden de verhoudingen van de individuele stabiliteitsconstanten bepaald door statistische wetten. De waarschijnlijkheid dat een monodendaat ligand van een complex ML_N kan vrijkomen is evenredig met het aantal bezette coördinatieplaatsen (N) terwijl de waarschijnlijkheid dat een ligand wordt opgenomen in het complex evenredig is met het aantal beschikbare plaatsen (N-n). Voor een AgL_2 -systeem geldt dus:

$$K_1 : K_2 = \frac{N}{1} : \frac{N-1}{2} = \frac{2}{1} : \frac{1}{2} = 4 \quad (2.5)$$

Experimenteel blijkt dit niet het geval te zijn bij de primaire en secundaire monoaminen. Integendeel $K_1 < K_2$, wat er duidelijk op wijst dat de coördinatieplaatsen niet gelijkwaardig zijn. Bij de tertiaire monoaminen is $K_1 > K_2$ maar dit zou eerder te wijten zijn aan de toegenomen sterische hindering van het ligand in vergelijking met de primaire en secundaire monoaminen. Er zijn nog andere voorbeelden in de waterige complexchemie gekend die afwijken van de normale trend voorspeld volgens de statistische wetten - nl. dalende waarden voor K_N bij stijgende N substitutie - en de verklaringen voor dergelijke systemen variëren van verandering van spintoestand (high spin - low spin) tot verandering van stereochemische coördinatie (octaëdrisch - tetraëdrisch)²⁶ tijdens complexering. Dit laatste effect zou een mogelijke verklaring kunnen zijn voor de afwijkende waarde van de verhouding K_1/K_2 daar het $Ag(I)$ -ion tetraëdrisch gesolvateerd is en het diaminecomplex een lineaire structuur bezit.

Een overzicht van de stabiliteitsconstanten van de alifatische monoaminen met $Ag(I)$ in waterige oplossing wordt gegeven in tabel 2.2. Om een zekere selectie door te voeren in de hoeveelheid gegevens²⁸⁻³⁰ worden de stabiliteitsconstanten enkel vermeld indien de constanten voor AgL en AgL_2 bepaald zijn bij 25 ± 5 °C, in waterig milieu.

De oplosbaarheid van de alifatische monoaminen in waterig milieu is beperkt tot de aminen die maximum zeven of acht C-atomen bevatten²⁷. Om stabiliteitsconstanten te meten voor de langere ketens of voor groepen die veel C-atomen bevatten heeft men beroep moeten doen op andere solventen: dimethylsulfoxide³¹⁻³⁴, aceton³⁵, ethanol³⁶⁻³⁷, isopropanol³⁸⁻³⁹, toluen⁴⁰ of mengsels van solventen⁴¹. Zoals reeds vroeger vermeld werd, is de complexvorming van een metaal en een ligand steeds in competitie met de solvent-effecten. In waterig milieu kan men solvatatie-effecten verwachten van die deeltjes die bijvoorbeeld gevoelig zijn voor H-brugvorming. Het is dan ook niet te

verwonderen dat de grootte orde van de constanten en zelfs tendensen kunnen wisselen door gebruik te maken van aprotische solventen. Deze effecten vallen echter buiten het bereik van dit werk.

De alcoholaminen zijn vergelijkbaar met de monoaminen qua complexeringsgedrag met Ag(I) omdat de alcoholfunctie niet tot de complexering bijdraagt en enkel de oplosbaarheid van het ligand in waterige oplossing verhoogt door H-brugvorming met het solvent, waardoor de pK_A -waarden lager liggen dan van de overeenkomstige monoaminen. Als de OH-functie in de buurt staat van de 'actieve' aminefunctie zou deze wel een sterische invloed kunnen uitoefenen of de sterkte van het vrij elektronenpaar op het stikstofatoom kunnen afzwakken bij de complexering met Ag(I) door H-brugvorming. Algemeen kan men wel stellen dat de stabiliteitsconstanten dezelfde tendensen en grootte orde vertonen als de alifatische monoaminen (tabel 2.3). Bovendien bezitten de alcoholaminen, door de lagere pK_A -waarden, het voordeel dat zilverhydrolyse pas veel later in een complexeringstitratie zal voorkomen.

Alhoewel er relatief weinig betrouwbare gegevens ter beschikking zijn met betrekking tot de complexering bij de secundaire en tertiaire monoaminen, zijn er toch enkele tendensen waarneembaar:

- De grootte orde van de globale en individuele stabiliteitsconstanten binnen een alkylreeks bv. de ethylreeks, verhouden zich: primair > secundair > tertiair, zowel bij de alifatische als bij de alcoholmonoaminen.
- Bij de primaire en secundaire aminen is $K_1/K_2 < 1$, terwijl bij de tertiaire geldt $K_1/K_2 > 1$.
- Verlenging van de alkylketens van methyl naar butyl bij de primaire aminen heeft bijna geen effect op de stabiliteit van de constanten.

	condities	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log K_2$
<u>primaire monoaminen</u>				
ammoniak	$I \rightarrow 0, T = 25^{24}$	3.31	7.23	3.92
	$I = 1 \text{ (KNO}_3\text{)}, T = 25^{42}$	3.31	7.21	3.90
	$I = 1 \text{ (KNO}_3\text{)}, T = 25^{*43}$	3.27	7.25	3.98
methylamine	$I \rightarrow 0, T = 25^{44}$	3.07	6.89	3.82
	$I = 0.1 \text{ (HClO}_4\text{)}, T = 25^{#45}$	3.2	7.0	3.8
	$I = 0.1 \text{ (HNO}_3\text{)}, T = 25^{46}$	3.06	6.78	3.72
	$I = 0.5 \text{ (HNO}_3\text{)}, T = 25^{47}$	3.15	6.68	3.53
ethylamine	$I \rightarrow 0, T = 25^{44}$	3.46	7.36	3.90
	$I \rightarrow 0.05, T = 20^{49}$	3.46	7.57	4.11
	$I = 0.1 \text{ (HNO}_3\text{)}, T = 25^{46}$	3.44	7.34	3.90
	$I = 0.5 \text{ (KNO}_3\text{)}, T = 25^{50}$	3.37	7.30	3.93
n-propylamine	$I \rightarrow 0, T = 25^{44}$	3.45	7.44	3.99
	$I \rightarrow 0.05, T = 20^{49}$	3.47	7.54	4.07
	$I = 2 \text{ (NH}_4\text{NO}_3\text{)}, T = 25^{54}$	3.36	7.10	3.74
n-butylamine	$I \rightarrow 0, T = 25^{44}$	3.43	7.48	4.05
	$I \rightarrow 0.05, T = 20^{49}$	3.50	7.60	4.10
	$I = 0.5 \text{ (KNO}_3\text{)}, T = 25^{48}$	3.43	7.48	4.05
<u>secundaire monoaminen</u>				
dimethylamine	$I = 1.09 \text{ (NaClO}_4\text{)}, T = 20.09^{45}$	2.23	4.55	2.32
	$I \rightarrow 0, T = 25.0^{51}$	-	5.37	-
	$I \rightarrow 0, T = 30.15^{45}$	2.6	5.9	3.3
	$I = 0.10, T = 30.15^{45}$	2.6	5.8	3.2
	$I = 0.25, T = 30.15^{45}$	2.4	5.7	3.3
diethylamine	$I = 0.1, T = 15.0^{40}$	-	6.40	-
	$I \rightarrow 0, T = 25.0^{51}$	-	6.38	-
	$I = ?, T = 25^{52}$	3.06	6.36	3.30
	$I = 2 \text{ (NH}_4\text{NO}_3\text{)}, T = 25^{53}$	4.93	7.08	2.15
	$I = 0.5 \text{ (KNO}_3\text{)}, T = 30^{55}$	2.98	6.20	3.22
<u>tertiaire monoaminen</u>				
trimethylamine	$I = 0.05, T = 30.15^{45}$	2.8	7.1	4.3
	$I = 0.10, T = 30.15^{45}$	3.2	7.7	4.4
	$I = 0.16, T = 30.15^{45}$	3.3	7.4	4.1
triethylamine	$I = 0.5 \text{ (KNO}_3\text{)}, T = 25^{47}$	2.6	4.7	2.1

Tabel 2.2: de vormingsconstanten van AgL en AgL_2 waarbij L een alifatisch monoamine is.

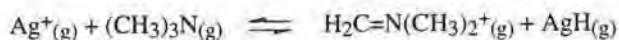
(*) geïnterpoleerde waarde, (#) geëxtrapoleerde waarde.

	condities	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log K_2$
primaire alcoholmonoaminen				
<u>ethylamine analoog</u>				
2-aminoethanol	$I = 0.015$, $T = 25^{59}$	3.29	–	3.53
2-aminoethanol	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{50}$	3.13	6.68	3.55
2-aminoethanol	$I = 0.5$ (LiNO_3), $T = 25^{58}$	3.11	6.68	3.57
2-aminoethanol	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{57}$	2.92	6.72	3.80
2-aminoethanol	$I = 1.0$ (NaClO_4), $T = 25^{59}$	3.12	–	3.65
<u>n-propylamine analoog</u>				
2-hydroxypopylamine	$I = 0.1$ (LiNO_3), $T = 20^{56}$	3.23	6.78	3.55
2-hydroxypopylamine	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{57}$	3.03	6.76	3.74
3-amino-1,2-propaandiol	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{57}$	3.00	6.34	3.35
<u>n-butylamine analoog</u>				
4-amino-1-butanol	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{57}$	3.32	7.20	3.88
secundaire alcoholaminen				
<u>diethylamine analoog</u>				
diethanolamine	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{57}$	2.70	5.64	2.94
diethanolamine	$I = 0.5$ (LiNO_3), $T = 25^{58}$	2.69	5.48	2.79
tertiaire alcoholaminen				
<u>triethylamine analoog</u>				
triethanolamine	$I = 0.5$ (KNO_3), $T = 25^{57}$	2.34	4.08	1.75
triethanolamine	$I = 0.5$ (LiNO_3), $T = 25^{58}$	2.30	3.64	1.34

Tabel 2.3: de vormingsconstanten van AgL en AgL_2 waarbij L een alcoholamine is.

Er zijn een aantal pogingen geweest om LFER's te vinden tussen de pK_A -waarden van de monoaminen en de stabiliteitsconstanten met $Ag(I)$ o.a. door Bruehlman en Verhoek⁵⁰, Armeanu en Luca^{36,60} en Chen⁶¹. Voor een overzicht van mogelijke LFER's verwijzen we naar het doctoraatswerk van Yperman⁶². Wanneer de pK_A -waarde van de monoaminen en alifatische alcoholaminen uitgezet worden t.o.v. $\log \beta_N$ ontstaan er lineaire relaties voor de primaire, secundaire en tertiaire monoaminen afzonderlijk voor een gegeven N-complexeringsreactie. Als verklaring wordt gegeven dat $Ag(I)$ veel sterker onderhevig is aan sterische hindering dan het proton of m.a.w. $\log \beta_N$ varieert sterker met de verandering van primair naar secundair naar tertiair dan de overeenkomstige pK_A -waarden. Maar zoals reeds vermeld, bepalen niet noodzakelijk dezelfde fysico-chemische interacties de grootte orde van beide constanten; zo zal bij de pK_A -bepaling van de monoaminen sterische hindering geen of bijna geen effect hebben op het kleine en mobiele proton, terwijl dit niet ondenkbeeldig is voor het relatief grotere en minder mobiele $Ag(I)$ -ion. Bij de interpretatie van deze relaties is dan ook enige voorzichtigheid geboden. Deze relaties krijgen dan ook de nodige kritiek⁵⁷. Bovendien kan men zich de vraag stellen of het geprotoneerde ligand en het gecomplexeerde ligand op een zelfde wijze gesolvateerd zijn. Een oplossing hiervoor is om, analoog aan de zuur-base eigenschappen van de monoaminen, een thermodynamische cyclus op te stellen voor de mogelijke deelreacties van de complexering van de monoaminen met $Ag(I)$, maar tot op heden werden hiervan geen voorbeelden in de literatuur gevonden.

De reden hiervoor moet gezocht worden in het feit dat er enerzijds relatief weinig thermodynamische gegevens beschikbaar zijn over het complexeringsgedrag van $Ag(I)$ met N-liganden in de gasfase⁶³. Anderzijds blijken de reacties in de gasfase grondig te verschillen met wat er in waterige oplossing gebeurt. $Ag(I)$ zou in de gasfase met H_2O stapsgewijs aquacomplexen kunnen vormen van het type $Ag(H_2O)_n^+$ met $n = 1$ tot 6, en met ammoniak⁶⁴⁻⁶⁶ stapsgewijs $Ag(NH_3)_n^+$ met $n = 1$ tot 5. Bij beide complexen wordt er een duidelijke afvlakking van ΔH_n waargenomen na het binden van het tweede ligand^{65,66}. Met di- en trimethylaminen zijn de $Ag(I)$ -complexen in de gasfase een tussenstap in een exotherme proton-eliminatie reactie⁶⁷:

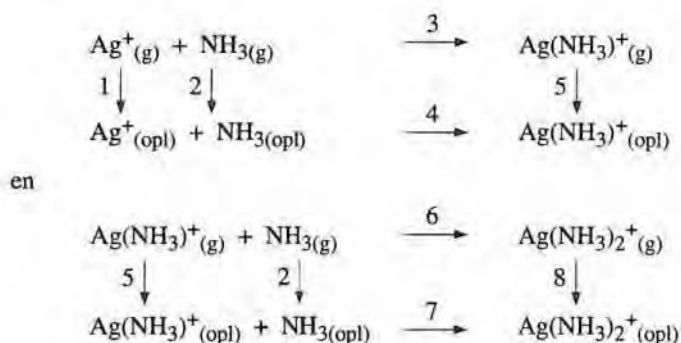


Methylamine zou met $Ag(I)$ echter een endotherm adduct-complex vormen daar methylamine geen abstraheerbaar proton bezit.

Er zijn desondanks wel voldoende enthalpiewaarden ter beschikking om een thermodynamische cyclus van de complexering van Ag^+ met NH_3 te beschrijven. Alle

entropie- en vrije-energie-waarden voor deze reacties zijn nog niet gepubliceerd, zodat de conclusies voorlopig met de nodige omzichtigheid moeten worden geïnterpreteerd.

De twee relevante thermodynamische cycli voor de successieve complexingsreacties van Ag^+ met NH_3 zijn:



De enthalpieveranderingen voor de reacties zijn^{8,29,65,68}:

(1)	$\text{Ag}^+_{(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}^+_{(\text{opl})}$	$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}^+) = -488 \text{ KJ mol}^{-1}$
(2)	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{NH}_{3(\text{opl})}$	$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{NH}_3) = -35 \text{ KJ mol}^{-1}$
(3)	$\text{Ag}^+_{(\text{g})} + \text{NH}_{3(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{(\text{g})}$	$\Delta H^0_{\text{K1}}(\text{g}) = -197 \text{ KJ mol}^{-1}$
(4)	$\text{Ag}^+_{(\text{opl})} + \text{NH}_{3(\text{opl})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{(\text{opl})}$	$\Delta H^0_{\text{K1}}(\text{opl}) = -20 \text{ KJ mol}^{-1}$
(5)	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{(\text{opl})}$	$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)$
(6)	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{(\text{g})} + \text{NH}_{3(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{g})}$	$\Delta H^0_{\text{K2}}(\text{g}) = -154 \text{ KJ mol}^{-1}$
(7)	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+_{(\text{opl})} + \text{NH}_{3(\text{opl})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{opl})}$	$\Delta H^0_{\text{K2}}(\text{opl}) = -36 \text{ KJ mol}^{-1}$
(8)	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{opl})}$	$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$

Uit de eerste cyclus blijkt dat:

$$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+) = -\Delta H^0_{\text{K1}}(\text{g}) + \Delta H^0_{\text{s}}(\text{NH}_3) + \Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}^+) + \Delta H^0_{\text{K1}}(\text{opl})$$

De literatuurwaarden invullen levert:

$$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+) = -(-197) + (-35) + (-488) + (-20) = -346 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Uit de tweede cyclus volgt dat:

$$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = -\Delta H^0_{\text{K2}}(\text{g}) + \Delta H^0_{\text{s}}(\text{NH}_3) + \Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+) + \Delta H^0_{\text{K2}}(\text{opl})$$

De literatuurwaarden invullen levert:

$$\Delta H^0_{\text{s}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = -(-154) + (-35) + (-346) + (-36) = -263 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Het blijkt dus dat $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ meer exotherm gesolvateerd wordt dan het diaminecomplex. Waarschijnlijk wordt de lading in het diaminecomplex afgezwakt door de twee

elektronenparen aanwezig in de ammoniak liganden, waardoor er minder interacties met H₂O mogelijk worden.

Samenvattend kunnen we stellen dat de onverwachte K₁/K₂-verhouding in waterige oplossing waarschijnlijk bepaald wordt door solventinteracties in de breedste betekenis van het woord in analogie met de protoneringsconstanten van de alifatische monoaminen.

2.2 Alifatische diaminen: 'open' ligandstructuren met 2 verzadige N-atomen

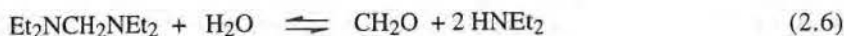
2.2.1 Hydrazine en methyleendiaminen

De kleinst mogelijke alifatische diaminen zijn hydrazinen (NH₂-NH₂) en methyleendiaminen (NH₂-CH₂-NH₂). Van beide type diaminen zijn er in de literatuur bijna geen stabiele Ag(I)-complexen beschreven in waterige oplossing.

Hydrazine is bekend als een sterk reductans en is in staat om Ag(I) tot Ag⁰ te reduceren^{59,71}. Hydrazine zelf wordt geoxideerd tot N₂ of tot een mengsel van NH₃ en N₂ afhankelijk van de stechiometrie van de experimentele condities. Deze algemene reductiereactie is sterk pH-afhankelijk. Verschillende kinetische studies vermelden dat de reductie van Ag(I) via de vorming van een [Ag(N₂H₄)⁺] complex zou verlopen⁷¹. De stabiliteitsconstante van dit complex (log β₁₁₀ = 3.23) zou vergelijkbaar zijn met die van het Ag(NH₃)⁺ deeltje. Complexen van het type AgL₂ zijn nog niet geïdentificeerd geworden. Een andere mogelijkheid werd door Suzuki et al.⁷² gegeven. Zij meenden dat een binucleair zilver-hydrazinecomplex [Ag₂(N₂H₄)²⁺] zou gevormd worden, waarbij de hydrazinefunctie als een overbruggend ligand de twee Ag(I)-atomen kan binden.

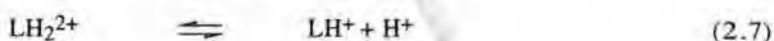
In de vaste fase (in afwezigheid van H₂O) zijn verschillende hydrazinenitraatzouten van het type AgL.NO₃ en AgL₂.NO₃ succesvol geïsoleerd²⁸. Deze zouten ontbinden explosief bij kamertemperatuur.

In de literatuur werden geen voorbeelden van een zilvercomplex met een al dan niet gesubstitueerd methyleendiamine gevonden. Vermoedelijk moet de oorzaak hiervan gezocht worden in de hydrolysereactie van het ligand in zuur of in basisch milieu⁷³:



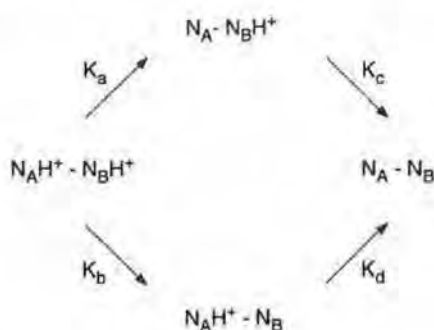
2.2.2 Zuur-base-gedrag van de N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen

Paoletti⁷⁴ en Creyf⁷⁵ hebben de thermodynamische functies ΔG_c , ΔH_c en ΔS_c van de globale deprotoneringsreacties van de N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen bepaald in respectievelijk 0.5 M en 1.0 M KNO_3 -midden:



ΔG_{c1} , ΔH_{c1} , ΔS_{c1} en pK_{A1} worden geassocieerd met reactie 2.7, terwijl de thermodynamische grootheden subscript 2 krijgen voor reactie 2.8.

Zowel ΔG_{c1} als ΔG_{c2} ⁷⁵ veranderen niet zoveel als de enthalpie- en entropiewaarden voor de respectievelijke reacties bij stijgende methylsubstitutie. De pK_{A2} vertoont dezelfde tendensen die eerder bij de monoaminen werden vastgesteld nl. $pK_{A2}\text{-primair} \approx pK_{A2}\text{-secundair} > pK_{A2}\text{-tertiair}$ wat kan afgeleid worden uit de data van de symmetrische diaminen EN, SDIMEN en TETMEN. Deze sequentie wordt volgens Creyf⁷⁵ bepaald door solventinteracties. Bij de asymmetrische diaminen is dit op het eerste zicht niet zo duidelijk, daar er een tautomeer evenwicht bestaat tussen de twee verschillende aminogroepen bij bv. TRIMEN van een secundaire en een tertiaire baseplaats⁷⁶. Terwijl macroscopische of conventionele protoneringsconstanten het totale vermogen van een polyprotische base om protonen te binden beschrijven, vertellen microscopische constanten iets over de basiciteit van de individuele plaatsen. De mogelijke dissociatie-evenwichten op microscopische schaal voor een asymmetrisch dibasisch zuur zijn:



Figuur 2.5: dissociatie-evenwichten op microscopische schaal van een asymmetrisch dibasisch zuur.

$N_A - N_B$ stelt het niet-geprotoneerde molecuule voor. N_A en N_B zijn de basische centra die respectievelijk het minst en het meest gesubstitueerd zijn met, in dit geval, methyl groepen. K_{a-d} zijn de microconstanten voor de mogelijke evenwichten.

Het verband tussen de microscopische en macroscopische constanten zijn:

$$K_1 = k_a + k_b = \frac{[H^+][LH^+]}{[LH_2^{2+}]} = \frac{\beta_{011}}{\beta_{012}} \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{1}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_d}} = \frac{[H^+][L]}{[LH^+]} = \frac{1}{\beta_{011}} \quad (2.10)$$

waarbij K_1 en K_2 de dissociatieconstanten voor reacties 2.7 en 2.8 zijn en β_{011} de globale vormingsconstanten van het i-maal geprotoneerde ligand.

Uit vergelijkingen 2.9 en 2.10 volgt dadelijk dat voor een symmetrisch diamine (bv. EN, TETMEN) geldt:

$$pk_a = pk_b = pK_1 + \log 2 \quad (2.11)$$

en

$$pk_c = pk_d = pK_2 - \log 2 \quad (2.12)$$

zodat de microscopische constanten rechtstreeks kunnen bepaald worden uit de macroscopische constanten voor symmetrische zuren. De microconstanten voor de asymmetrische diaminen zijn door Creyf et al.⁷⁶ met NMR-metingen en door Barbucci en Paoletti⁷⁷ via enthalpiemetingen bepaald. Ze stelden vast dat de microconstanten voor de asymmetrische diaminen zich op een zelfde manier gedragen als de symmetrische: de secundaire aminofunctie is een lichtjes sterkere base dan de primaire functie; de primaire functie is een veel sterkere base dan de tertiaire.

Wanneer het tweede proton op het ligand wordt gebonden ontstaat er een repulsie-interactie met het reeds geprotoneerde ligand wat een verstijving ('stiffening') van de alifatische keten zou teweeg brengen. De rotatie- en vibratiemogelijkheden van het digeprotoneerde ligand zouden daardoor verminderd worden.

De elektrostatistische interacties van een dibasisch zuur worden volgens de theorie van Kirkwood en Westheimer⁷⁸ uitgedrukt in de vergelijking:

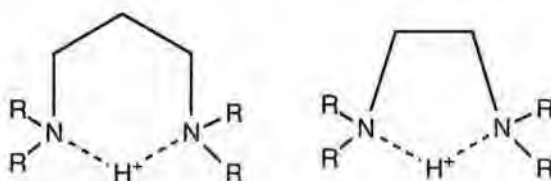
$$\Delta(\Delta G) = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \frac{N e^2}{D_E r} + R T \ln \sigma \quad (2.13)$$

waarbij σ een symmetrie-factor is gelijk aan 4, D_E de effectieve diëlektrische constante en r de afstand is tussen de twee positieve ladingen. De waarde 4 is afkomstig van de symmetrie beschouwingen volgens Bjerrum (vgl 2.5).

De $\Delta(\Delta G)$ van de N-methyl gesubstitueerde diaminen stijgen bij stijgende substitutie. Vermits r als een constante kan beschouwd worden binnen de ethyleendiamine reeks kan dit verklaard worden door een groter D_E -waarde van TETMEN t.o.v. EN. Dit effect wordt het 'space-filling'-effect van de methylgroepen genoemd.

Uit vergelijking 2.13 volgt, dat indien de ethyleenketen verlengd wordt, de $\Delta(\Delta G)$ systematisch zal dalen tot een minimale waarde van $RT \ln \sigma$ of m.a.w. dat de ΔpK_A waarden 0.6 log-eenheden zullen verschillen wanneer bij voldoende afstand de 2 protonen geen effect op mekaar kunnen uitoefenen. Experimenteel wordt vastgesteld dat deze relatief snel bereikt wordt met een polymethyleenketen met 5 of 6 methyleeneenheden⁷⁷. Een tweede bewijs voor deze elektrostatische interactie werd door Powell en Curtis gegeven⁷⁹. De basiciteit van de aminefuncties van ethyleendiamine daalde systematisch wanneer op de ethyleenketen voldoende grote alkylgroepen werden geïntroduceerd in tegenstelling met wat men normaal zou verwachten op basis van inductieve effecten.

Gero⁸⁰, Yangihura⁸¹ en Othaki⁸² dachten oorspronkelijk dat interne H-brugvorming van een monogeprotonoord ligand een effect heeft op de aciditeitsconstanten van niet gespannen alifatische diaminen, waarbij het grootste effect verwacht werd bij de propyleendiaminen daar deze een zesring zou kunnen vormen via het proton.



Figuur 2.6: stabilisatie van een monogeprotonoord alifatisch diamine door ringvorming.

In de gasfase wordt dit experimenteel bevestigd⁸³⁻⁸⁵. In oplossing is dit eerder onwaarschijnlijk daar het ligand met het solvent waterstofbruggen kan vormen⁸⁶. Hine en Li hebben⁸⁷ NMR-metingen op waterige oplossingen van 1,3- en 1,4-diaminen uitgevoerd en vonden geen bewijzen voor waterstofbrugvorming bij de N-methyl gesubstitueerde propyleendiaminen.

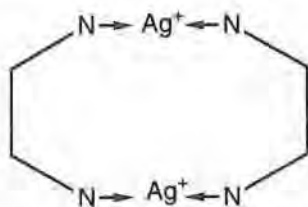
2.2.3 Complexeringsgedrag van de ethyleen- en propyleendiaminen met Ag(I) in waterig milieu

Er zijn heel wat studies verricht rond de complexerings-systemen van Ag(I) met ethyleen- en propyleendiamine in waterige oplossing. Vóór 1952 dacht men dat de alifatische diaminen enkel mononucleaire complexen vormden met Ag(I) naar analogie met NH_3 .

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
P. Job ⁸⁸ , $I = 0$, $T = 16^\circ\text{C}$	5	7.8	
Britton et al. ⁸⁹ , $I = 0$, $T = 18^\circ\text{C}$		6.70	
Bjerrum et al. ⁴⁷ , $I = 1$ (KNO_3), $T = 25^\circ\text{C}$	6	7.4	
Armeanu et al. ³⁷ , $I = 0$, $T = 25^\circ\text{C}$		7.73	9.75

Tabel 2.4: mononucleaire modellen voor het Ag(I)-EN systeem.

Schwarzenbach⁹⁰ was de eerste om aan te tonen dat er een polynucleair complex van het type Ag_2L_2 gevormd wordt tussen ethyleendiamine en Ag(I) in waterige oplossing. Sindsdien zijn er verschillende modellen voor de complexering van Ag(I) voorgesteld geweest. Een overzicht van de belangrijkste modellen en species zijn opgesomd in tabel 2.5. De modellen maken gebruik van de deeltjes: AgL , AgL_2 , AgLH , AgLOH , AgL_2H_2 , Ag_2L , $\text{Ag}_2\text{L}_2\text{H}$, Ag_2L_2 en Ag_2L_3 . Het compilatieartikel van Paoletti⁹¹ (IUPAC) over het complexeringsgedrag van ethyleendiamine met de meeste metaalionen omvat de thermodynamische gegevens voor Ag(I) in de literatuur tot en met 1978. Paoletti besloot door de goede overeenkomst in waarde tussen het werk van Schwarzenbach⁹⁰, Magyar et al.⁹² en Van Poucke⁹³, dat de deeltjes AgL_2 , Ag_2L_2 , AgLH met relatief grote zekerheid bestaan. De stabiliteitsconstanten voor deze deeltjes van Ohtaki⁹⁴⁻⁹⁵ liggen over het algemeen veel hoger dan bij de andere auteurs, waarschijnlijk als gevolg van de hoge ionensterkte (3 M LiClO_4). Het is misschien interessant hierbij te vermelden dat Magyar en Schwarzenbach⁹² onafhankelijk via cryoscopie, dampspanningsmetingen en oplosbaarheidsexperimenten het deeltje Ag_2L_2 overtuigend konden aantonen. Dit deeltje wordt meestal voorgesteld als een cyclisch dimeer met als structuur:



Figuur 2.7: vermoedelijke structuur van Ag_2L_2 met EN als L.

oplosmiddel	H ₂ O : 25 °C ⁹²	H ₂ O : 25 °C ⁹³	H ₂ O : 25 °C ⁹⁵	H ₂ O : 20 °C ⁹⁰	H ₂ O : 25 °C ⁹⁹
ionensterkte	1 M KNO ₃	0.5 M KNO ₃	3 M LiClO ₄	0.1 M NaNO ₃	0.1 M KNO ₃ : pH>12
type gegevens	pH-data	pH en pAg-data	pH-data	pH-data en [Ag ⁺] = constant	pAg-data
deeltjes:					
LH	10.24	?	10.74	10.03	9.70
LH ₂	17.76	?	18.67	17.25	16.62
AgL	5.06	-	5.2	4.70	5.33
AgL ₂	7.66	7.64	9.45	7.70	7.62
AgLH	12.66	12.38	13.53	12.38	
AgL ₂ H ₂	23.18	24.98	27.48		
AgL ₂ H		16.51	18.8		
AgL(OH)			-4.8		
Ag ₂ L	6.26			6.46	
Ag ₂ L ₂	13.17	13.15	14.90	13.23	
Ag ₂ L ₂ H			21.90	13.23	
Ag ₂ L ₃					14.54

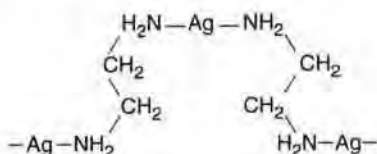
Tabel 2.5: literatuurwaarden voor de vormingsconstanten ($\log \beta$) van Ag(I)- ethyleendiamine-complexen in waterige oplossing.

Dat de overeenkomstige structuur een 10-ring is wordt ook aangetoond door calorimetrische metingen waar de ΔH_c voor de vorming van Ag_2L_2 ongeveer gelijk is aan tweemaal ΔH_c van het deeltje AgL_2 of viermaal ΔH_c van AgL van een monodendaat L (vb. NH_3) en er dus waarschijnlijk 4 bindingen gevormd worden wat de vorming van een lineair complex uitsluit.

	ΔH_c	$I = 1$ (KNO_3) ⁹²	ΔH_c	$I = 0.5$ (KNO_3) ⁹³
$AgEN^+$	-48	± 1		
$Ag(EN)_2^+$	-55	± 1	-52	
$Ag_2(EN)_2^{2+}$	-108	± 3	-97	
	ΔH_c	$I = 3$ ($NaClO_4$) ⁹⁶		
$AgNH_3^+$	-24	± 3		
$Ag(NH_3)_2^+$	-59	± 3		

Tabel 2.6: ΔH_c ($KJ\ mol^{-1}$) voor de vorming van AgL , AgL_2 en Ag_2L_2 met $L = NH_3$ en EN .

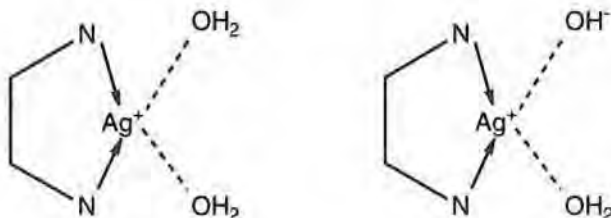
Volgens Bjerrum⁹⁷ zouden polynucleaire deeltjes gevormd worden door dimerisatie van het AgL -deeltje. Indien de metaalionconcentratie groot genoeg is, zouden er zelfs deeltjes kunnen ontstaan voorbij het dimeer stadium. Als bewijs voor dit fenomeen verwijzen ze naar de resultaten van het X-stralenonderzoek⁹⁸ van het vaste $AgENCIO_4$ waar blijkbaar oneindige ketens gevormd worden met ethyleendiamine als overbruggend ligand tussen de zilverionen. In dit verband twijfelt Redinha⁹⁹ zelfs aan het bestaan van het dimeer deeltje en meent dat enkel lineaire deeltjes gevormd worden.



Figuur 2.8: structuur van kristallijn $AgENCIO_4$.

Volgens Paoletti⁹¹ is het bestaan van de deeltjes AgL , AgL_2H_2 en Ag_2L minder zeker. De auteurs die het AgL -deeltje vonden schatten $\log \beta_{AgL} \approx 5.0$. Dit is ongeveer 1.5 log-eenheden groter dan een enkelvoudige Ag-N-binding en 2 log-eenheden te laag voor een dubbele N-Ag-N-binding. Daarom werd er vaak aan een chelaatstructuur gedacht. Dit is echter zeer onwaarschijnlijk daar EN niet lang genoeg is om twee lineaire bindingen te

vormen met hetzelfde Ag(I) atoom²⁶, en dus onder een zeer sterke sterische spanning zou staan. Van Poucke⁹³ heeft dit deeltje ook niet gevonden. Ohtaki stelt dat de structuur van AgL (figuur 2.9a) de hierna volgende zou kunnen zijn⁹⁴⁻⁹⁵:



Figuur 2.9: structuur van AgL en AgLOH volgens Ohtaki et al.

Het deeltje AgLOH (figuur 2.9b) zou een protoneliminatie uit één van de gebonden H₂O moleculen zijn van het deeltje AgL⁹⁴⁻⁹⁵.

De geprotoneerde deeltjes AgLH en AgL₂H₂ moeten beschouwd worden als complexen waar een gedeeltelijk gedeprotoneerd ligand als een monodendaat reageert. Deze complexen zouden daardoor relatief hoge ladingen kunnen hebben: nl. +2 en +3.

De gegevens over de complexering van propyleendiamine met Ag(I) volgen een vergelijkbaar patroon als ethyleendiamine. In dit verband is het merkwaardig dat Schwarzenbach¹⁰⁰ het deeltje Ag₂L₂ niet vond in analogie met EN. Een overzicht van de gevonden deeltjes is weergegeven in tabel 2.7.

Bijna dezelfde deeltjes als bij ethyleendiamine blijken voor te komen. Er zijn te weinig gegevens om zinvolle besluiten te trekken uit de verschillende modellen, maar toch lijken de deeltjes AgL₂, AgL en AgLH relatief goed gedefinieerd te zijn. Ohtaki vond dat de stabiliteit van het Ag₂L₂ deeltje bij TN in vergelijking met EN verhoogd is. M.a.w. 12 - ringen zouden stabiel zijn dan 10 - ringen⁹⁴⁻⁹⁵.

Volledigheidshalve dient vermeld te worden dat EN en TN recent in DMSO zijn bestudeerd¹⁰²⁻¹⁰³. Voor EN vond men AgL en AgL₂ en voor TN AgL, Ag₂L en Ag₂L₂.

	H ₂ O: 25 °C ⁹⁴	H ₂ O: 25 °C ¹⁰²	H ₂ O: 25 °C ¹⁰¹	H ₂ O: 20 °C ¹⁰⁰
ionensterkte	3 (LiClO ₄)	1 (KNO ₃)	-> 0.0	0.1 M NaNO ₃
gegevens	pH	pH, pAg?	pH	pH, [Ag ⁺] = cst
C _{Ag} / C _L	1/2 - 1/16	1/25	1/1-1/2.5	10/1-20/1
AgL	6.59	6.7	5.92	5.8
AgL ₂	9.8	7.85		(7.7)
AgLH	14.32	13.99		13.2
AgL ₂ H ₂	28.90	24.79		
AgL ₂ H	19.2(5)			
AgL(OH)	-3.5(7)			
Ag ₂ L				6.4
Ag ₂ L ₂	15.90			

Tabel 2.7: literatuurwaarden voor de vormingsconstanten (log β) van Ag(I)-1,3-propyleendiamine complexen in waterig milieu.

Geen bruikbare thermodynamische gegevens werden in de literatuur gevonden voor de complexering van de N-methyl gesubstitueerde ethyleen- of propyleendiaminen met Ag(I), dit in tegenstelling tot de waarden voor de stabiliteitsconstanten van Cu(II) en Ni(II) met dergelijke liganden¹⁰⁵. Enkel in DMSO³² blijkt TETMEN met Ag(I) bestudeerd geweest met de vorming van AgL (log β₁₁₀ = 3.3) en AgL₂ (log β₁₂₀ = 5.9). Othaki⁹⁴ heeft het C-methyl gesubstitueerde 1,2-diaminopropaan bestudeerd met Ag(I). De vormingsconstanten in dit werk moeten met de nodige voorzichtigheid bekeken worden daar de protoneringsconstanten samen met de vormingsconstanten geoptimaliseerd werden. Het gevonden model is vergelijkbaar met dat van EN in LiClO₄.

2.3 Complexeringsgedrag van Ag(I) met andere verzadigde N-aminestructuren

2.3.1 Andere alifatische polyaminen

Hieronder volgt een kort overzicht van de complexeringsmodellen van Ag(I) in waterige oplossing met al dan niet gesubstitueerde polyaminen die een 'open' ligandstructuur vertonen en die hierboven nog niet vermeld zijn:

Diethyleentriamine¹⁰⁶: (1940): AgL

Tris(2-aminoethyl)amine¹⁰⁷: (1950): AgL, AgLH, AgLH₂, Ag₂L

Triethyleentetramine¹⁰⁸: (1950): AgL, AgLH, AgLH₂, Ag₂L

Diethyleentriamine¹⁰⁹: (1950): AgL, AgL₂, Ag₂L

Triaminopropaan¹¹⁰: (1950): AgL, AgLH, Ag₂L

Triethyleentetramine¹¹¹: (1952): AgL, Ag₂L
 2-aminomethyl-1,3-diaminopropaan¹¹²: (1962): AgL
 Tetraethyleenpentamine¹¹³: (1973): AgL, AgLH, AgLH₂, AgLH₃
 3,3'-diaminodipropylamine¹¹⁴: (1974): Ag₂L₂
 1,4-diaminobutaan⁹⁵: (1977): AgL, AgLH, AgL₂H, AgL₂H₂, AgL₂, Ag₂L, Ag₂L₂, AgLOH
 Diethyleentriamine¹¹⁵: (1979): AgL, AgLH, AgLH₂, AgLH₃
 Triethyleentetraamine¹¹⁵: (1979): AgL, AgLH, AgLH₂, AgLH₃, AgLH₄, Ag₂L
 N-methyl gesubstitueerde 4-methyldiethyleentriaminen¹¹⁶: (1983): AgL, AgLH, AgLH₂, AgL₂H, AgL₂H₂, AgL₂, Ag₂L₂H₂, Ag₂L₂H, Ag₂L₂, Ag₃L₂, AgLOH
 N-methyl gesubstitueerde 4-H diethyleentriaminen¹¹⁷: (1984): AgL, AgLH, AgLH₂, AgL₂H, AgL₂H₂, AgL₂, Ag₂L₂H₂, Ag₂L₂H, Ag₂L₂, Ag₂L₃, Ag₃L₂, AgLOH

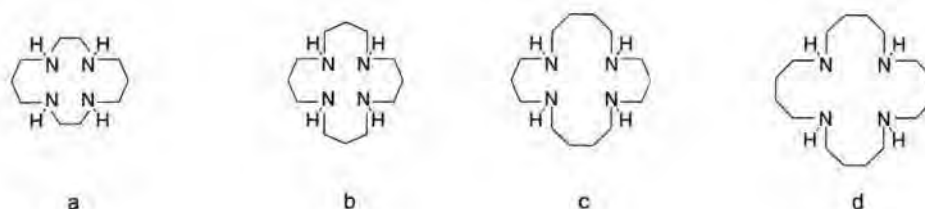
Een belangrijke besluit uit het werk van Yperman et al.^{116,117} is dat de stabiliteit van de gevormde deeltjes daalt bij stijgende methylsubstituering.

Uit dit literatuuroverzicht blijkt dat voor een gegeven ligand, zoals diethyleentriamine, het aantal gevonden deeltjes 'stijgt' in functie van de tijd. Dit is o.a. het gevolg van de mogelijkheid om meer complexe modellen te testen met betere analyseprogramma's zoals MINQUAD maar ook van de systematische verbetering en verfijning van het experimenteel werk.

Misschien is het hier toepasselijk om te vermelden dat vaak gelijklopende complexeringsmodellen voor zwavel-bevattende 'open' ligand aminestructuren worden gevonden. Als voorbeeld is er het werk van Tombeux^{118,119}, die liganden van de vorm R'-S-(CH₂)_nNR₂ met R' = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, (CH₃)₃C, HOCH₂CH₂, R = H, CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ en n = 2, 3 bestudeerd heeft met Ag(I). De belangrijkste deeltjes waren AgL, AgLH, AgL₂H, AgL₂H₂, AgL₂, Ag₂L, Ag₂L₂ wat vrij goed overeenkomt met het model van 1,4-diaminobutaan⁹⁵.

2.3.2 Macrocyclische structuren

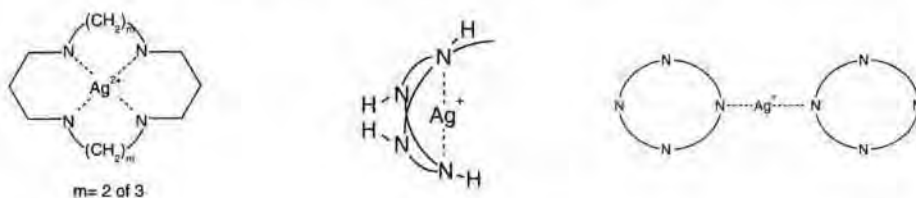
Wanneer men een polyamine 'open' ligand sluit, bekomt men een macrocyclisch ligand. De chemie van deze liganden blijkt drastisch te verschillen met hun overeenkomstige 'open' ligandequivalenten. Spectaculaire voorbeelden hiervan zijn o.a. door Suet et al.¹²⁰ en Swisher et al.¹²¹ gevonden. In de figuren 2.10 a-d zijn de ligandstructuren van (a) 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecaan, (b) 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecaan, (c) 1,5,10,14-tetraazacyclooctadecaan en (d) 1,6,11,16-tetraazacycloeicosaan weergegeven.



Figuur 2.10 a-d: een aantal polyamine-macrocyclische structuren.

Het blijkt dat de grootte van de ring bepaalt welke reacties zullen optreden. Met ligand a en b disproporieert Ag^+ tot Ag^0 en Ag^{2+} en het Ag^{2+} -ion vormt een gekleurd, paramagnetisch onoplosbaar complex AgL .

Met het ligand c daarentegen wordt eerst het onoplosbare AgL -complex gevormd, maar naarmate de ligandconcentratie stijgt worden de oplosbare deeltjes AgL_2 en Ag_2L_3 gevormd. Met ligand d worden AgL en AgL_2 gevormd. Dit fenomeen wordt verklaard door de verschillen in ionenstraal van Ag(II) , $r = 0.75 \text{ \AA}$, t.o.v. Ag(I) met $r = 1.26 \text{ \AA}$ en beschikbare vrije ruimte in het ligand. Deze is respectievelijk (a) $0.6\text{-}0.75 \text{ \AA}$, (b) $0.8\text{-}1.1 \text{ \AA}$, (c) $1.2\text{-}1.5 \text{ \AA}$ en (d) $1.8\text{-}2.4 \text{ \AA}$ groot. Naarmate de ring groter wordt, neigen de Ag-N-bindingen naar lineariteit. In figuur 2.11 a-c zijn de structuren weergegeven van de zilvercomplexen die door deze vier moleculen volgens Suet et al.¹²⁰ gevormd worden.



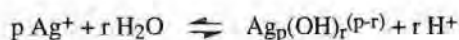
Figuur 2.11 a,b en c: mogelijke Ag-complexen met macrocyclische aminestructuren.

2.4 Zilverhydrolyse

De pK_A -waarden van de alifatische mono- en diaminen variëren tussen 9 en 11 in waterige oplossing. Dit betekent dat tijdens de complexering van de aminen met zilver, zilverhydrolyse kan optreden als nevenreactie. Dit kan onder de vorm van $Ag(OH)_n^{-(1-n)}$ voorkomen, naast neerslagvorming van Ag_2O . In de literatuur zijn er aanwijzingen dat er bovendien zilver-ligand-hydroxy-complexen kunnen gevormd worden.

Het is evident dat men in eerste instantie over accurate stabiliteitsconstanten van de zuivere hydroxydeeltjes moet beschikken, voordat men met enige zekerheid het bestaan van gemengde species kan aantonen.

In basische oplossingen beneden 0.5 M $[OH^-]$, in afwezigheid van andere competitieve liganden, worden er maximaal twee typen zilver-hydroxy-deeltjes gevormd nl. $AgOH$ en $Ag(OH)_2^-$. In tabel 2.8 zijn literatuurwaarden voor de vormingsconstanten van deze deeltjes^{122,123} bij 25 °C gegeven. De handigste manier om deze kationhydrolyse voor te stellen, is door stapsgewijs een proton uit de hydratatiesfeer van Ag^+ te 'verwijderen'. De hydrolyseconstanten β_{p0-r} en β^*_{p0-r} verwijzen respectievelijk naar de reactievergelijkingen:



$$\text{met } \beta_{p0-r} = (\beta_{00-1})^r \cdot \beta^*_{p0-r}$$

auteur	$\log \beta_{10-1}$	$\log \beta_{10-2}$	$\log \beta^*_{10-1}$	$\log \beta^*_{10-2}$
Antikainen ¹²⁴ ; 3 (NaClO ₄)				3.6
Antikainen ¹²⁵ ; 3 (NaClO ₄)				3.5
Biedermann ¹²⁶ ; 1 AgNO ₃	< -11.1			
Johnston ¹²⁷ ; I $\rightarrow$ 0	-12.0	-24.0	2.0	4.0
Laue ¹²⁸ ; I $\rightarrow$ 0	-12.0	-24.0	2.0	4.0
Biedermann ¹²⁹ ; I $\rightarrow$ 0	-12.0	-24.0	2.0	4.0
Gubeli ¹³⁰ ; 1 (KNO ₃)			3.02	4.69
Redinha ¹³¹ ; 0.1 (KNO ₃)			2.91	

Tabel 2.8: literatuurwaarden voor de stabiliteitsconstanten van $AgOH$ en $Ag(OH)_2^-$.

Het grote verschil tussen de waarden van Gubeli en Redinha enerzijds en die van Biedermann en Antikainen anderzijds verplicht ons deze constanten opnieuw te bestuderen. De bepaling van deze constanten wordt bemoeilijkt door de lage oplosbaarheid van Ag_2O .



De waarde $-\log K^*_S$, het oplosbaarheidsproduct van bovenstaande reactie, blijkt functie te zijn van het milieu waarin ze bepaald werd:

auteur	medium	pK^*_S	pK_w
Näsänen et al. ¹³²	1 (NaClO_4):	7.29	13.78
Näsänen et al. ¹³²	1 (KNO_3):	7.18	13.73
Gubeli et al. ¹³⁰	1 (KNO_3):	8.17	14.0
Redinha et al. ¹³¹	0.1 (KNO_3):	8.28	14.0

Tabel 2.9: literatuurwaarden voor de oplosbaarheidsproduct van Ag_2O .

De nauwkeurigheid van de resultaten wordt beïnvloed door verouderingsverschijnselen van het Ag_2O -neerslag. Hietanen en Sillén¹³³ merkten op dat de pK^*_S van Ag_2O met 0.1 log-eenheden kon veranderen in de tijd. Näsänen en Meriläinen¹³² constateerden dat het soms twee tot drie dagen kon duren vooraleer een oplossing met Ag_2O in evenwicht was. Uit tabel 2.9 blijkt dat opnieuw de waarden van Gubeli en Redinha systematisch hoger liggen dan die van Näsänen.

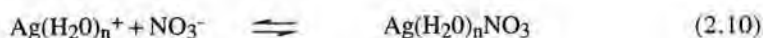
Gemengde zilver-ligand-hydroxy-complexen van het type AgLOH zijn gevonden voor een hele reeks liganden: L = imidazool¹³⁴, tris(hydroxymethyl)aminomethaan¹³⁵, ethyleendiamine⁹⁴⁻⁹⁵, 1,2- en 1,3-diaminopropaan⁹⁴⁻⁹⁵, 1,4-butaandiamine⁹⁵ en enkele 4-H en 4-methyl gesubstitueerde diethyleentriaminen¹¹⁶⁻¹¹⁷. De associatieconstanten van de complexen van AgL^+ met OH^- zijn steeds groter dan de corresponderende waarden voor het gehydrateerde zilverion¹³⁴. Blijkbaar versterkt de aanwezigheid van een alifatische N-ligand de affiniteit voor OH^- in vergelijking met een gehydrateerd Ag(I) -ion. Dergelijke complexen zijn echter voor de alifatische monoaminen nog niet vastgesteld geworden.

2.5 KNO₃ als indifferent elektrolyt: ionpaarvorming in nitraatmilieu

De kans dat nitraatcomplexen met het kation gevormd worden is vrij reëel bij de aanwezigheid van een grote overmaat aan indifferent elektrolyt (in dit geval 1 M KNO₃). Door de wet van de massawerking kunnen er afwijkingen optreden bij de bepaling van de grootte van de stabiliteitsconstanten wanneer er geen rekening gehouden wordt met de vorming van zwakke complexen van het metaalion met nitraat¹³⁶.

Waterige oplossingen van AgNO₃ zijn in feite outersfeer zilvernitraatcomplexen van het type¹³⁷ (M - solvent - L). Hoofdzakelijk via conductometrische experimenten heeft men kunnen aantonen dat oplossingen van KNO₃ en NaClO₄ dezelfde ionpaarvorming vertonen¹³⁸⁻¹⁴³. Jedinakova en Celeda¹⁴⁴ hebben bovendien via dichtheidsmetingen bewezen dat het nitraat-anion niet in staat is tot de innercoördinatiesfeer van het ghydrateerde zilverion door te dringen. Volgens Guggenheim¹⁴⁵ zouden de ionparen gestabiliseerd worden door een tetraëdrische schikking van het kation met de drie zuurstofatomen in het anion. Raman-spectra van gesmolten zilvernitraatzouten suggereren zelfs dat dinitrato-ionparen kunnen gevormd worden¹⁴⁵.

De waarden voor de associatieconstanten van het evenwicht 2.10 variëren vrij sterk al naargelang de techniek en het concentratiegebied dat gebruikt werd om ze te bepalen (tabel 2.10).



$$\text{met } \beta^{\text{ionpaar}} = \frac{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}_3]}{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+][\text{NO}_3^-]} \quad (2.11)$$

auteurs	techniek	β^{ionpaar}
A. Ölander, O. Adelson ¹⁴⁶	potentiometrie	0.46
T.G. Chang, D.E. Irish ¹⁴⁷	Raman en IR	0.08-0.11
C.W. Davies ¹⁴³	conductimetrie	0.9
R.W. Ramette, J.B. Spencer ¹⁴⁸	oplosbaarheidsmetingen	0.58
M. Maeda, R. Arnek ⁹⁶	potentiometrie	1.0 ± 0.5

Tabel 2.10: ionpaar-associatieconstanten voor AgNO₃.

Hefter en Chan¹⁴⁹ hebben het effect van drie verschillende media: NaClO₄, NaNO₃ en KNO₃ op de stabiliteit van Li⁺, Na⁺, Ag⁺ en Pb²⁺-fluoridecomplexen bestudeerd. Ze constateerden dat de constanten in nitraatmidden ($\beta_{\text{PbF}^+} = 13.5$) systematisch lager liggen dan in perchloraatmidden ($\beta_{\text{PbF}^+} = 25.0$) en analoge constanten in Na⁺-midden

lager liggen dan in K^+ -midden. In het geval van Pb^{2+} werd dit toegeschreven aan de relevante competitie voor de vorming van $PbNO_3^+$ ($\log \beta_{PbNO_3^+} = 1.86$). Het zilverion volgde deze sequentie echter niet. Integendeel, de stabiliteitsconstante voor AgF in 1 M KNO_3 ($\beta_{AgF} = 0.41$) was lichtjes groter dan in 1 M $NaClO_4$ ($\beta_{AgF} = 0.30$).

Maeda en Nakagawa⁴³ hebben de stabiliteitsconstanten van zilver-ammoniakcomplexen in verschillende media ondezocht. De constanten bepaald in nitraatmidden waren systematisch lager dan deze in ClO_4^- -milieu. Als mogelijke verklaring suggereerden ze dat het nitraatanion een grotere neiging tot ionpaarvorming heeft dan het perchloraatanion. Het nitraatanion zou eveneens in staat zijn met geprotoneerde mono- en diaminen interacties te vertonen. Casale en De Stefano¹⁵⁰⁻¹⁵² hebben de stijging van de pK_A -waarden van de aminen en aminozuren bij stijgende ionensterkte verklaard door een ionpaarvormingsmodel tussen het geprotoneerde ligand en het nitraatanion aan te nemen. Alhoewel ze toegaven dat er geen rechtstreekse bewijzen waren voor deze ionpaarvorming vonden ze de consistentie van het model op zich een bewijs. Zelfs perchloraat zou ionparen met het ligand kunnen vormen. De vormingsconstanten ($\log \beta$) van de ionparen van ethyleendiamine met nitraat en perchloraat zijn gegeven in tabel 2.11.

evenwicht	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$
$[(EN)H]^+ + ClO_4^- \rightleftharpoons [(EN)HClO_4]$	-0.31	-0.27	-0.18
$[(EN)H_2]^{2+} + ClO_4^- \rightleftharpoons [(EN)H_2ClO_4]^+$	0.33	0.35	0.49
$[(EN)H]^+ + NO_3^- \rightleftharpoons [(EN)HNO_3]$	-0.72	-0.69	-0.60
$[(EN)H_2]^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons [(EN)H_2NO_3]^+$	0.18	0.20	0.33

Tabel 2.11: vormingsconstanten van EN met NO_3^- en ClO_4^- .

Dryjanski¹⁵³ heeft recent via IR-metingen in gedeutereerde ethyleendiamine-oplossingen waterstofbruggen van het geprotoneerde ethyleendiamine met nitraat van het type $R-N-H \cdots ONO_2^-$ gedetecteerd. In perchloraatmilieu kon dit niet aangetoond worden.

Wat de alkali metaalionen, K^+ en Na^+ , betreft zijn er bewijzen dat deze totaal geen interactie vertonen met N-donorliganden en dit in tegenstelling met tetraalkylammoniumkationen¹⁵⁰.

De limiet van de te bepalen constanten in nitraatmilieu wordt dan ook gedingeerd door de grootte orde van deze zwakke interacties ($\beta < 10$). Alhoewel in perchloraatmidden blijkbaar iets minder ionpaarvorming optreedt, zijn de verschillen met nitraat niet belangrijk en beïnvloeden het model van de complexering van de aminen met zilver niet. Bovendien kan men zich de vraag stellen of zilveraminecomplexen zelf ook geen nitraat-ionparen vormen. Als dit het geval is en als de ionpaarconstanten van vergelijkbare

grootte zijn, dan is hun invloed verwaarloosbaar op de waarden van de stabiliteitsconstanten.

Door dergelijk onvermijdelijke zwakke interacties van het anionen zijn de stabiliteitsconstanten slechts gedefinieerd wanneer de aard van het milieu en de concentratie eveneens vermeld zijn.

2.6 Referenties

1. F.M. Jones, E.M. Arnett, *Prog.Phys.Org.Chem.*, 11, 263, (1974)
2. J.J. Christensen, R.M. Izatt, D.P. Wrathall, L.D. Hansen, *J.Chem.Soc.*, 1212, (1969)
3. J.W. Smith in S. Patai, *The chemistry of the amino group*, Chapter 4: *Basicity and complex formation*, J. Wiley & sons, London, (1968)
4. M.S.B. Munson, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 2332, (1965)
5. J.I. Brauman, J.M. Riveros, L.K. Blair, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 3914, (1971)
6. E.A. Arnett, F.M. Jones, M. Taagepera, W.G. Henderson, J.L. Beauchamp, D. Holtz, R.W. Taft, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 4724, (1972)
7. D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 472, (1972)
8. D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, *J.Am.Chem.Soc.*, 98, 318, (1976)
9. R.W. Taft, J.F. Wolf, J.L. Beauchamp, G. Scorrano, E.M. Arnett, *J.Am.Chem.Soc.*, 100, 1240, (1978)
10. A. Mucci, R. Domain, *Can.J.Chem.*, 58, 953, (1980)
11. S. Bergström, G. Olofsson, *J.Sol.Chem.*, 7, 7, (1978)
12. A.F. Trotman-Dickenson, *J.Chem.Soc.*, 1293, (1949)
13. R.W. Taft, M. Taagepera, J.L.M. Abboud, J.F. Wolf, D.J. DeFrees, W.J. Hehre, J.E. Bartmess, R.T. McIver, *J.Am.Chem.Soc.*, 100, 7765, (1978)
14. S. R. Lobo, T.S.S.R. Murty, R.E. Robertson, *Can.J.Chem.*, 54, 3607, (1976)
15. D. Thomzik, O. Schröder, I. Walter, K. Möckel, *Z.Phys.Chem.Leipzig*, 271, 347, (1990)
16. I. Tunón, E. Siliá, J. Tomasi, *J.Phys.Chem.*, 96, 9043, (1992)
17. L.R. Schmitz, N.L. Allinger, *J.Am.Chem.Soc.*, 112, 8307, (1990)
18. R.G. Gilliom, *J.Chem.Educ.*, 68, 47, (1989)
19. N.L. Allinger, L.R. Schmitz, I. Motoc, C. Bender, J.K. Labanowski, *J. Phys.Org.Chem.*, 3, 732, (1990)
20. M. Masamura, *Chem.Phys.Lett.*, 162, 329, (1989)
21. P. Nagy, *J.Mol.Struct.(Theochem.)*, 201, 271, (1989)
22. P.M. King, C.A. Reynolds, W. Graham Richards, *J.Mol.Struct.(Theochem.)*, 208, 205, (1990)
23. W.J. Dunn, P.I. Nagy, *J.Phys.Chem.*, 94, 2099, (1990)
24. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous solution*, doctoraatsthesis, Copenhagen (1941), Herdruk: P. Haase & sons, Copenhagen, (1957)
25. B. Sen, *Anal.Chim.Acta*, 27, 515, (1962)
26. J. Burgess, *Ions In Solution- Basic Principles of Chemical Interaction*, Ellis Horwood, Chichester, (1988)
27. C.W. Hoerr, M.R. McCorkle, A.W. Ralston, *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 328, (1943)
28. R. Keim, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber*, Teil B6, Springer Verlag, Berlin, (1975)

29. G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Volume 5, *Late Transition Elements, Silver: N-Ligands*: p 779-782 Pergamon Press, Oxford, (1989)
30. A.E. Martell, R. M Smith, *Critical Stability Constants*, Volume 2: *Amines* (1975), Volume 5 : *First Supplement* (1982), Volume 6: *Second Supplement* (1989), Plenum Press, New York
31. A. Cassol, P. Di Bernardo, P. Zanonato, R. Portanova, M. Tolazzi, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 657, (1987)
32. H.M. Hillard, J.T. Yoke, *Inorg.Chem.*, 5, 57, (1966)
33. S. Ahrland, E. Avsar, T. Berg, *J.Organometallic.Chem.*, 181, 17, (1979)
34. S. Ahrland, T. Berg, P. Trinderuf, *Acta Chem.Scand.*, A31, 775, (1977)
35. K.K. Mead, D.L. Maricle, C.A. Streuli, *Anal.Chem.*, 37, 237, (1965)
36. V. Armeanu, C. Luca, *Z.Physik.Chem.*, 214, 81, (1960)
37. V. Armeanu, C. Luca, *Z.Physik.Chem.*, 217, 389, (1961)
38. J.L. Pauley, H.H. Hau, *J.Phys.Chem.*, 70, 3363, (1966)
39. J. Jonassen, T.F. Fagley, *J.Phys.Chem.*, 58, 286, (1954)
40. M.S. Santos, E.S. Barbosa, *J.Chem.Soc.Farad.Trans. I*, 84, 4439, (1988)
41. C.T. Anderson, *Equilibrium Constants for the Formation of Silver-ammines in Ethanol - Water Mixtures*, Ph.D. Dissertation, (1955), *Diss.Abstr.*, 16, 663, (1956)
42. R. Näsänen, *Acta Chem.Scand.*, 1, 763, (1947)
43. M. Maeda, G. Nakagawa, G. Biedermann, *J.Phys.Chem.*, 87, 121, (1983)
44. L.D. Hansen, D.J. Temer, *Inorg.Chem.*, 10, 439, (1971)
45. J. Sophianopoulos, *Quantitative Study of the Complexes formed between the Methylamines and various Metal Cations*, Ph.D. Dissertation, (1960): *Diss.Abstr.*, 21, 1754, (1961)
46. R.D. Hancock, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 416, (1980)
47. J. Bjerrum, *J.Chem.Rev.*, 46, 381, (1950)
48. J. Bjerrum, E. Larsen in W. Schneider, G. Anderegg, *Experimentia Supplementum IX: essays in Co-ordination Chemistry*, Birkhauser Verlag, Basel, (1964)
49. D.J. Alner, R.C. Lansbury, A.G. Smeeth, *J.Chem.Soc.*, 417, (1968)
50. R.J. Bruchlman, F.H. Verhoek, *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 1401, (1948)
51. W.S. Fyfe, *J.Chem.Soc.*, 1347, (1955)
52. J. Halpern, J.B. Milne, *Actes 2^e Congr.Intern.Catalyse*, Paris, 445, (1961)
53. Gr. Popa, V. Magearu, C. Luca, *J.Electroanal.Chem.*, 17, 335, (1968)
54. Gr. Popa, V. Magearu, *Rev.Roum.Chim.*, 14, 879, (1969)
55. G.A. Carlson, J.P. McReynolds, *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 1334, (1945)
56. D.J. Alner, M.A. Kahn, *J.Chem.Soc.*, 5265, (1964)
57. L.C. Van Poucke, Z. Eeckhaut, *Bull.Soc.Chim.Belges*, 81, 363, (1972)
58. J. Bjerrum, S. Refn, *Suomen Kem.*, B29, 68, (1956)
59. S.P. Datta, A.K. Grzybowski, *J.Chem.Soc.*, 1091, (1959)
60. V. Armeanu, C. Luca, *Z.Phys.Chem.*, 218, 149, (1961)

61. Y.T. Chen, *Z.Phys.Chem.*, 220, 231, (1962)
62. J. Yperman, *Potentiometrisch en Calorimetrisch onderzoek van het zuur-base gedrag en van de complexvorming met Ag(I) van een aantal N-methylgesubstitueerde-diethyleentriaminen*, doctoraats thesis, U.I.A. (1981)
63. K. Eller, H. Schwarz, *Chem.Rev.*, 91, 1121, (1991)
64. P.M. Holland, A.W. Castleman, *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 6175, (1980)
65. K.I. Peterson, P.M. Holland, R.G. Keese, N. Lee, T.D. Mark, A.W. Castleman, *J.Surf.Sci.*, 106, 136, (1981)
66. P.M. Holland, A.W. Castleman, *J.Chem.Phys.*, 76, 4195, (1982)
67. S.W. Sigsworth, A.W. Castleman, *J.Am.Chem.Soc.*, 111, 3566, (1989)
68. S. Ahrland, *Pure & Appl.Chem.*, 62, 2077, (1990)
69. R. Banerjee, A. Das, S. Dasgupta, *J.Chem.Soc.Dalton*, 2371, (1990)
70. S.J. Xia, D. Cheng, *Acta Chim.Sinica*, 131, (1990)
71. R.J. Hodges, W.F. Pickering, *Austr.J.Chem.*, 19, 981, (1966)
72. S. Suzuki, Y. Koseki, *Bull.Soc.Sci.Photo.Jpn.*, 11, 29, (1961)
73. G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, volume 2, *Ligands*, Chapter 13.1, p 23 - 72, Pergamon Press, Oxford, (1989)
74. P. Paoletti, R. Barbucci, A. Vacca, A. Dei, *J.Chem.Soc.*, 310, (1971)
75. H.S. Creyf, L.C. Van Poucke, *Thermochim.Acta*, 4, 485, (1972)
76. H.S. Creyf, L.C. Van Poucke, Z. Eeckhaut, *Talanta*, 20, 973, (1973)
77. R. Barbucci, P. Paoletti, A. Vacca, *J.Chem.Soc.*, 2202, (1970)
78. J.G. Kirkwood, F.H. Westheimer, *J.Chem.Phys.*, 6, 506, (1938)
79. H.K.J. Powell, N.F. Curtis, *J.Chem.Soc.(B)*, 1205 (1966)
80. A. Gero, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 5159, (1954)
81. Y. Yanagihara, T. Yano, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem.Soc.Jpn.*, 45, 554, (1972)
82. H. Ohtaki, N. Tanaka, *J. Phys.Chem.*, 75, 90, (1971)
83. D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 2699, (1973)
84. R. Yamadagni, P. Kebarle, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 3504, (1973)
85. M. Meot-Ner, P. Hamlet, E.P. Hunter, F.H. Field, *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 6393, (1980)
86. R.W. Alder, *Chem.Rev.*, 89, 1215, (1989)
87. J. Hine, W. Li, *J.Org.Chem.*, 40, 1795, (1975)
88. P. Job, *Compt.Rend.Acad.Sci.Paris*, 176, 1805, (1923)
89. H.T.S. Britton, W.G. Williams, *J.Chem.Soc.*, 96, (1936)
90. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, B. Maissen, G. Anderegg, *Helv.Chim.Acta*, 35, 2337, (1952)
91. P. Paoletti, *Pure & Appl.Chem.*, 56, 491, (1984)
92. B. Magyar, G. Schwarzenbach, *Acta Chem.Scand.*, A32, 943, (1978)
93. L.C. Van Poucke, *Talanta*, 23, 161, (1976)

94. H. Ohtaki, K. Cho, Bull.Chem.Soc.Jpn., 50, 2674, (1977)
95. H. Ohtaki, Y. Ito, J.Coord.Chem., 3, 131, (1973)
96. M. Maeda, R. Arnek, G. Biedermann, J.Inorg.Nucl.Chem., 41, 343, (1979)
97. J. Bjerrum, E. Bang, Acta Chem.Scand., A33, 297, (1979)
98. E. Bang, Acta Chem.Scand., A32, 555, (1978)
99. J.S. Redinha, J.M.C. Costa, Rev.Port.Quim., 23, 175, (1981)
100. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, B. Maissen, G. Anderegg, Helv.Chim.Acta, 35, 2337, (1952)
101. C.R. Bertsch, W.C. Fernelius, J.Phys.Chem., 62, 444, (1958)
102. P. Lanza, J.Electroanal.Chem., 19, 289, (1968)
103. A. Cassol, P. Di Bernardo, P. Zanonato, R. Portanova, M. Tolazzi, G. Tomat, J.Chem.Soc.Dalton Trans. I, 1781, (1988)
104. A. Cassol, P. Di Bernardo, P. Zanonato, R. Portanova, M. Tolazzi, G. Tomat, J.Chem.Soc.Farad.Trans. I, 2445, (1989)
105. P. Paoletti, L. Fabbri, R. Barbucci, Inorg.Chm.Acta Rev., 7, 43, (1973)
106. P. Job, J. Brigando, Compt.Rend., 210, 438, (1940)
107. J.E. Prue, G. Schwarzenbach, Helv.Chim.Acta, 33, 963, (1950)
108. G. Schwarzenbach, Helv.Chim.Acta, 33, 975, (1950)
109. J.E. Prue, G. Schwarzenbach, Helv.Chim.Acta, 33, 985, (1950)
110. J.E. Prue, G. Schwarzenbach, Helv.Chim.Acta, 33, 995, (1950)
111. H.B. Jonassen, P.C. Yates, J.Am.Chem.Soc., 74, 3388, (1952)
112. G. Anderegg, Helv.Chim.Acta, 45, 1303, (1962)
113. A. Hulanicki, M. Trojanowicz, Roczn.Chem., 41, 279, (1973)
114. E. Dazzi, M.T. Falqui, Gazz.Chim.Ital., 104, 589, (1974)
115. M. Machtinger, M. Sloim-Bombard, B. Tremillon, Anal.Chim.Acta, 107, 349, (1979)
116. J. Yperman, J. Mullens, J.P. François, L.C. Van Poucke, Inorg.Chem., 22, 1361, (1983)
117. J. Yperman, J. Mullens, J.P. François, L.C. Van Poucke, Talanta, 31, 735, (1984)
118. J.J. Tombeux, A.M. Goeminne, J.Inorg.Nucl.Chem., 39, 1655, (1977)
119. J.J. Tombeux, A.M. Goeminne, Thermochim.Acta, 19, 327, (1977)
120. E. Suet, A. Laouenan, Helv.Chim.Acta, 67, 441, (1984)
121. R.G. Swisher, D.J. Stuehr, J. Knox, B.M. Knox, E.L. Blinn, J.Coord.Chem., 20, 101, (1989)
122. R. Keim, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber*, Teil B1, p122-124, Verlag Chemie, Weinheim, (1971)
123. C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The hydrolysis of Cations*, John Wiley & sons, New York, (1976)
124. P.J. Antikainen, D. Dyrssen, Acta Chem.Scand., 14, 86, (1960)
125. P.J. Antikainen, S. Hietanen, Acta Chem.Scand., 14, 95, (1960)
126. G. Biedermann, S. Hietanen, Acta Chem.Scand., 14, 711, (1960)
127. H.L. Johnston, F. Cuta, J.Am.Chem.Soc., 55, 2311, (1933)

128. E. Laue, *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 165, 325, (1927)
129. G. Biedermann, L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, 14, 717, (1960)
130. A.O. Gubeli, J. Ste-Marie, *Can.J.Chem.*, 45, 827, (1967)
131. J.S. Redinha, M.L.P. Leitão, *Rev.Port.Quim.*, 16, 14, (1974)
132. R. Näsänen, P. Meriläinen, *Suomen Kem.*, 11, B197, (1960)
133. S. Hietanen, L.G. Sillén, *Ark.Kemi*, 14, 111, (1969)
134. I. Granberg, S. Sjöberg, *Acta Chem.Scand.*, A33, 531, (1979)
135. I. Granberg, W. Forsling, S. Sjöberg, *Acta Chem.Scand.*, A36, 819, (1982)
136. M. Stulíková, *Talanta*, 38, 805, (1991)
137. J.M. Smithson, R.J.P. Williams, *J.Chem.Soc.*, 457, (1958)
138. R.A. Robinson R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, p392-431, Butterworths, London, (1970)
139. E.M. Hanna, A.D. Pethybridge, J.E. Prue, *Electrochim.Acta*, 16, 677, (1971)
140. I.D. Mackenzie, R.M. Fuoss, *J.Phys.Chem.*, 73, 1501, (1969)
141. R.W. Chlebek, M.W. Lister, *Can.J.Chem.*, 44, 437, (1966)
142. J.H.R. Clarke, P.J. Hartley, *J.Chem.Soc.Farad. II*, 68, 1634, (1972)
143. C.W. Davies, *Trans.Farad.Soc.*, 23, 351, (1927)
144. V. Jedináková, J. Celeda, *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 36, 3071, (1971)
145. E.A. Guggenheim, *Trans.Farad.Soc.*, 65, 2474, (1969)
146. A. Ölander, O. Adelson, *Svensk Kem.Tidskr.*, 58, 33, (1946)
147. T.G. Chang, D.E. Irish, *J.Sol.Chem.*, 3, 175, (1974)
148. R.W. Ramette, J.B. Spencer, *J.Phys.Chem.*, 67, 944, (1963)
149. G.T. Hefter, C.B. Chan, N.H. Tioh, *Anal.Chem.*, 56, 749, (1984)
150. A. Casale, C. De Stefano, S. Sammartano, P.G. Daniele, *Talanta*, 36, 903, (1989)
151. A. Casale, A. De Robertis, *J.Chem.Res.(S)*, 204, (1990)
152. P.G. Daniele, C. Rigano, S. Sammartano, *Anal.Chim.(Rome)*, 119, (1980)
153. P. Dryjanski, *J.Mol.Struct.*, 271, 1, (1992)

3. Reagentia

Alle oplossingen werden bereid met gedeïoniseerd en bigedestilleerd water.

De volgende alifatische mono- en diaminen werden aangekocht :

Monoaminen : methylamine (35% oplossing Merck), ethylamine (70% oplossing Merck), propylamine (Aldrich Chem. 98%), butylamine (Fluka Chem. 99%), dimethylamine (40% oplossing Merck), methylethylamine (Fluka Chem. 95%), diethylamine (Merck 99%), trimethylamine (35% oplossing Merck), dimethylethylamine (Janssen Pharm. 99%), diethylmethylamine (Janssen Pharm. 98%) en triethylamine (Janssen Pharm. 99,5%).

Diaminen : ethyleendiamine (Aldrich Chem. 99%), N-methylethyleendiamine (Aldrich Chem. 99%), N,N'-dimethylethyleendiamine (Aldrich Chem. 99%), N,N'-dimethylethyleendiamine (Janssen Chem. 99%), N,N,N'-trimethylethyleendiamine (Aldrich Chem. 97%), N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine (Janssen Chem. 99%), 1,2-propaandiamine (Janssen Chem. 99%), 1,2-diamino-2-methylpropaan (Janssen Chem. 99%), 1,3-propaandiamine (Aldrich Chem. 99%), N-methyl-1,3-propaandiamine (Aldrich Chem. 99%), N,N'-dimethyl-1,3-propaandiamine (Aldrich Chem. 97%), N,N'-dimethyl-1,3-propaandiamine (Janssen Chem. 99%), N,N,N'-trimethyl-1,3-propaandiamine (Aldrich Chem. 98%) en N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-propaandiamine (Janssen Chem. 99%).

Om de nitraatzouten van de aminen te bekomen werd dezelfde zuiveringstechniek als Creyfl en Yperman² gebruikt. De aminen worden omgezet tot hun overeenkomstige ammoniumzouten door een zeer lichte overmaat HNO_3 (Merck p.a. 65%) aan de amine oplossingen bij 0 °C onder sterk roeren toe te voegen. De bekomen oplossingen worden 'ontkleurd' met actieve kool (Merck p.a.). Het onder vacuüm afdestilleren van het water gebeurt bij een zo laag mogelijke temperatuur om het explosiegevaar³ door ontbinding van de ammoniumnitraatzouten te vermijden. Er zijn bovendien cyclisatie- en polymerisatiereacties⁴ gekend van diaminen die optreden in waterige oplossingen bij hoge temperaturen (300 °C) en hoge drukken. Vermits nitraatzouten zeer hygroscopisch zijn, worden ze gedroogd op P_4O_{10} in een vacuüm-exsiccator tot ze uitkristalliseren. Dit proces kan voor sommige aminen zelfs meerdere weken duren. De nitraatzouten worden vervolgens omgekristalliseerd in absolute ethanol (Merck p.a.) en in droge diethylether. Indien de zouten niet wit of kleurloos zijn, wordt de cyclus herbegonnen door ze opnieuw op te lossen in bigedestilleerd water en ze te behandelen met actieve kool. NH_4NO_3 (Merck p.a.) wordt gebruikt zonder verdere zuivering.

Alle nitraatzouten van de aminen kristalliseren uit bij kamertemperatuur behalve ethylamine en propylamine. Deze zouten zijn nochtans vast bij -20 °C. Karl Fischer titraties zijn uitgevoerd op de ethyl-, propyl- en butylammoniumzouten. Propyl- en butylammoniumnitraat vertoonden minder dan 0.1 g/g % watergehalte terwijl bij ethylammoniumnitraat dit 0.6 g/g % bedroeg. Het is niet duidelijk of dit kan toegeschreven worden aan hydraatwater of aan de adsorptie van vochtigheid uit de lucht. De stechiometrie van de nitraatzouten van de aminen werd door titratie met KOH getest. Voor alle diaminen en de meeste monoaminen is de zuiverheid groter dan 99 %. Voor bepaalde problemen bij enkele monoaminen verwijzen we naar het hoofdstuk van de pK_A-bepaling (§6.1.1.1).

Om de ionensterkte op 1 M te brengen wordt gebruik gemaakt van KNO₃ (Merck p.a.) zonder verdere zuivering. T.G.A.-curven van KNO₃ tonen geen aanwezigheid van hydraatwater aan. Spot tests⁵ werden regelmatig op KNO₃-oplossingen uitgevoerd om de afwezigheid van nitrieten, chloriden en fosfaten te controleren. KNO₃-oplossingen zijn licht zuur (pH ≈ 6.0) door de natuurlijke oplosbaarheid van atmosferisch CO₂ (pCO₂ = 33 Pa)⁶ in waterige oplossing waarbij HCO₃⁻ gevormd wordt. Baes⁷ schat de [HCO₃⁻] = 4 x 10⁻⁵ M in 1 M KNO₃-oplossingen.

Standaard HNO₃-oplossingen worden bereid door Titrisol-ampoules (Merck p.a.) 0.1 M te verdunnen. KOH-oplossingen worden op een analoge wijze bereid door Titrisol-ampoules (Merck p.a.) 0.1 M te verdunnen met vers gekookt, snel afgekoeld CO₂-vrij bigedestilleerd water onder een N₂-atmosfeer. Alle voorzorgsmaatregelen worden genomen om te verhinderen dat er CO₂-opname gebeurt tijdens de bereiding van de KOH-oplossing. De verkregen oplossing wordt bewaard in een polyethyleen fles afgesloten van de lucht door een natronkalk (Merck p.a.) buisje. Enkel KOH-oplossingen met een CO₃²⁻-gehalte < 0.5 % worden gebruikt in de complexeringstitraties. Zodoende kunnen de KOH-oplossingen maximaal twee weken bewaard worden.

AgNO₃-oplossingen worden bereid met AgNO₃-kristallen (Merck p.a.).

Maatkolven van het type A geijkt bij 25 °C worden gebruikt om de oplossingen te bereiden. Alle nitraatoplossingen worden gethermostatiseerd bij 25 °C alvorens tot de ijkstreep aan te lengen. Ze worden van het licht afgeschermd met aluminiumfolie.

Referenties :

1. H. Creyf, *Studie van de Cd(II) complexen van enkele mono- en diaminen*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1974)
2. J. Yperman, *Potentiometrisch en Calorimetrisch onderzoek van het zuur-base gedrag en van de complexvorming met Ag(I) van een aantal N- methylgesubstitueerde-diethyleentriaminen*, doctoraatsthesis, U.I.A., (1981)
3. A. Le Roux, *Mem. des Poudres*, **34**, 129, (1953)
4. J.R. Lindsay-Smith, A.U. Smart, M.V. Twigg, *J.Chem.Soc.Perk.Trans. II*, 939, (1992)
5. F. Feigl, V. Anger, R. Oesper, *Spot tests In Inorganic Analysis*, Elsevier, Amsterdam, (1972)
6. M. Macca, *J.Chem.Educ.*, **63**, 691, (1986)
7. C.F. Baes, N.J. Meyer, *Inorg.Chem.*, **1**, 780, (1962)

4. De potentiometrische techniek

4.1 Inleiding: richtlijnen IUPAC

Zoals reeds vermeld in hoofdstuk 1, zijn er heel wat richtlijnen¹⁻⁴ rond de experimentele vereisten voor het bepalen van accurate stabiliteitsconstanten gepubliceerd. In ieder werk hieromtrent dienen volgens IUPAC de volgende punten expliciet vermeld te worden: een nauwkeurige beschrijving van de ijking van zowel de elektroden als de buretten, een accurate beschrijving van de experimentele opstelling en de gebruikte experimentele procedures, een goede temperatuurscontrole, een verantwoorde keuze van het ionair midden, de vermelding van de gebruikte pH-schaal en een indicatie van de zuiverheid van de reagentia.

Wanneer gewerkt wordt in overmaat aan indifferent elektrolyt kan men via EMF-metingen na kalibratie rechtstreeks concentraties meten. Deze kunnen dan zonder verdere wiskundige manipulaties rechtstreeks in de massabalansen verwerkt worden om de stabiliteitsconstanten te berekenen. De indicatorelektroden worden in dit werk dan ook gekalibreerd als concentratie-sensoren.

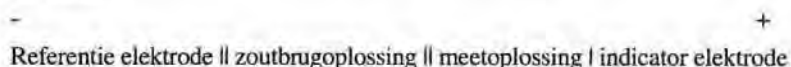
Alhoewel de keuze om de ionensterkte op 1 M te houden oorspronkelijk arbitrair was, blijkt dat verschillende auteurs⁵⁻⁶ deze ionensterkte aanduiden als het meest interessante milieu om stabiliteitsconstanten te bepalen. Dit moet als een compromis gezien worden tussen de noodzaak om de activiteitscoëfficiënten constant te houden en de hoeveelheid indifferent elektrolyt dat gebruikt wordt. Bij hogere concentraties aan indifferent elektrolyt stellen zich bijkomende problemen van zuiverheid en/of oplosbaarheid. Bovendien zullen de zwakke interacties tussen het indifferent elektrolyt en het metaalion en ligand nog meer uitgesproken zijn. Indien gewerkt wordt binnen het pH-gebied 2-12 zullen de ionen H^+ respectievelijk OH^- maximaal 1 % van de ionensterkte uitmaken en dit enkel in het grensgebied. Hierdoor kunnen de invloeden op diffusiepotentiaal en glaselektrode minimaal gehouden worden. Wanneer men alle mogelijke evenwichten voor een gegeven systeem wenst te beschouwen is een verandering in concentratie met een factor 10 van de individuele componenten nodig. Omdat millimolaire oplossingen beschouwd worden als de limietconcentraties voor betrouwbare metingen, vereisen deze veranderingen een minimum ionensterkte van 1 M⁵.

IUPAC⁴ raadt aan de experimentele opstelling en de rekenkundige procedures uit te testen door een experimentele studie van het Ni(II)-glycine-systeem, vermits de

stabiliteitsconstanten van dit systeem vrij accuraat gekend zijn. In deze studie zijn de pK_W , de zuurconstanten van ammoniak en ethyleendiamine en hun complexeringsconstanten met Ag(I) als referentie-systemen gebruikt, omdat er voor deze systemen eveneens goede constanten ter beschikking zijn in 1 M KNO_3 .

4.2 De elektroden

Volgens de IUPAC-conventie (Stockholm 1953) wordt een elektrochemische cel voorgesteld door⁷:



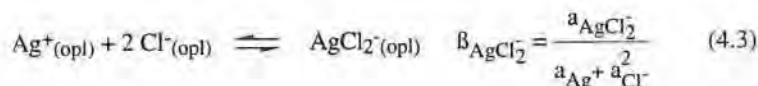
4.2.1 De Ag/AgCl-referentie-elektrode

Er bestaan verschillende referentie-elektroden waarbij de Hg/Hg₂Cl₂ (of calomel) en de Ag/AgCl-elektrode de belangrijkste en meest gebruikte zijn. Omwille van de kleine nadelen die de calomel-elektrode vertoont in vergelijking met de Ag/AgCl-elektrode waaronder een groter hysteresiseffect en een grotere gevoeligheid voor opladingsverschijnselen⁸⁻⁹, verkozen we de Ag/AgCl-elektrode als referentie-elektrode te gebruiken. De Argenthal[®]-elektrode is een Ag/AgCl-elektrode ontwikkeld door Ingold. Volgens de fabrikant vertoont deze elektrode door het gebruik van 'geactiveerde' AgCl-korreltjes bijna geen hysteresiseffect. Daardoor zou de elektrode bruikbaar zijn tot 130 °C⁹. In figuur 4.1a is een schets weergegeven van de Argenthal[®]-elektrode. Vereenvoudigd kan men stellen dat de Ag/AgCl-elektrode uit een zilverdraad bestaat die bedekt is met een laagje AgCl en gedompeld wordt in een oplossing met een constante Cl⁻-concentratie. Om verdampingseffecten tijdens de metingen te vermijden wordt een verzadigde KCl-oplossing (ongeveer 4.6 M) in evenwicht gebracht met het Ag/AgCl-draadje.

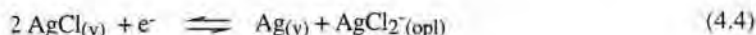
De evenwichten die de potentiaal van deze elektrode bepalen zijn:



Bij een grote overmaat aan Cl⁻-ionen zal er ook AgCl₂⁻ gevormd worden:



De totale elektrode reactie is:



Volgens de ideale Nernstvergelijking is de potentiaal gelijk aan:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{AgCl}_2} = E_0 - \frac{R.T}{F} \ln(\beta_{\text{AgCl}_2} K_S) - \frac{R.T}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-(\text{opl})}) \quad (4.5)$$

Mits $a_{\text{Cl}^-(\text{opl})}$ een constante is, zal de potentiaal bij constante temperatuur van de cel ook een constante zijn. De potentiaal t.o.v. een N.H.E. van een dergelijke elektrode bij 25 °C in een verzadigde KCl-oplossing is gelijk aan 198.9 mV ¹².

Een belangrijk nadeel van deze elektrode is dat, wanneer de elektrode rechtstreeks in een meetoplossing gedompeld wordt, er een diffusiepotentiaal kan ontstaan aan het grensooppervlak tussen de meetoplossing en de Argenthalelektrode als gevolg van het verschil in concentratie en aard van de ionen in beide oplossingen. Deze diffusie is rechtstreeks afhankelijk van de concentratiegradiënt en migratiesnelheid van de ionen.

Een ander nadeel is het feit dat door het lekken van Cl⁻-ionen van de referentie-elektrode in de oplossing de studie van de complexering van Ag(I) ernstig verstoord wordt door de vorming van AgCl-neerslag en -complexen. Het debiet van het verlies aan elektrolytoplossing wordt geschat op ongeveer 1 ml per 24 uur bij 25 °C bij een elektrode met een keramische frit⁹.

Het gebruik van een zoutbrug elimineert het tweede nadeel. Het eerste probleem blijft echter bestaan.

4.2.2 De zoutbrug

Een diffusiepotentiaal ontstaat aan de grens tussen 2 oplossingen die verschillen in concentratie en aard van de ionen. De potentiaal aan het grensooppervlak tussen een oplossing I aan de negatieve pool en een oplossing II aan de positieve pool wordt bij verwaarlozing van het solvent-transport gegeven door de vergelijking¹⁰:

$$E_j = E_{II} - E_I = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum \frac{T_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (4.6)$$

waarbij T_i , Z_i en a_i respectievelijk het transportgetal, de lading en de activiteit van het ion i voorstellen. Zo zal de diffusiepotentiaal groot zijn indien beide oplossingen ionen bevatten die grote verschillen vertonen in concentratie, mobiliteit en/of lading. Deze diffusiepotentiaal vormt een ernstig probleem in de potentiometrie omdat ze eveneens afhankelijk is van de constructie van de elektrode en bovendien experimenteel moeilijk reproduceerbaar blijkt te zijn¹². Bij het gebruik van de zoutbrug worden er in feite twee diffusiepotentialen opgebouwd: een eerste tussen de referentie-elektrode en de zoutbrugoplossing en een tweede tussen de zoutbrugoplossing en de meetoplossing. De vuloplossing dient zo gekozen te worden dat de som van deze twee diffusiepotentialen minimaal is.

De ideale vuloplossing voor een zoutbrug voldoet aan de volgende eisen¹¹:

- Het moet een oplossing zijn van een sterk binair elektrolyt in hetzelfde solvent als de meetoplossing.
- De concentratie moet voldoende hoger liggen dan die van de meetoplossing.
- Het elektrolyt van de zoutbrugoplossing moet equitransferent zijn d.w.z. dat het kationtransportgetal gelijk moet zijn aan het aniontransportgetal of dat de mobiliteiten van beide ionen gelijk moeten zijn.

Het ligt dan ook voor de hand om een waterige oplossing van KNO_3 als zoutbrugoplossing te kiezen.

Experimenteel blijkt de diffusiepotentiaal hoofdzakelijk afhankelijk te zijn van de concentratie van H^+ en OH^- -ionen als gevolg van hun hoge mobiliteit¹².

H^+	36.25	OH^-	20.64
K^+	7.61	Cl^-	7.91
Na^+	5.19	NO_3^-	7.41
Ag^+	6.42		

Tabel 4.1: mobiliteit μ ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) van enkele ionen bij 25°C¹³.

Via vereenvoudigen van de Henderson-vergelijking kan men aantonen dat de eenvoudigste modellen voor de diffusiepotentiaal beschreven kunnen worden door een combinatie van twee concentratietermen¹⁴⁻¹⁵:

$$E_J = J_H [H^+] + J_{OH} [OH^-] \quad (4.7)$$

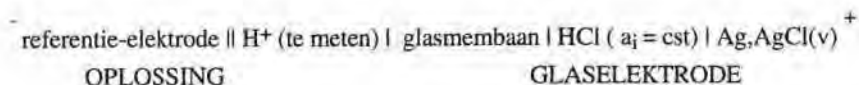
Indien bij zeer hoge ligandconcentraties ($> 0.05 \text{ M}$) gewerkt wordt, is het zeer waarschijnlijk dat de diffusiepotentiaal eveneens afhangt van de ligandconcentratie en dient dan mee in rekening gebracht te worden¹⁶.

In dit werk wordt een Schott-Geräte B511-zoutbrug met keramische frit gebruikt met 1.5 M KNO_3 als vuloplossing. Tijdens verschillende Gran-plot-experimenten werd de concentratie van de zoutbrugoplossing gevarieerd van 1 M tot 3 M KNO_3 . Hieruit bleek dat 1.5 M KNO_3 de beste resultaten gaf.

4.2.3 Indicatorelektroden

4.2.3.1 De glaselektrode

De protonconcentratie werd bepaald met een U 262-S7 Ingold-glaselektrode. Volgens de fabrikant zou deze elektrode een operationeel pH-bereik van 0-14 hebben en een zeer lage alkali-fout vertonen⁹. De inwendige weerstand wordt geschat op $250 \text{ M}\Omega$ bij 25°C ⁹. Het spannings-sigitaal wordt, om het signaal af te schermen van eventuele elektrische storingen, via een coaxiale kabel met aangepaste schroefdoop naar de potentiometers gebracht. De werking van de glaselektrode wordt aan de hand van de volgende elektrochemische cel verklaard:

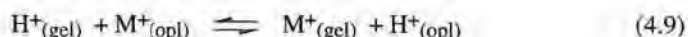


In de glaselektrode is een $Ag/AgCl$ -referentie-elektrode gedompeld in een waterige oplossing van HCl met een constante concentratie. Het glasmembraan bestaat uit 3 delen: een inwendige en een uitwendige actieve gellaag en een droge, inactieve middenlaag. Zowel de binnenste als de buitenste gellaag staan in contact met protonactiviteiten. De meest aanvaarde theorie voor de werking van de glaselektrode is dat een ionuitwisselingsproces in de buitenste gellaag van het membraan een grensfase-potentiaal doet ontstaan t.o.v. de inwendige referentie-oplossing¹⁷.

Wanneer de glaselektrode in het ideaal Nernstiaans gebied actief is, wordt de elektrodereactie bepaald door protonuitwisselingen tussen $\equiv SiO-H^+$ plaatsen in de gellaag en protonacceptors in oplossing, zodat de ontwikkelde potentiaal kan geschreven worden als:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+_{opl}}}{a_{H^+_{gel}}} \right) \quad (4.8)$$

Wanneer de oplossing een lage concentratie aan H^+ ionen en een hoge concentratie aan alkalimetaalionen heeft, kan er een ionenuitwisseling ontstaan in de gellaag:



zodat $a_{H^+}(gel)$ niet meer constant is. Dit is de zogenaamde alkalifout. De Nernstvergelijking werd daarom uitgebreid om hiermee rekening te houden¹⁸:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K_{HM} (a_{M^{n+}})^{1/n}) \quad (4.10)$$

$a_{M^{n+}}$ is de activiteit van het n valente metaalion M^{n+} , K_{HM} is de evenwichtsconstante van de ionenuitwisseling, K_{HM} wordt de selectiviteitscoëfficiënt genoemd. De vergelijking kan verder uitgebreid worden wanneer de elektrode tegelijk gevoelig is voor meerdere kationen. De samenstelling van het glasmembraan en de aard van het interfererend deeltje bepalen de selectiviteitscoëfficiënten die bij een glaselektrode voor binaire mengsels van metaalionen en protonen tussen 10^{-1} en 10^{-15} kunnen variëren. Een ideale protonconcentratieprobe in 1 M KNO_3 heeft voor K^+ dus een selectiviteitscoëfficiënt lager dan 10^{-15} wanneer men tot $pH = 12$ wil meten met een 0.1 % fout. Het is echter mogelijk de glassamenstelling zo te wijzigen dat K_{HM} zeer groot wordt voor een specifiek metaalion, zodat men van de glaselektrode een natrium- of een ammonium-gevoelige-elektrode maakt. In sterk zure oplossingen ($pH < 1.5$) kan er ook een 'zuur-fout' optreden. Dit zou te wijten zijn aan de migratie van de anionen van het zuur naar de gellaag en/of de verandering van de activiteit van het water in de gellaag¹⁹. Het langzaam oplossen van de gehydrateerde gellaag aan de buitenkant van de elektrode zou het instellen van het evenwicht eveneens kunnen bemoeilijken. De meeste onderzoekers raden dan ook aan om glaselektrodemetingen in waterig milieu enkel uit te voeren in het pH -gebied 2-12. Tot slot is er het probleem van de asymmetriepotentiaal. Wanneer gelijke oplossingen binnen en buiten de glaselektrode gebracht zijn en identieke referentie-elektroden in de oplossing en in de glaselektrode gebruikt worden, is er toch een klein potentiaalverschil. Dit is waarschijnlijk een gevolg van de verschillen in structuur en/of hydrataat van beide glasoppervlakten. Vermits dit fenomeen sterk tijdsafhankelijk is, is het nodig de glaselektrode regelmatig te herijken. Volgens Henry et al.²⁰ zou de asymmetriepotentiaal van de huidige glaselektroden, indien men bewegingen van de elektrode kan vermijden, minder dan 0.01 mV fluctueren binnen het tijdsbestek van een normale titratie.

Het is evident dat er uiterst voorzichtig met de glaselektrode moet omgegaan worden om de gehydrateerde gellaag mechanisch niet te beschadigen.

Tussen de metingen in wordt de elektrode bewaard in bigedestilleerd water.

4.2.3.2 De Ag/Ag₂S-elektrode

Voor het meten van de vrije Ag⁺-concentratie wordt een Orion 94-16-Ag/Ag₂S-elektrode gebruikt. Dit is een vaste stof membraanelektrode opgebouwd uit een geperst plaatje van het weinig oplosbare Ag₂S ($K_S = 10^{-51}$) dat geïncorporeerd wordt in een niet-reactief epoxy omhulsel (figuur 4.1b)²¹. De elektrode bevat geen inwendige oplossing. Een kabel verbindt het membraan (Ag₂S) met de voltmeter. Een zilverdraad is gebonden aan het membraan met een epoxide-hars dat fijn verdeeld zilver bevat en zo het elektrisch contact verzorgt²². Aldus zou een evenwicht kunnen ontstaan tussen het zilver en de zilverionen in het membraan:



Het grote voordeel van een dergelijke 'all solid state' elektrode is dat ze geen inwendige oplossing bevat die kan verdampen of weg kan lekken.

Tabel 4.2 vat de belangrijkste elektrodekaracteristieken van de Ag/Ag₂S-elektrode samen. De gegevens zijn afkomstig van de fabrikant (Orion)²³.

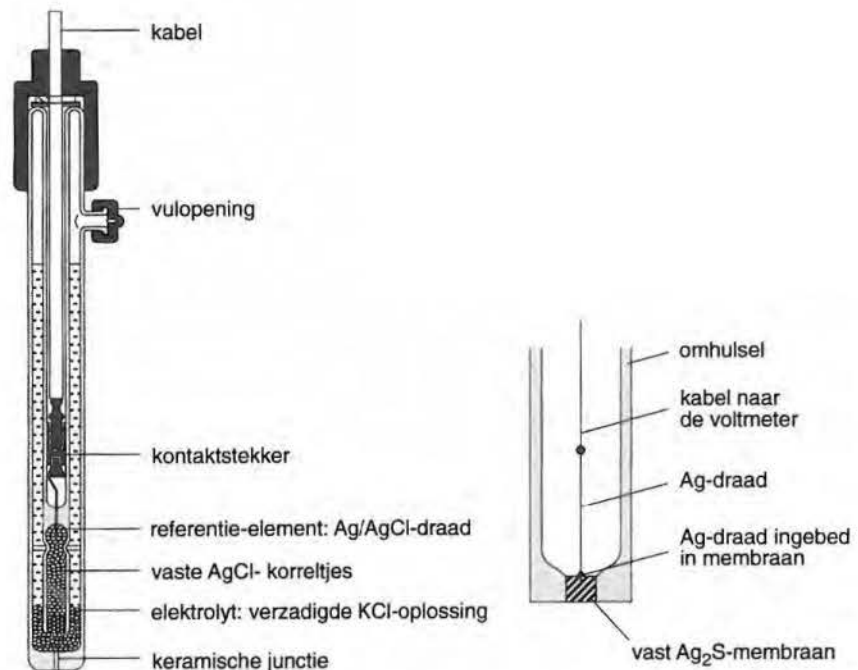
bruikbaar concentratiegebied:	1-10 ⁻⁷ M totaal zilver 1-10 ⁻²³ M vrij zilver
bruikbaar temperatuursgebied:	0-100 °C
bruikbaar pH-gebied:	2-12
transiënt antwoordtijd:	5 ms
belangrijkste interferentie:	Hg ²⁺ ($K_{\text{AgHg}} = 0.08$)
inwendige weerstand:	50-100 KΩ

Tabel 4.2: karakteristieken van de Orion 94-16-Ag/Ag₂S-elektrode.

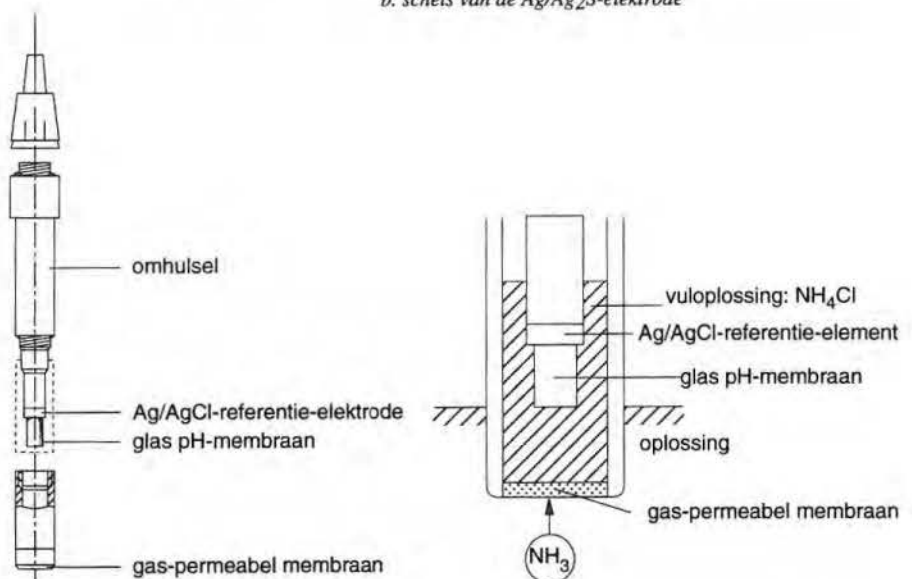
De elektrode kan ook als sulfide-probe gebruikt worden²³.

Volgende eigenschappen van de Ag/Ag₂S-elektrode vallen dadelijk op.

- De snelle antwoordtijden in vergelijking met de glaselektrode zijn spectaculair. De evenwichtspotentiaal (± 0.02 mV) wordt tijdens een titratie meestal bereikt na enkele seconden.



Figuur 4.1: a. schets van de Argenthal-elektrode
b. schets van de Ag/Ag₂S-elektrode



Figuur 4.2: a. schets van de NH₃-elektrode
b. evenwicht tussen oplossing en de NH₃-elektrode

• Met de Ag/Ag₂S-elektrode is het mogelijk om extreem lage [Ag⁺] te meten (10⁻²³ M) op voorwaarde dat de totale zilverconcentratie ($C_{Ag} = 10^{-6}$ M) voldoende gebufferd is²⁴. Bij nog lagere totale zilverconcentraties beginnen adsorptie-fenomenen een belangrijke rol te spelen. Via radiochemische²⁵ en A.A.S.-analysen²⁶ heeft men kunnen aantonen dat vooral op glazen oppervlakten (pyrex, borosilicaat glas), gezien de lage concentraties, significante hoeveelheden Ag(I) kunnen geadsorbeerd worden.

Aanzuren van zilveroplossingen of complexering met EDTA stabiliseert en vermindert dit effect enigszins. Het gebruik van polymere containers (polypropyleen, polyethyleen, teflon..) is in principe beter dan glas, maar daar worden eveneens adsorptiefenomenen waargenomen²⁷⁻³¹.

Desondanks rapporteren Müller et al.³³ en Durst et al.³⁴ een Nernstiaans gedrag voor de Ag/Ag₂S-elektrode tot 4×10^{-7} M C_{Ag} wanneer de metingen in een glazen cel in neutrale oplossingen zonder verdere voorzorgsmaatregelen uitgevoerd worden.

De kristallijne modificatie van zilver sulfide die in de elektrode gebruikt wordt staat bekend als acanthite (β modificatie van Ag₂S), is stabiel beneden 176 °C en is een ionengeleider voor Ag⁺³⁵. Alhoewel de Ag/Ag₂S-elektrode perfect de algemene potentiaalbetrekking volgt:

$$E = E_0' + \frac{RT}{F} \ln (a_{Ag^+} + K_{HM} (a_{M^{n+}})^{1/n})$$

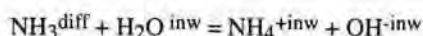
is er weinig geweten over het responsmechanisme van de elektrode of van de reacties die aan het oppervlak van de elektrode gebeuren. Het is algemeen aanvaard dat wanneer een Ag/Ag₂S-elektrode in een zilveroplossing gedompeld wordt er een uitwisseling van ionen tussen de oplossing en de kationvacatures van het membraan is, en dat er een grenspotentiaal opgebouwd wordt door een ruimte-ladingsmechanisme. De Marco et al.³⁵ hebben echter waargenomen dat de buitenste oppervlaktelaag van het membraan gehydrateerd is en dat gehydrateerde ionen deze laag niet kunnen penetreren. Een eenvoudig ionenuitwisselingsmechanisme is niet van toepassing op het Ag₂S-oppervlak. Het lijkt zelfs zeer waarschijnlijk dat redoxreacties een dominante rol spelen in het responsmechanisme van de Ag/Ag₂S-elektrode.

De Ag/Ag₂S-elektrode wordt droog bewaard.

4.2.3.3 De gecombineerde NH₃-elektrode als ligandsensor

Ammoniak en alifatisch gesubstitueerde monoaminen vertonen in waterige oplossing een hoge dampspanning, zodat het in principe mogelijk is de concentraties van deze liganden rechtstreeks te meten via een gas-gevoelige elektrode. Experimenten werden uitgevoerd met de Ingold NH₃-elektrode type 15 230 3000 om de bruikbaarheid ervan te testen³⁶.

De werking van de elektrode wordt verklaard aan de hand van de schema's in figuur 4.2a en 4.2b. De NH₃-elektrode bezit een hydrofoob gaspermeabel membraan dat de interne oplossing van de elektrode scheidt van de meetoplossing. Ionische deeltjes kunnen niet door het membraan heen³⁷. Inwendig zijn een glaselektrode en een Ag/AgCl-elektrode in contact met de vuloplossing. De vuloplossing bestaat uit een oplossing van NH₄Cl. Opgelost ammoniak uit de meetoplossing zal door het membraan diffunderen tot de partiële druk van ammoniak aan beide zijden van het membraan gelijk is. De partiële dampspanning is recht evenredig met de concentratie. De ammoniak die door het gasmembraan diffundeert (NH₃^{diff}) zal met het water in de inwendige oplossing (H₂O^{inw}, NH₄^{+inw}) reageren en zo het evenwicht lichtjes veranderen:



Het inwendige elektrodekoppel zal dit verschil registreren.

Wanneer het inwendige elektrolyt NH₄Cl vervangen wordt door een alkylammoniumchloride kan de sensor gevoelig (Nernstiaans) gemaakt worden voor die alkylaminen op voorwaarde dat ze een hoge dampspanning bezitten³⁸⁻⁴². NH₄Cl zelf kan ook gebruikt worden om monoaminen te detecteren door de relatief hoge selectiviteitscoëfficiënten voor die aminen, maar de responscurven zijn minder steil.

In een eerste stap werd de NH₃-elektrode via een batch methode geijkt, zoveel mogelijk rekening houdend met de specificaties opgegeven door de fabrikant ³⁶ (tabel 4.3), in het concentratiegebied 10⁻² tot 10⁻⁵ M NH₃ bij pH = 12. Aan één voorwaarde kon niet worden voldaan: de ionensterkte. Dit omdat de constanten in dit werk bij 1 M KNO₃ bepaald worden. We waren dus verplicht te testen hoe stringent de specificaties zijn. Al na enkele weken bleek het gaspermeabel membraan mechanische beschadigingen te vertonen (scheuren, opzwellingen..) met niet erg betrouwbare resultaten tot gevolg. Ijckurven in dezelfde oplossingen van twee opeenvolgende dagen vertoonden soms verschillen van 2 - 4 mV en de helling van de EMF / log(NH₃) grafieken varieerde tussen 58.0 en 53.0 mV / decade. De elektrode vertoonde dus geen ideaal Nernstiaans gedrag, waarschijnlijk als gevolg van de hoge ionensterkte in oplossing.

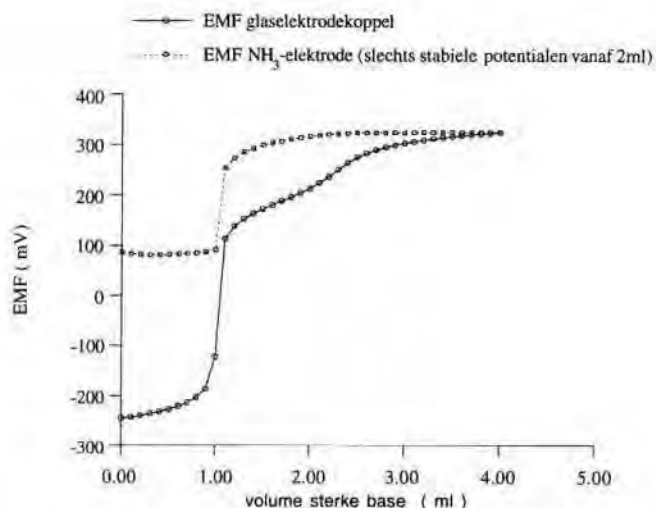
ionensterkte:	maximum 0.2 mol/l
pH-gebied:	pH > 11 (om alles in de ammoniak vorm te krijgen)
concentratiegebied:	5×10^{-2} M tot 10^{-6} M bijna Nernstiaans gedrag
antwoordtijd:	ongeveer 1 min indien $[\text{NH}_3] > 10^{-5}$ M
conditioneren:	een half uur in 0.1 M NaOH met NH_3 voor gebruik om de 4 uur herijken
levensduur membraan:	enkele maanden
precisie:	2 % fout (0.5 mV)

Tabel 4.3: specificaties van de NH_3 -elektrode volgens de fabrikant³⁶.

Enkele auteurs waaronder Lopez en Reichnitz ³⁹ vermelden dat de ammoniakelektrode ook in de gasfase kon gebruikt worden. Dezelfde ijkingsexperimenten werden uitgevoerd, maar met de NH_3 -elektrode boven de oplossing. Lange evenwichtstijden zijn het gevolg van deze procedure en bovendien verbeterde de reproduceerbaarheid van de potentiaalmetingen niet.

Om het pH-effect te testen werden pK_A -titraties uitgevoerd van oplossingen met (0.001 M HNO_3 + 0.01 M NH_4NO_3 + 0.989 M KNO_3) met (0.1 M KOH + 1.0 M KNO_3) (figuur 4.7) met de gecombineerde NH_3 -elektrode boven de oplossing en een glas/Argenthal-koppel in de oplossing. In het zure gebied (pH < 7.0) komt de NH_3 -elektrode nooit tot evenwicht (wat te verwachten is) en in het buffer-gebied komt ze zeer traag tot evenwicht. Wanneer de pK_A van NH_4^+ in 1 M KNO_3 en de pH-waarden van de individuele meetpunten gekend zijn, kan er een correlatie getrokken worden met de vrije NH_3 concentratie in oplossing en de potentiaal van de NH_3 -elektrode, om zo afwijkingen te detecteren. Het blijkt dat pas bij hogere pH-waarden, wanneer het ammonium volledig geneutraliseerd is, de elektrode zich goed (ongeveer Nernstiaans) gaat gedragen.

Uiteindelijk werd er besloten de NH_3 -elektrode niet te gebruiken bij de evenwichtstudies omwille van de onredelijk lange evenwichtstijden (soms 10-15 minuten), de relatief slechte reproduceerbaarheid (2-4 mV) en het kleine operationele pH-gebied.



***Figuur 4.3:** een typische titratiecurve gemeten met een NH₃-elektrode en een glaselektrode. Hierbij werd 50 ml (0.01 M NH₄NO₃ + 0.99 M KNO₃) en 10 ml (0.04 HNO₃ + 0.96 M KNO₃) getitreerd met (0.4 M KOH + 1.0 M KNO₃).*

4.3 Potentiaalmetingen

4.3.1 De potentiometers

Twee typen potentiometer worden gebruikt bij de potentiaalmetingen. Voor de hoogohmige glaselektrode wordt een digitale Radiometer PHM 64 of 84 met een resolutie van 0.1 mV gebruikt. Deze heeft een ingangsimpedantie groter dan $10^{12} \Omega$. De accuraatheid van de potentiaalmeting wordt op 0.2 mV geschat of $< 0.05 \%$ binnen het ± 1500 mV potentiaal-bereik⁴³.

Omdat de Ag/Ag₂S-elektrode een veel kleinere inwendige weerstand heeft ($< 1 \text{ M}\Omega$) kan een digitale voltmeter Keithley 190 of 197 gebruikt worden met een resolutie van 0.01 mV zonder het signaal te versterken. De accuraatheid van deze voltmeters wordt tussen 0.05 en 0.1 mV geschat. Deze voltmeters hebben een inwendige weerstand $> 2 \text{ G}\Omega$ ⁴⁴. De bruikbaarheid van de voltmeters werd getest door een geijkte spanning van 500.0 mV met een Knick spanningsbron aan te leggen over een weerstand van $1 \text{ M}\Omega$. Geen spanningsverlies was merkbaar bij beide voltmeters.

4.3.2 Evenwichtscriteria

De potentiaalrespons van een elektrodekoppel op een chemisch systeem in evenwicht volgt ongeveer een asymptotische functie in de tijd. Volgens Chang⁴⁵ kan dit via een 'eerste orde' relatie gebeuren, maar er wordt algemeen aangenomen dat de respons veel complexer gebeurt⁴⁶⁻⁴⁸.

Als men voor een gegeven titratiepunt een stabiele potentiaal van een elektrode wil bepalen is het daarom nodig een arbitrair criterium te kiezen, om vast te stellen wanneer er sprake is van 'evenwicht'. Dit criterium is in feite een compromis-oplossing tussen de tijd nodig om het chemisch evenwicht te bereiken in het systeem na verandering van de massabalansen en het vermijden van tijdsafhankelijke fenomenen zoals een verdampingseffect of verandering van de asymmetrie-potentiaal.

Voor de glaselektrode wordt het volgende criterium gekozen. Na iedere toevoeging aan het systeem is er een wachttijd van 20 s, gevolgd door een uitlezing van de potentiometer iedere seconde gedurende een halve minuut. Er wordt een gemiddelde gemaakt: E_i . De 20 seconden wachttijd wordt herhaald, gevolgd door een halve minuut gegevens opname. Het nieuwe gemiddelde E_{i+1} wordt vergeleken met het vorige. Indien er aan de voorwaarde $|E_{i+1} - E_i| < 0.05$ mV voldaan wordt, kan er verder getitreerd worden, anders wordt de meetcyclus herhaald en dit gedurende een maximale periode van 4 minuten. Voor het Ag/Ag₂S-elektrodekoppel werd het principe gehandhaafd maar met $|E_{i+1} - E_i| < 0.02$ mV, mogelijk door de betere resolutie van de Keithley voltmeters. Het is vanzelfsprekend dat identieke evenwichtscriteria gebruikt worden bij de kalibratie van de elektroden en de studie van de complexeringsreacties.

4.4 De klassieke titratieopstelling en gegevens-transmissie

Alle metingen worden uitgevoerd in een kast gethermostatiseerd op $25.0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. De meetoplossing wordt gepipeteerd of toegevoegd met automatische buretten in een glazen dubbelwandig reactievat dat afzonderlijk gethermostatiseerd wordt op $25.00\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$ met behulp van een thermostaat Haake F3. Toevoeging van titrant tijdens de titratie gebeurt via een diffusieloze buretpunt om diffusie van de oplossing naar het titrant en omgekeerd te vermijden. Het deksel van de titratiecel is zo aangepast dat het lekvrij op de cel kan worden aangesloten. De boringen in het deksel voor de antidiffusieburetpunt, de elektroden en gasbubbler hebben de standaard diameter B14 gekregen en zijn eveneens lekvrij. In de wand van het deksel is een klein gaatje voorzien om eventuele overdruk in de cel te vermijden. Dit kan indien nodig ook afgesloten worden. Er zijn twee andere dubbelwandige reactievaten in de kast aanwezig om afzonderlijk de glaselektrode en de Ag/Ag₂S-elektrode vóór en na de experimenten extern te iken. Alle oplossingen en

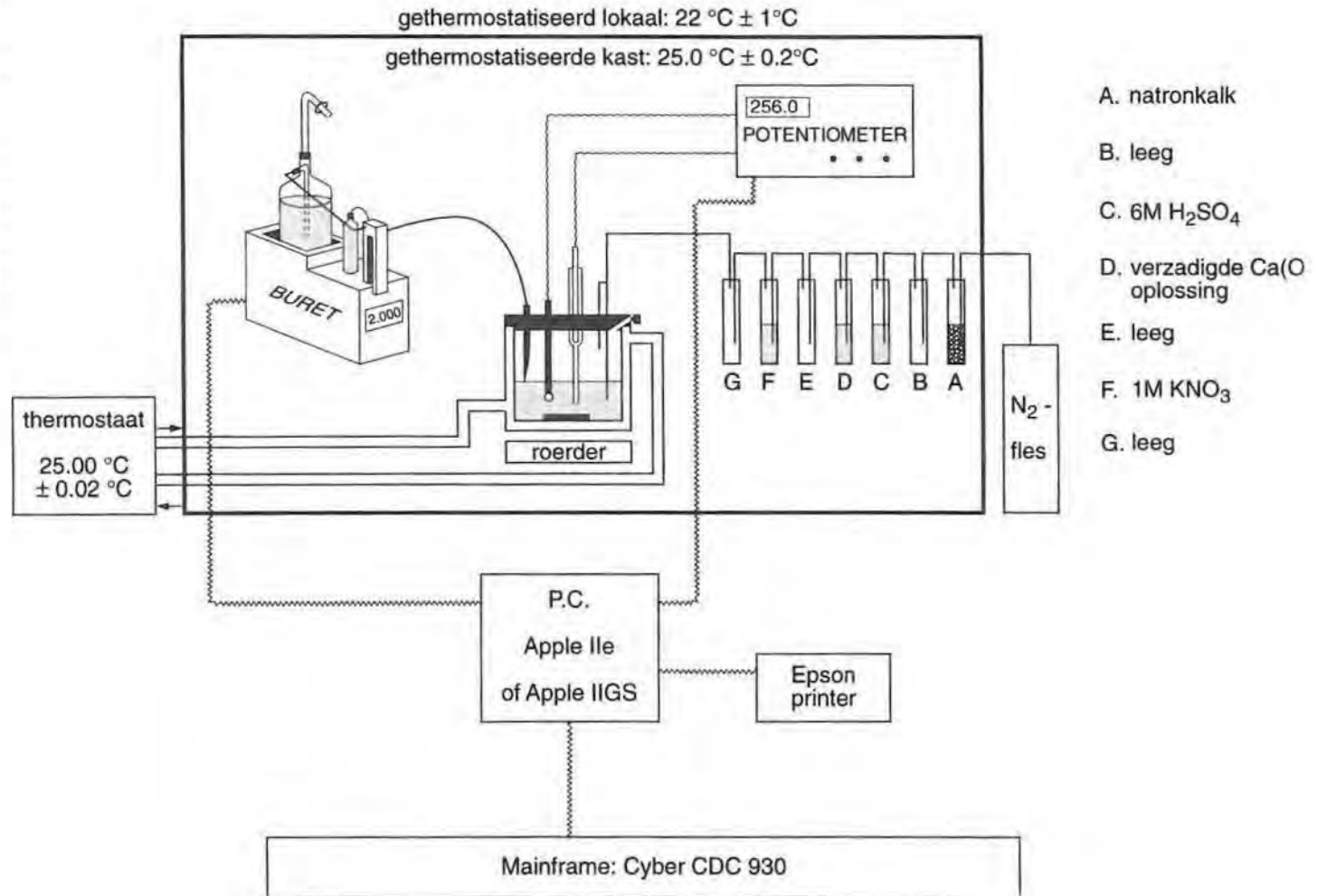
elektroden worden bewaard in deze kast. De temperatuur in de kast en in het thermostaatbad worden regelmatig gecontroleerd met een digitale thermometer Yellow Springs Instrument Model 49 TA voorzien van een YSI 400 probe. Dit toestel heeft in het temperatuursinterval 20 - 43 °C een accuraatheid van 0.01 °C. Onder ieder reactievat zit een magnetische roerder met een polystyreen plaatje om mogelijke warmtetransfer tussen de roerder en het vat te vermijden.

Het N₂-gas (L' Air Liquide A₂₈ of A₅₂) dat voor en tijdens de metingen gebruikt wordt, wordt vooraf doorheen natronkalk, 6 N H₂SO₄, verzadigde Ca(OH)₂-oplossing en tenslotte 1 M KNO₃ gestuurd om CO₂ en andere zure of basische resten te verwijderen en bovendien dezelfde dampspanning te verkrijgen als de meetoplossing. Met fijnschroefregelaars wordt het debiet van het gas door de meetoplossing gecontroleerd.

Een Apple IIe of II GC microcomputer werd gebruikt voor de controle van de potentiometrische meetopstelling. Het sturingsprogramma werd geschreven in UCSD-Pascal met geïncorporeerde Assembler subroutines dat via I/O 32 kaarten de automatische Schott T100 buretten stuurt en de Radiometer PHM 64/84 potentiometers en Keithley 190 uitleest. Een commerciële IEEE-interface print werd gebruikt voor het uitlezen van de Keithley 197 potentiometer. De Assembler subroutines en de I/O 32 kaarten werden in samenwerking met laatstejaars studenten industrieel ingenieurs van de IHR Hasselt ontwikkeld^{49,50}. Na iedere evenwichtsmeting is er een 'print out' op een Epson printer van het toegevoegd volume, de evenwichtspotential en de evenwichtstijd. Op het einde van de titratie worden de gegevens bewaard op een diskette. Deze gegevens kunnen dan doorgestuurd worden naar de CDC CYBER 930 mainframe computer om verder geanalyseerd te worden. De opstelling is voorgesteld in figuur 4.3.

KLASSIEKE POTENTIOMETRISCHE OPSTELLING

Figuur 4.3: potentiometrische opstelling.



4.5 Ijking van het meetsysteem

4.5.1 Kalibratie van de pipetten en de automatische buretten

Enkel pipetten van klasse A, geijkt bij 25 °C worden gebruikt. De pipetten worden regelmatig herijkt met bigedestilleerd, gedeïoniseerd water bij 25 °C ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{298,15} = 0.997075 \text{ g/ml}$)⁵¹. De pipetten blijken systematisch een negatieve fout te vertonen:

pipet van	50 ml = 49.92 ± 0.01 ml
	25 ml = 24.96 ± 0.01 ml
	20 ml = 19.98 ± 0.01 ml
	10 ml = 9.99 ± 0.01 ml

De automatische Schott T100-bureten van 5, 10, 20 en 50 ml worden eveneens regelmatig geijkt met bigedestilleerd water en de standaardafwijkingen zijn van dezelfde grootte orde als het laatste cijfer op het display.

Schott T100-buret van	5 ml = 5.000 ± 0.002 ml
	10 ml = 10.00 ± 0.01 ml
	20 ml = 10.00 ± 0.01 ml
	50 ml = 50.00 ± 0.01 ml

Het regelmatig herijken van de automatische buretten is zeker nodig. Het blijkt, vooral bij de buretten die sterke base bevatten, dat het volume van de glazen cylinder tussen de 0.2 en 0.6 % kan vergroten per jaar als gevolg van de alkali-aantasting van het glazen oppervlak⁵². In eerste instantie zijn deze volumevergrotingen niet zo dramatisch omdat meestal dezelfde buret gebruikt wordt bij standaardisatie van het titrant en zo het effect gecompenseerd wordt. Maar het is vanzelfsprekend dat men dergelijke systematische fouten liever vermijdt.

Geen enkel titratiesysteem is lekdicht. Om te vermijden dat er minuscule luchtbelletjes in de leidingen voorkomen en zo volumefouten gegenereerd worden, wordt eerst tegen de leidingen zachtjes getikt om de eventuele luchtbelletjes los te maken. Vervolgens worden de leidingen minstens 3 maal voorgespoeld alvorens een titratie gestart wordt.

4.5.2 Kalibratie van de glaselektrode en bepaling van de operationele pK_w

4.5.2.1 Mogelijke technieken

Wanneer we een standaard HNO_3 -oplossing met een standaard, CO_2 -vrije KOH -oplossing titreren in een CO_2 -vrije en constant hoog ionaire omgeving, is van ieder titratiepunt langs de zure kant de H^+ -concentratie en langs de base kant de OH^- -concentratie gekend. Indien de protonconcentratie gevolgd wordt door een glaselektrodekoppel in de oplossing kunnen de bekomen potentiaal/volume gegevens op verschillende wijzen geanalyseerd worden. We beperken ons hier tot de drie meest gebruikte technieken: de Gran-plot, de E_0 -analyse en de multiparameter-fit. Deze drie technieken stellen ons in staat de karakteristieken van het glaselektrodekoppel zoals de E_0 , het Nernstiaans gedrag, de diffusiepotentialen van het titratie-systeem na te gaan.

• De Gran-plot

De Gran-plot-techniek werd bedacht door G. Gran⁵³ en is een verfijning van een vergelijkbare functie eerder voorgesteld door P. Sørensen⁵⁴. In dit werk wordt de procedure van Rossotti en Rossotti⁵⁵⁻⁵⁷ gevolgd. De relevante vergelijkingen zijn hieronder verkort weergegeven.

Bij een titratie van een sterk zuur met een sterke base wordt $[H^+]$ van ieder titratiepunt vóór het equivalentiepunt gegeven door:

$$[H^+] = \frac{V_0 A - V_i B}{V_0 + V_i} \quad (4.11)$$

met A de initiële concentratie van het sterk zuur

B de initiële concentratie van de sterke base

V_0 het initieel volume sterk zuur

V_i het toegevoegd volume sterke base

Vergelijking 4.11 houdt geen rekening met de $[H^+]$ van de dissociatie van water die relevant begint te worden in de buurt van het equivalentiepunt. Bij het equivalentiepunt geldt:

$$V_0 A = V_e B \quad (4.12)$$

Hierin is V_e het toegevoegd volume sterke base bij het equivalentiepunt. Substitutie van deze vergelijking in 4.11 geeft:

$$[H^+] = \frac{B (V_e - V_i)}{V_0 + V_i} = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad (4.13)$$

met K_w = ionenprodukt van H_2O .

De functie ϕ_1 definieert men door vergelijking:

$$\phi_1 = (V_0 + V_i) 10^{-E F / (2.303 R T)} \quad (4.14)$$

Wanneer men de algemene potentiaalbetrekking van het glaselektrodekoppel, samen met vergelijking 4.12 in 4.14 substitueert bekomt men:

$$\phi_1 = B (V_e - V_i) \gamma_{H^+} 10^{-(E_0 + E_j) F / (2.303 R T)} \quad (4.15)$$

Voorbij het equivalentiepunt vindt men $[H^+]$ door

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w (V_0 + V_i)}{B (V_i - V_e)} \quad (4.16)$$

Op analoge wijze definieert men ϕ_2 door vergelijking:

$$\phi_2 = (V_0 + V_i) 10^{E F / (2.303 R T)} \quad (4.17)$$

Opnieuw vindt men door substitutie van de algemene potentiaalbetrekking van de glaselektrode en vergelijking 4.15 in 4.17:

$$\phi_2 = \frac{B (V_e - V_i)}{\gamma_{H^+} K_w} 10^{(E_0 + E_j) F / (2.303 R T)} \quad (4.18)$$

Zet men ϕ_1 en ϕ_2 uit ten opzichte van het toegevoegd volume dan zou men twee rechten moeten bekomen indien E_j , E_0 , γ_{H^+} , T en K_w tijdens de titratie constant zijn, de toegevoegde volumes correct zijn en er geen CO_2 als carbonaat aanwezig is in de sterke base of diffundeert in het reactievat tijdens de titratie. Beide rechten noemt men de Gran-plot. Uit de algemene potentiaalbetrekking van de glaselektrode volgt dat:

$$[H^+] = \frac{10^{-E F / (2.303 R T)}}{\gamma_{H^+} 10^{-(E_0 + E_j) F / (2.303 R T)}} \quad (4.19)$$

Uit de meting van E kan men dus $[H^+]$ berekenen op voorwaarde dat de noemer van vergelijking 4.19 gekend is. Deze noemer stellen we gelijk aan γ .

$$\gamma = \gamma_{H^+} 10^{-(E_0 + E_j) F / (2.303 R T)} \quad (4.20)$$

γ kan bepaald worden uit de helling ϕ_1 vs. V van de Gran-plot.

De K_w kan berekend worden door de helling S uit ϕ_1 (vgl. 4.15) en de helling S' uit ϕ_2 (vgl. 4.18) te combineren:

$$S = -B \gamma_{H^+} 10^{-(E_0 + E_j) F / (2.303 R T)} \quad (4.21)$$

$$S' = - \frac{B}{\gamma_{H^+} K_w 10^{-(E_0 + E_j) F / (2.303 R T)}} \quad (4.22)$$

zodat

$$K_w = \frac{-B^2}{S \cdot S'} \quad (4.23)$$

Omdat B gekend is en S en S' experimenteel bepaald worden, kan men de K_w uitrekenen. De grootte van γ is functie van de temperatuur, de aard van de zoutbrug, de ionensterkte in het reaktiemidden en het elektrodekoppel. Er wordt experimenteel getracht deze dan ook zo constant mogelijk te houden. Wanneer gebruik gemaakt wordt van verdunde oplossingen van sterk zuur en sterke base zullen er afwijkingen optreden in de buurt van $pH = 7$ als gevolg van de verwaarlozing van de eigendissociatie van water.

De Gran-plot is door zijn gevoeligheid voor de verschillende factoren een krachtig werktuig voor de analytische elektrochemicus. Ter illustratie:

- De kromming van de ϕ_1 en ϕ_2 lineaire functies in sterk zuur of in sterk basisch midden als gevolg van de sterk veranderende diffusiepotentialen is goed beschreven in de literatuur⁵⁶. De correlatiecoëfficiënten van de rechten zullen systematisch slechter worden naarmate de diffusiepotentialen in het gebied aan belang winnen. Een onderzoek van de residuen ($\phi_{exp} - \phi_{ber}$) zal dan ook systematische tendensen opleveren.

- De ligging van het snijpunt van de twee rechten ϕ_1 en ϕ_2 (als men zeker is dat de diffusiepotentialen constant of verwaarloosbaar zijn) vertelt de onderzoeker iets over de nauwkeurigheid van de bereide standaardoplossingen en over het toevoegsysteem. Indien deze ligging niet perfect klopt met hetgeen men verwacht aan de hand van de standaardoplossingen moet de fout gezocht worden in de bereiding van de oplossingen of in het titratie-systeem.

- Uit vergelijkingen 4.15 en 4.17 volgt dat bij het equivalentiepunt ($V_i = V_e$) theoretisch $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ of m.a.w. de rechten moeten elkaar kruisen op de x-as bij het equivalentievolume bij een waarde $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$. Er wordt algemeen aangenomen dat indien de twee rechten φ_1 en φ_2 mekaar snijden onder de x-as, er CO_3^{2-} aanwezig is in de sterke base of dat er CO_2 in de reactiecel diffundeert tijdens de titratie⁵⁸. Aan de hand van het verschil in de posities waar deze rechten de x-as kruisen kan men berekenen hoeveel CO_2 onder de vorm van carbonaat aanwezig was in de oplossing tijdens de titratie. Het is duidelijk dat deze minimaal moet zijn om goede titraties te bekomen. De K_w is door vergelijking 4.23 dan ook zeer gevoelig voor deze contaminatie. Experimenteel blijkt dat het bijna onmogelijk is om perfect CO_3^{2-} vrije KOH-oplossingen te bereiden⁵⁷. Vroeger werden KOH-oplossingen bereid door geconcentreerde base-oplossingen te behandelen met $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^{60,61}, het weinig oplosbare BaCO_3 af te filtreren en het overtollige Ba^{2+} met een Ba^{2+} - K^+ -ionenuitwisselaar te verwijderen of gewoon door de oorspronkelijke sterke base-oplossing door een CO_3^{2-} - OH^- -ionenuitwisselaar te sturen⁶¹. Tegenwoordig worden KOH-oplossingen bereid door commercieel 'CO₂ -free' KOH-ampoules te verdunnen. Martell beweert dat dergelijke ampoules tussen de 0.5 en 1.5 % carbonaat kunnen bevatten⁶³. Onze experimentele gegevens daarentegen wijzen uit dat een carbonaatgehalte van ongeveer 0.2 % haalbaar is met oplossingen bereid vanuit Merck KOH-ampoules p.a. zodat de optie om OH^- door coulometrie⁶⁴ te genereren onnodig is. Het is duidelijk dat oplossingen slechter worden in de tijd door de onvermijdelijke adsorptie van CO_2 door lekken in het titratiesysteem. Oplossingen ouder dan 14 dagen beginnen de grens van 0.5 % te overschrijden en worden dan ook geëlimineerd. We zijn van oordeel dat voor dergelijke kleine carbonaatcontaminaties aanpassingen in de protonmassabalans overbodig zijn. Men kan zich bovendien afvragen of dergelijke kleine afwijkingen wel degelijk afkomstig zijn van de carbonaatcontaminatie en niet van de verwaarlozing van de autodissociatie van H_2O of van problemen geassocieerd met de onvolledigheid van de reactie of van de onstabiele meetpunten in de buurt van het equivalentiepunt⁶⁵.

• De E_0 -analyse

De E_0 -analyse betreft van de algemene potentiaalbetrekking voor de glaselektrode:

$$E = E_0' + s_{\text{exp}} \log [\text{H}^+] + E_j \quad (4.24)$$

met s_{exp} = experimentele helling en $E_0' = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{H}^+} + E_{j \text{ cst}}$

In eerste instantie wordt aangenomen dat E_j kan beschreven worden door een lineaire functie van H^+ en OH^- . Een eventuele constante term ($E_{j \text{ cst}}$) zit in de E_0' :

$$E_j = J_H [H^+] + J_{OH} [OH^-] \quad (4.25)$$

In het zure gebied is de potentiaalbetrekking gelijk aan:

$$E = E_0' + s_{\text{exp}} \log [H^+] + J_H [H^+] \quad (4.26)$$

omdat de diffusiepotentiaal afkomstig van de OH^- -term in dit gebied minimaal is.

Indien de zuur- en baseconcentraties perfect gekend zijn, zal een grafiek van

($E - s_{\text{exp}}^{\text{zuur}} \log [H^+]$) vs. $[H^+]$ van meetpunten in het zure gebied een rechte opleveren met een intercept gelijk aan E_0' en een helling gelijk aan J_H .

Een analoge vergelijking voor de base kant van de titratie kan men bekomen door het ionenprodukt van water K_w (vgl. 4.27) in de algemene potentiaalvergelijking te substitueren⁶⁶:

$$K_w = [H^+] [OH^-] \quad (4.27)$$

$$E = E_0' + s_{\text{exp}}^{\text{base}} \log [H^+] + J_H [H^+] + J_{OH} [OH^-] \quad (4.28)$$

Omdat $J_H [H^+]$ verwaarloosbaar is in basisch milieu wordt 4.28:

$$E = E_0' + s_{\text{exp}}^{\text{base}} \log K_w / [OH^-] + J_{OH} [OH^-] \quad (4.29)$$

$$\text{Als} \quad E_0'^{\text{base}} = E_0' + s_{\text{exp}}^{\text{base}} \log K_w \quad (4.30)$$

$$\text{geldt} \quad E = E_0'^{\text{base}} - s_{\text{exp}}^{\text{base}} \log [OH^-] + J_{OH} [OH^-] \quad (4.31)$$

Wanneer ($E + s_{\text{exp}}^{\text{base}} \log [OH^-]$) uitgezet wordt t.o.v. $[OH^-]$ kan men $E_0'^{\text{base}}$ en J_{OH} berekenen.

Indien de elektrode zich Nernstiaans gedraagt in het zure en het basische gebied zal bij 25°C: $s_{\text{exp}}^{\text{zuur}} = s_{\text{exp}}^{\text{base}} = 59.16$. De K_w kan dan berekend worden door vgl. 4.30. Indien beide grafieken aantonen dat de diffusie verwaarloosbaar is, kan men door E t.o.v. $\log [H^+]$ of $\log [OH^-]$ uit te zetten, nagaan ofwel degelijk aan het Nernstiaans gedrag voldaan wordt.

Deze manier van werken kende in de literatuur vrij veel succes. We verwijzen hier o.a. naar het werk van Still⁶⁷, Liberti & Light⁶⁸ en Dyrssen⁶⁹ waar enkele uitgewerkte voorbeelden beschreven zijn.

• De multiparameter-fit

De theoretische $[H^+]$ concentratie van ieder titratiepunt van een titratie van een sterk zuur met een sterke base in ideale omstandigheden (zie hierboven) en rekening houdend met de autodissociatie van H_2O , wordt gegeven door de vergelijking:

$$[H^+] = \frac{\frac{V_0 A - V_i B}{V_0 + V_i} + \sqrt{\left(\frac{V_0 A - V_i B}{V_0 + V_i}\right)^2 - 4 K_w}}{2} \quad (4.32)$$

Deze vergelijking kan ingebouwd worden in de algemene potentiaalbetrekking van de glaselektrode. In eerste instantie, bij Nernstiaans gedrag zonder rekening te houden met de diffusiepotentialen, moeten er twee parameters berekend worden: E_0' en K_w aan de hand van de andere gekende variabelen: E , V_0 , V_i , A , B , $sl_{exp} = 59.16$ (bij $25^\circ C$). Vermits een typische zuur-base-titratie 30 tot 40 experimentele punten bevat, kunnen de parameters berekend worden met een niet-lineaire kleinste-kwadraten-methode. Indien men ook andere parameters wil optimaliseren kan het model uitgebreid worden naar die parameters toe:

model 1: $E = E_0' + 59.16 \log [H^+]$; parameters: E_0' en K_w

model 2: $E = E_0' + 59.16 \log [H^+]$; parameters: E_0' , B en K_w

model 3: $E = E_0' + 59.16 \log [H^+] + J_H [H^+]$; parameters: E_0' , B , K_w en J_H

model 4: $E = E_0' + sl_{exp} \log [H^+]$; parameters: E_0' , sl_{exp} en K_w
enz.

Vergelijking 4.32 kan natuurlijk ook herschreven worden zodat ze enkel geldig is in het zure gebied. Dit is handig indien men de elektrodeparameters (E_0' , sl_{exp} , J_H) wil bepalen en optimaliseren zonder kennis te hebben van de K_w . Een dergelijk systeem werd door Luts⁷⁰ uitgewerkt wat op een E_0 -analyse langs de zure kant neerkomt. Het carbonaateffect wordt in deze techniek verwaarloosd.

Een programma EOTIT werd in Fortran '77 geschreven ; het combineert deze drie technieken en kan de parameters voor een gegeven sterk zuur - sterke base titratie berekenen. Indien aan alle dwingende experimentele voorwaarden voldaan wordt (geen carbonaatcontaminatie, diffusiepotentialen constant of verwaarloosbaar, ideaal gedrag van de elektrode en van het toevoegsysteem...) moeten de resultaten van de drie rekentechnieken identiek of op zijn minst vergelijkbaar zijn binnen de standaard afwijkingen van de te bepalen constanten. Meer details over de werking van EOTIT zijn gegeven in de appendix A.

4.5.2.2 Resultaten

In een eerste stap werd gepoogd een schatting van de diffusiepotentialen van het glaselektrode-systeem te bepalen. Hierbij werd 20.00 ml (0.040 M HNO_3 + 0.96 M KNO_3) getitreerd met (0.4 M KOH + 1.00 M KNO_3).

Er wordt een afvlakking van de ϕ_1 -functie in het zure gebied van de Gran-plot waargenomen. De correlatiecoëfficiënt van de ϕ_1 -functie is vrij slecht. Om de systematische afwijkingen te accentueren worden de %-residuen berekend volgens vergelijking 4.33 en zijn voorgesteld in figuur 4.4b.

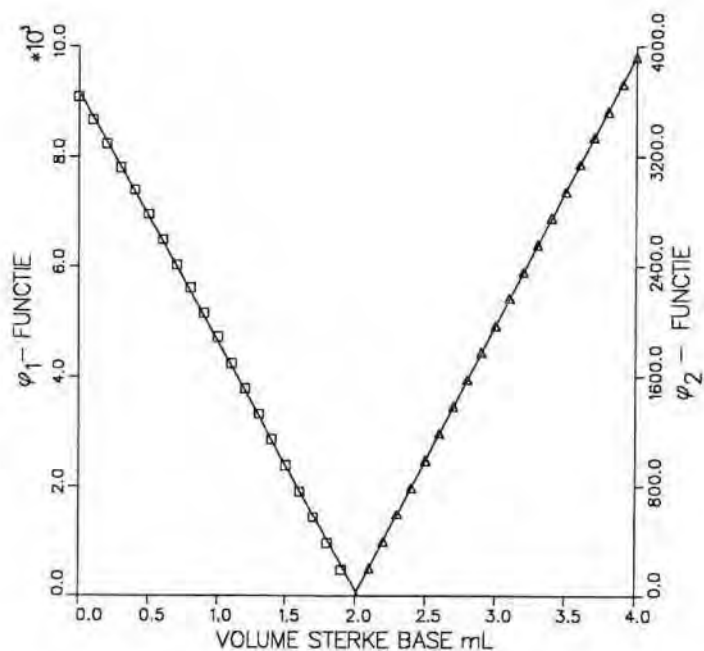
$$\% \text{ afwijking} = \frac{\phi_{\text{experimenteel}} - \phi_{\text{berekend}}}{\phi_{\text{experimenteel}}} 100 \quad (4.33)$$

In het zure gebied van figuur 4.4b is duidelijk waar te nemen dat de %-afwijking van de ϕ_1 - functie systematisch verandert van -1 % naar + 1.5 % en dan terug daalt. In het base gebied zijn de afwijkingen minder uitgesproken.

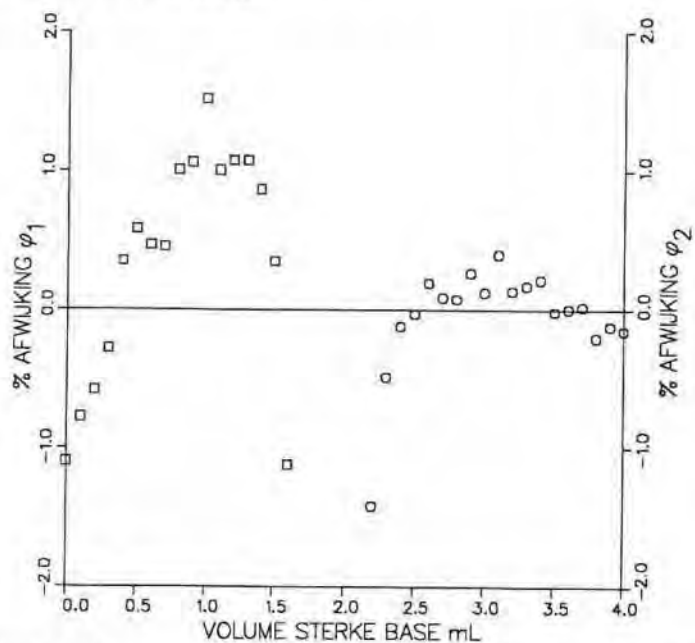
Door een E_0 -analyse (figuur 4.5a) op de gegevens in het zure gebied uit te voeren (vgl. 4.26) werd een waarde voor J_H berekend van $-40 \pm 10 \text{ mV/l}$ hetgeen vergelijkbaar is met literatuurwaarden (Maeda et al.⁷¹: $J_H = -44.5 \text{ mV/l}$). J_{OH} blijkt verwaarloosbaar te zijn tot $\text{pH} = 12$ (figuur 4.5 b).

Een definitieve ijking wordt daarom uitgevoerd door 20.00 ml (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) te titreren met (0.1 M KOH + 1.00 M KNO_3).

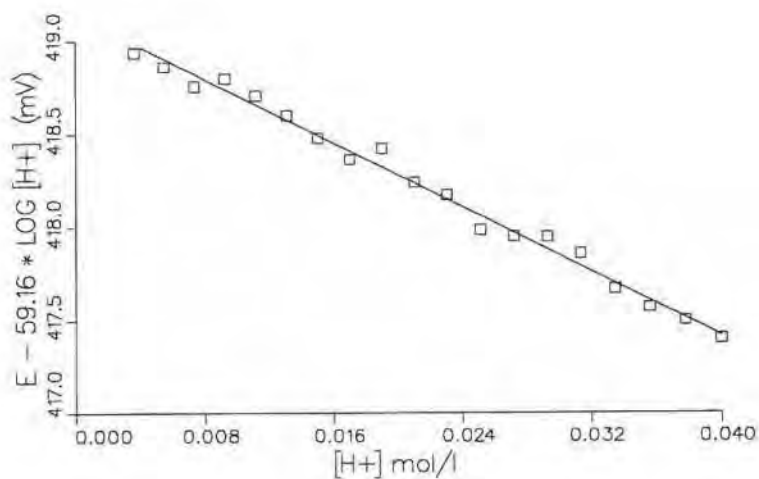
E_J wordt hier op 0.2 mV geschat, wat de accuraatheid is van de potentiometer en dus verwaarloosbaar in dit gebied. De Gran-plot van deze titratie met de residuen analyse is voorgesteld in figuren 4.6a-b. De %-residuen in het zure gebied zijn kleiner en beter dan in figuur 4.5b. De E_0 -analysen (figuur 4.7a-b) zijn eveneens aanvaardbaar en vertonen geen junctie-verschijnselen in het zure of base gebied.



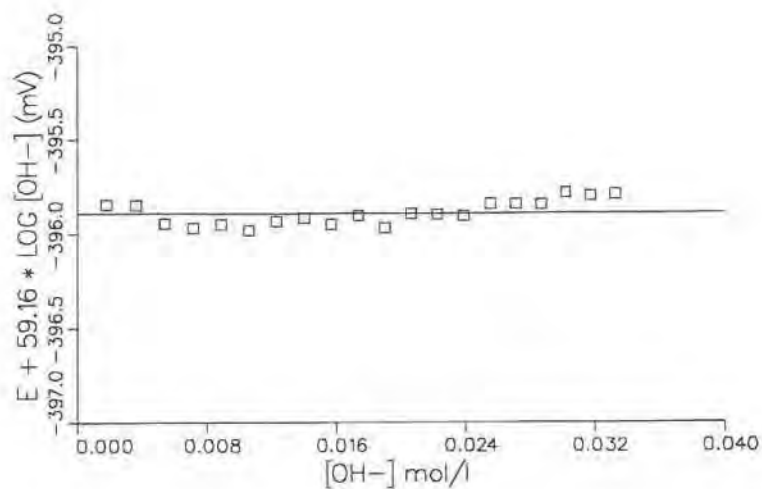
Figuur 4.4a: Gran-plot van een titratie van 20.00 ml (0.040 M HNO_3 + 0.96 M KNO_3) met (0.4 M KOH + 1.00 M KNO_3).



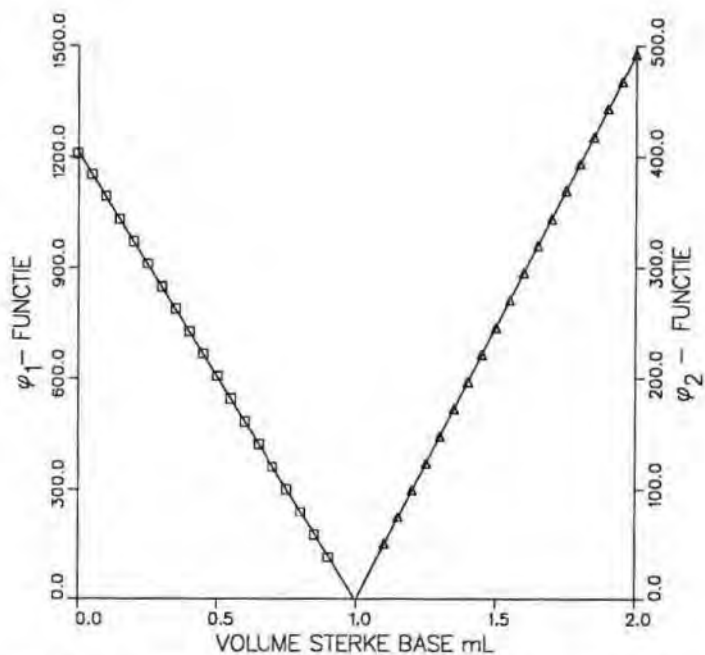
Figuur 4.4b: %-afwijkingen van de ϕ_1 -en ϕ_2 -functie bij een titratie van 20.00 ml (0.040 M HNO_3 + 0.96 M KNO_3) met (0.4 M KOH + 1.00 M KNO_3).



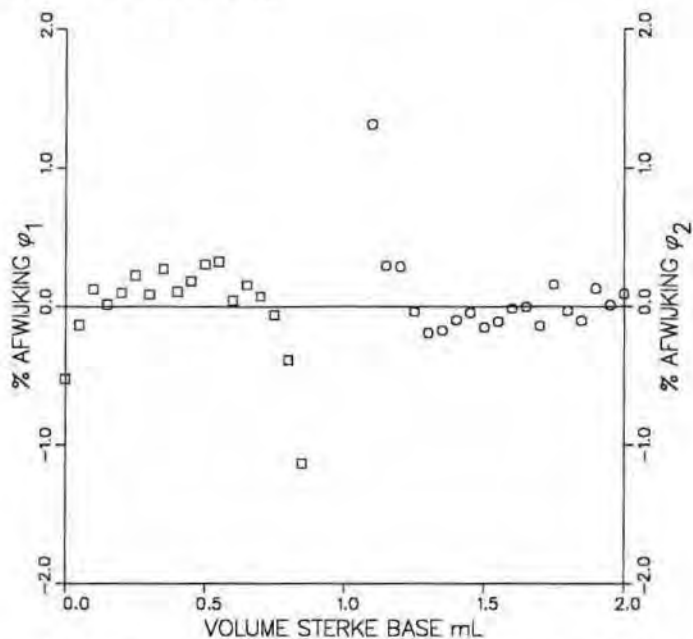
Figuur 4.5a: E_0 -analyse van de zure kant van de titratie van 20.00 ml (0.040 M HNO_3 + 0.96 M KNO_3) met (0.4 M KOH + 1.00 M KNO_3).



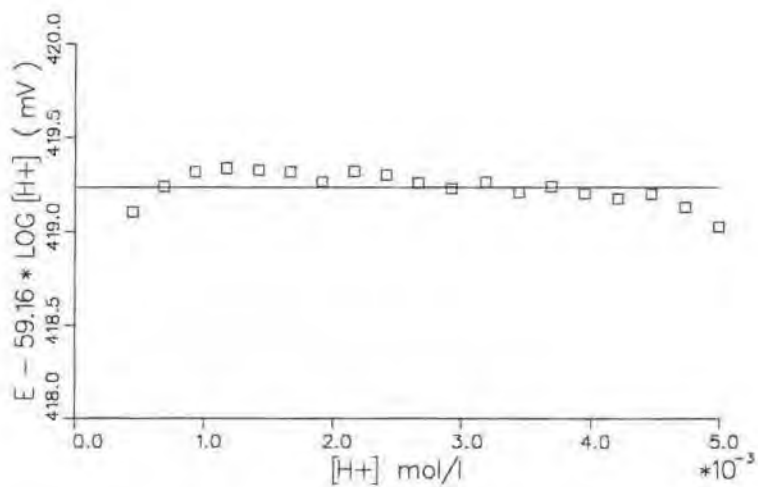
Figuur 4.5b: E_0 -analyse van de base kant van de titratie van 20.00 ml (0.040 M HNO_3 + 0.96 M KNO_3) met (0.4 M KOH + 1.00 M KNO_3).



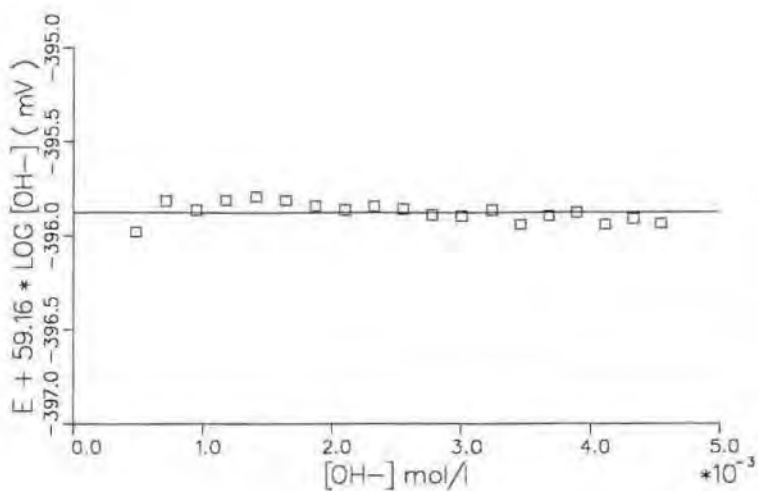
Figuur 4.6a: Gran-plot van een titratie van 20.00 ml (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) met (0.1 M KOH + 1.00 M KNO_3).



Figuur 4.6b: %-afwijkingen van de φ₁-en φ₂-functie bij een titratie van 20.00 ml (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) met (0.1 M KOH + 1.00 M KNO_3).



Figuur 4.7a: E_0 -analyse van de zure kant van de titratie van 20.00 ml (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) met (0.1 M KOH + 1.00 M KNO_3).

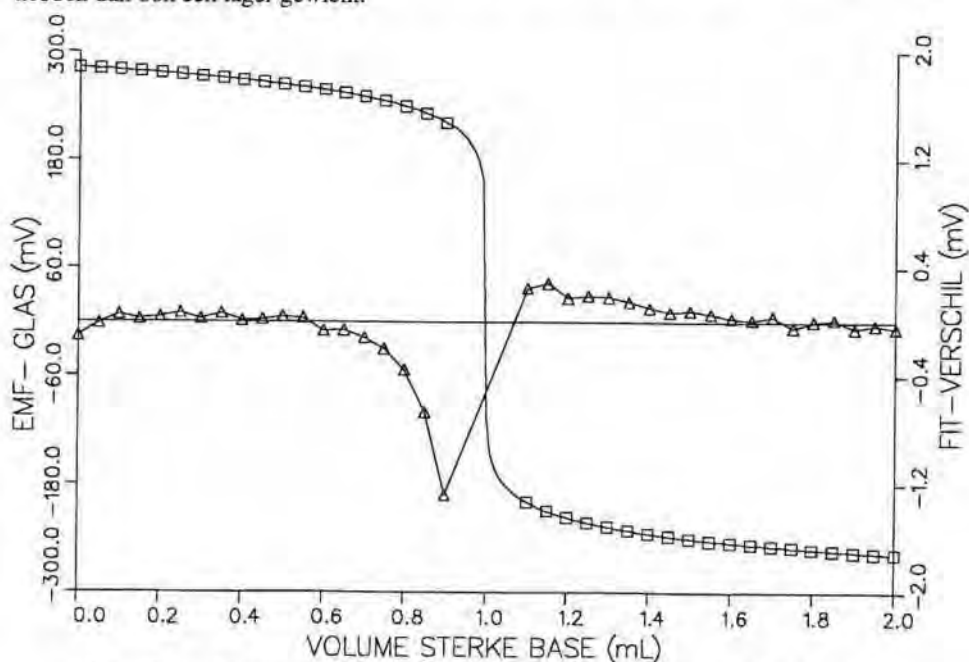


Figuur 4.7 b: E_0 -analyse van de base kant van de titratie van 20.00 ml (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) met (0.1 M KOH + 1.00 M KNO_3).

In figuur 4.8 worden de gewogen multiparameter-fit (E_0 van de glaselektrode, de sterke base concentratie C_B en de pK_W) en de gewogen residuen van deze titratie voorgesteld. De gewichten werden toegekend op basis van het theoretische model (Appendix A) van de titratiecurve:

$$W_i = 1/\sigma_i \text{ en } \sigma_i = (\partial E_{i,\text{theor}} / \partial V) \sigma_V$$

σ_V is standaardafwijking op het toegevoegd volume V . De grootste discrepanties worden gevonden in het overgangsgebied van sterk zuur naar sterke base. Deze meetpunten hebben dan ook een lager gewicht.



Figuur 4.8: multiparameter-fit en gewogen residuen van de titratie van 20.00 ml (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) met (0.1 M KOH + 1.00 M KNO_3).

In tabel 4.4 wordt een typisch resultaat van de drie rekentechnieken weergegeven. De iets lagere pK_W -waarde in de multiparameter-fit is waarschijnlijk het gevolg van de verwaarlozing van de carbonaatbijdrage. De multiparameter-fit kan dan beschouwd worden als een test om te controleren of de carbonaatconcentratie uit de protonmassabalans mag verwaarloosd worden.

De gemiddelde pK_W , bekomen uit de multiparameter-fit van een 20-tal identieke titraties is 13.775 ± 0.005 wat vergelijkbaar is met de literatuurwaarden (tabel 4.5).

	<u>Gran-plot</u>	<u>E₀-analyse</u>	<u>multiparameter-fit</u>
E ₀ (mV)	*	419.2 ± 0.2	419.1 ± 0.1
C _B (mol/l)	0.1000 ¹	0.1002 ± 0.0003	0.1000 ± 0.0002
pK _w	13.779 ¹	13.778 ¹	13.775 ± 0.004
% [CO ₃ ²⁻]	< 0.1 % ¹	0.3 % ¹	**

* wordt niet berekend. ** wordt verwaarloosd.

¹ standaardafwijkingen worden voor deze parameters niet berekend in EOTIT.

Tabel 4.4: vergelijking van de resultaten van een typische zuur-base titratie (0.005 M HNO₃ + 0.995 M KNO₃) met (0.1 M KOH + 1.0 KNO₃) via drie rekentechnieken.

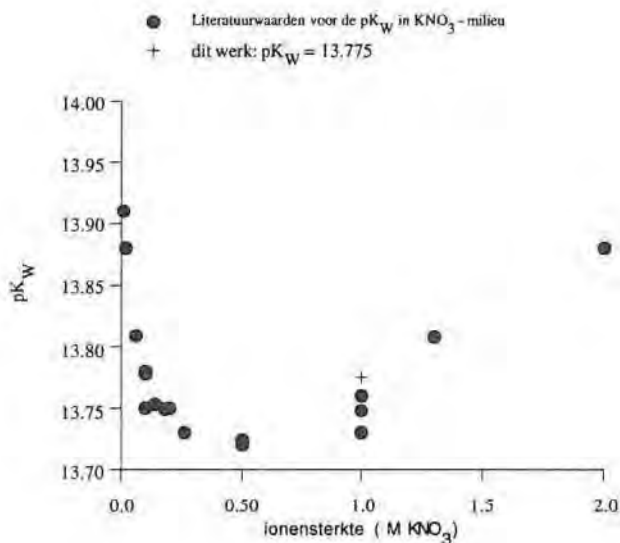
Referentie:	Medium	pK _w -waarde
H. Creyf, L.C. Van Poucke ⁷³	I = 1.0 (KNO ₃)	13.688*
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷²	I = 1.0 (KNO ₃)	13.73
E. Casassas, R. Tauler ⁷⁴	I = 1.0 (KNO ₃)	13.748 ± 0.005
B. Magyar, G. Schwarzenbach ⁷⁵	I = 1.0 (KNO ₃)	13.760 ± 0.02
G. Carpeni, E. Boitard ⁷⁶	I = 1.0 (NaClO ₄)	13.77 ± 0.03
E. Bottari, C. Severini ⁷⁷	I = 1.0 (NaClO ₄)	13.78 ± 0.02
L. Mønsted, O. Mønsted ⁷⁸	I = 1.0 (NaClO ₄)	13.82 ± 0.7
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷⁹	I = 1.0 (NaClO ₄)	13.77

gemengde ionenprodukt van H₂O: K_w = a_H⁺ [OH⁻]

Tabel 4.5: pK_w-waarden uit de literatuur bij een ionensterkte = 1.0 M.

In figuur 4.9 zijn de pK_w-waarden voor KNO₃-oplossingen (tabel 4.6) bepaald bij 25 °C bij verschillende ionsterkten, uitgezet. Uit de pK_w-evolutie in functie van de ionensterkte kan men stellen dat de in dit werk gevonden pK_w in de algemene tendens past.

Vóór en na ieder experiment wordt de glaselektrode extern geijkt in een oplossing van 0.005 M HNO₃ + 0.995 M KNO₃. Deze potentiaal is perfect te correleren met de bekomen E₀-waarde uit de zuur-base-analysen. Aldus kan men voor kleine verschuivingen in E₀-waarde compenseren. Deze techniek geeft voldoende zekerheid over de betrouwbaarheid van de elektrodeparameters waardoor een dagelijkse opname van een Gran-plot kan vermeden worden.



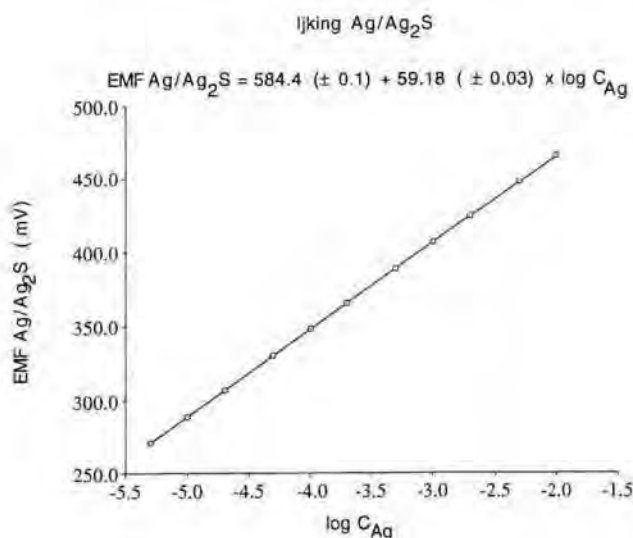
Figuur 4.9: pK_W i.f.v. ionensterkte M KNO_3 .

Referentie:	medium	pK_W -waarde
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷²	I = 0.0087 (KNO_3)	13.91
R.F. Jameson, M.F. Wilson ⁸⁰	I = 0.060 (KNO_3)	13.809 ± 0.002
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷²	I = 0.0182 (KNO_3)	13.88
R.F. Jameson, M.F. Wilson ⁸⁰	I = 0.100 (KNO_3)	13.778 ± 0.002
D.M. Wambeke, D. Van de Vondel ⁸¹	I = 0.100 (KNO_3)	13.78
E. Casassas, R. Tauler ⁷⁴	I = 0.100 (KNO_3)	13.750 ± 0.004
R.F. Jameson, M.F. Wilson ⁸⁰	I = 0.140 (KNO_3)	13.753 ± 0.002
R.F. Jameson, M.F. Wilson ⁸⁰	I = 0.180 (KNO_3)	13.749 ± 0.002
A. Avdeef, J.A. Brown ⁸³	I = 0.200 (KNO_3)	13.75
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷²	I = 0.262 (KNO_3)	13.73
J. Tombeaux, A. Goeminne ⁸⁴	I = 0.500 (KNO_3)	13.720
W.A.E. McBryde ⁸²	I = 0.500 (KNO_3)	13.724
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷²	I = 1.00 (KNO_3)	13.73
E. Casassas, R. Tauler ⁷⁴	I = 1.00 (KNO_3)	13.748 ± 0.005
B. Magyar, G. Schwarzenbach ⁷⁵	I = 1.00 (KNO_3)	13.760 ± 0.02
J. Yperman et al. ⁵⁷	I = 1.30 (KNO_3)	13.808
R. Näsänen, P. Meriläinen ⁷²	I = 2.00 (KNO_3)	13.88

Tabel 4.6: pK_W -waarden uit de literatuur in nitraatmilieu.

4.5.3 Kalibratie van de Ag/Ag₂S-elektrode

De Ag/Ag₂S-elektrode kan geijkt worden via de 'batch' methode. Er worden een aantal Ag⁺ oplossingen gemaakt variërend van 5×10^{-6} M tot 10^{-2} M, waarbij de nitraat concentratie constant gehouden wordt op 1 M. De gemeten potentiaal wordt uitgezet t.o.v. $\log [Ag^+]$ (figuur 4.10).



Figuur 4.10: ijking Ag/Ag₂S-elektrode via de batch-methode.

De helling van de rechte bedraagt 59.2 wat beantwoordt aan de Nernst-vergelijking. Uit de ijking van de glaselektrode blijkt dat de diffusiepotentiaal boven 0.005 M [H⁺] in rekening moet gebracht worden. Om dit te testen worden 2 reeksen ijkoplossingen gemaakt met gelijke zilverconcentratie maar met verschillende H⁺-concentratie. Aan een reeks oplossingen wordt extra 0.005 M HNO₃ toegevoegd, de andere reeks wordt niet aangezuurd. Beide ijklijnen zijn quasi identiek en de bekomen E₀-waarden verschillen slechts 0.2 mV, wat binnen de verwachte experimentele fout ligt, zodat er dus geen andere belangrijke diffusie-effecten meespelen. Er hoeven geen diffusiecorrecties voor het Ag/Ag₂S-elektrodekoppel doorgevoerd te worden zolang [H⁺] lager is dan 0.005 M. Dit kleine diffusie-effect werd eerder o.a. door Van Poucke⁸⁶ en Tombeux⁸⁵ waargenomen.

Vóór en na iedere complexeringstitratie wordt de Ag/Ag₂S-elektrode nog eens extern geijkt in (0.005 M [Ag⁺] + 0.995 M KNO₃).

4.5.4 Schatting van het doodvolume van het titratiesysteem

Omdat we de helling en de E_0 van het Ag/Ag₂S-elektrodekoppel kennen, kunnen we deze gebruiken om de nauwkeurigheid van het titratiesysteem te testen door het doodvolume van de buret te berekenen. Dit is het volume dat de buret uitstuwt voordat de eerste druppel titrant in de oplossing komt. In het ideale geval is dit gelijk aan 0 ml.

Hierbij wordt een initieel volume (V_0 ml, V_0) van een zilveroplossing C_{Ag}^α ($2 \cdot 10^{-4}$ M [Ag⁺] + 1.0 M KNO₃) getitreerd met een volume (V_i) van een sterker geconcentreerde zilveroplossing C_{Ag}^β (0.05 M AgNO₃ + 0.95 M KNO₃).

Analoog aan de multiparameter-fit bij de zuur-base titraties wordt de respons van de Ag/Ag₂S-elektrode gegeven door vgl 4.34:

$$E_{Ag/Ag_2S} = E_0 + 59.16 \log \frac{V_0 C_{Ag}^\alpha + (V_i - V_d) C_{Ag}^\beta}{(V_i - V_d) + V_0} \quad (4.34)$$

E_0 en V_d zijn de te optimaliseren parameters en zijn gelijk aan de E_0 van het Ag/Ag₂S-elektrodekoppel en het doodvolume van het titratiesysteem.

Meer details over de berekeningstechniek zijn gegeven in appendix A.

V_d varieert voor de 5.000 ml buret uitgerust met een antidiffusieburet punt tussen 0.7 en 1.3 μ l wat binnen de standaardafwijking van de buret ligt. Volumecorrecties werden hiervoor niet nodig geacht.

4.6 Referenties

1. H.S. Rossotti, *Talanta*, 21, 809, (1974)
2. R.F. Jameson, *Nato Adv.Study Inst.Ser.C.*, 55, 145, (1980)
3. G.H. Nancollas, M.B. Tomson, *Pure & Appl.Chem.*, 54, 2675, (1982)
4. A. Braibanti, G. Ostacoli, *Pure & Appl.Chem.*, 59, 1721, (1987)
5. G. Anderegg, *Pure & Appl.Chem.*, 54, 2693, (1982)
6. J.R. Duffield, F. Marsicano, *Polyhedron*, 10, 1105, (1991)
7. D.A. Skoog, D.M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, sixth edition, Saunders College Publishing, Fort Worth, (1992)
8. A.K. Covington, *Ion-Selective Electrode Methodology*, Volume 1, CRC Press, Florida, (1977)
9. Dr. W. Ingold AG, *Electrode Catalogue*, Edition ELE-6-CH, Urdorf, Switzerland, (1985)
10. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, (1961)
11. T. Mussini, *J.Chem.Educ.*, 65, 242, (1988)
12. G. Mattock, D.M. Band in *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations: principles and practice*, G. Eisenman, Chapter 2, Marcel Dekker Inc., New York, (1967)
13. G.K. Vemulapalli, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, London, (1993)
14. G. Biedermann, L.G. Sillén, *Ark Kemi*, 5, 425, (1953)
15. H.S. Dunsmore, D. Midgley, *Anal.Chim.Acta*, 61, 115, (1972)
16. J. Vliegen, *Potentiometrisch, calorimetrisch en densimetrisch onderzoek van het auto-associatiegedrag van enkele α -L- aminozuren in waterige oplossingen*, doctoraats thesis, U.I.A., (1982)
17. G. Johansson, B. Karlland, A. Wikby, *Talanta*, 22, 953, (1975)
18. W.E. Morf, *Talanta*, 26, 719, (1979)
19. R.A. Durst, *J.Chem.Educ.*, 44, 175, (1967)
20. R.P. Henry, J.E. Prue, F.J.C. Rossotti, R.J. Whewell, *Chem.Comm.*, 869, (1971)
21. T.S. Light, J.L. Swartz, *Anal.Lett.*, 1, 825, (1968)
22. A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*, John Wiley & Sons, Chichester, (1987)
23. Instruction manual Model 94-16 Silver/Sulfide Electrode, Orion Research Inc., (1986)
24. J. Vesley, O.J. Jensen, B. Nicolaisen, *Anal.Chim.Acta*, 62, 1, (1972)
25. D.J. Crombie, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Anal.Chim.Acta*, 80, 1, (1975)
26. J.W. Hensley, A.O. Long, J.E. Willard, *Ind.Eng.Chem.*, 41, 1415, (1949)
27. A.W. Struempfer, *Anal.Chem.*, 45, 2251, (1973)
28. F.K. West, P.W. West, F.A. Iddings, *Anal.Chem.*, 38, 1566, (1966)
29. F.K. West, P.W. West, F.A. Iddings, *Anal.Chim.Acta*, 37, 112, (1967)
30. W. Dyck, *Anal.Chem.*, 40, 454, (1968)
31. R. Massee, F.J.M.J. Maessen, J.J.M. De Goeij, *Anal.Chim.Acta*, 127, 181, (1981)

32. R.W. Hayes, W.M. Wharmby, R.W.C. Broadbank, K.W. Morcom, *Talanta*, 29, 149, (1982)
33. D.C. Müller, P.W. West, R.H. Müller, *Anal.Chem.*, 41, 2038, (1969)
34. R.A. Durst, B.T. Duhart, *Anal.Chem.*, 42, 1002, (1970)
35. R. De Marco, R.W. Catrall, J. Liesegang, G.L. Nyberg, I.C. Hamilton, *Anal.Chem.*, 62, 2339, (1990)
36. Dr. W. Ingold, Operating Instructions for Ammonia Electrode, Urdorf, Switzerland, (1984)
37. R.F. Thomas, R.L. Both, *Environ.Sci.Technol.*, 7, 523, (1973)
38. K.P. Hsiung, S.S. Kuan, G.G. Guilbault, *Anal.Chim.Acta*, 84, 15, (1975)
39. M.E. Lopez, G.A. Rechnitz, *Anal.Chem.*, 54, 2085, (1982)
40. V. Viejo, J.J. Vallon, *Anal.Lett.*, 22, 25, (1989)
41. G.W. Chang, W.L. Chang, K.B.K. Lew, *J.Food.Sci.*, 41, 723, (1976)
42. Y.M. Fraticelli, M.E. Meyerhoff, *Anal.Chem.*, 53, 1857, (1981)
43. Instruction manual, Radiometer PHM 64, Radiometer, Copenhagen
44. Instruction manual, Keithley voltmeter model 190
45. O. Chang, *J.Chem.Educ.*, 64, 91, (1987)
46. E. Lindner, K. Tóth, E. Pungor, *Pure & Appl.Chem.*, 58, 469, (1986)
47. E. Pungor, Y. Umezawa, *Anal.Chem.*, 55, 1432, (1983)
48. E. Lindner, K. Tóth, E. Pungor, *Anal.Chem.*, 48, 1071, (1976)
49. R. Meisters (1989) en C. Stouten (1990), eindwerk Industrieel Ingenieur, IHR Hasselt
50. E. Schreurs en R. Greunlinx, eindwerk Industrieel Ingenieur, IHR Hasselt, (1990)
51. G.S. Kell, *J.Chem.Eng.Data*, 12, 66, (1967)
52. P.A. Johansson, U. Stefansson, *Anal.Chim.Acta*, 223, 461, (1989)
53. G. Gran, *Analyst*, 77, 661, (1952)
54. P. Sørensen, *Kem.Maanedst.*, 32, 73, (1951)
55. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *J.Chem.Educ.*, 42, 375, (1965)
56. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *J.Phys.Chem.*, 68, 3773, (1964)
57. J. Yperman, *Potentiometrisch en Calorimetrisch onderzoek van het zuur-base gedrag en van de complexvorming met Ag(I) van een aantal N- methylgesubstitueerde-diethyleentriaminen*, doctoraats thesis, U.I.A., (1981)
58. H. Rossotti, *The Study of Ionic Equilibria: An introduction*, Longman, London, (1978)
59. A. Vesala, *J.Chem.Educ.*, 69, 577, (1992)
60. D.M.G. Armstrong, *Chem.& Industry*, 1405, (1955)
61. J.E. Powell, M.A. Hiller, *J.Chem.Educ.*, 34, 330, (1957)
62. C.W. Davies, G.H. Nancollas, *Nature*, 165, 237, (1950)
63. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH publishers, Weinheim, (1988)
64. L. Ciavatta, *Ark.Kemi*, 20, 417, (1963)
65. S.L. Burden, D.E. Euler, *Anal.Chem.*, 47, 793, (1975)

66. L. Pehrsson, F. Ingman, A. Johansson, *Talanta*, 23, 769, (1976)
67. E. R. Still, *Talanta*, 27, 573, (1980)
68. A. Liberti, T.S. Light, *J.Chem.Educ.*, 39, 236, (1962)
69. D. Dyrssen, *Svensk.Kem.Tidskr.*, 64, 213, (1952)
70. P. Luts, *Potentiometrische bepaling van de stabiliteitsconstanten van de sulfato-complexen van koper (II) en cadmium (II) in 1 M NaClO₄*, doctoraatsthesis, L.U.C., (1991)
71. M. Maeda, M. Ohnishi, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 43, 107, (1981)
72. R. Näsänen, P. Meriläinen, *Suomen Kem.*, B33, 197, (1960)
73. H.S. Creyf, L.C. Van Poucke, *Thermochim.Acta*, 4, 485, (1972)
74. E. Casassas, R. Tauler, *J.Chim.Phys.*, 81, 233, (1984)
75. B. Magyar, G. Schwarzenbach, *Acta Chem.Scand.*, A32, 943, (1978)
76. G. Carpeni, E. Boitard, R. Pilard, S. Poize, N. Sabiani, *J.Chim.Phys.*, 69, 1445, (1972)
77. E. Bottari, C. Severini, *J.Coord.Chem.*, 8, 69, (1978)
78. L. Mønsted, O. Mønsted, *Acta Chem.Scand.*, A30, 203, (1976)
79. R. Näsänen, P. Meriläinen, *Suomen Kem.*, B33, 149, (1960)
80. R.F. Jameson, M.F. Wilson, *J.Chem.Soc.Dalton*, 2607, (1972)
81. D.M. Wambeke, D. Van de Vondel, E. Claeys, G.G. Herman, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 829, (1992)
82. W.A.E. McBryde, *Analyst*, 96, 738, (1971)
83. A. Avdeef, J.A. Brown, *Inorg.Chim.Acta*, 91, 67, (1984)
84. J.J. Tombeux, A.M. Goeminne, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 39, 1665, (1977)
85. J. Tombeux, *Thermodynamische studie van de Ag(I) complexen van enkele zwavelhoudende aminen en zwavelhoudende aminocarbonzuren*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1976)
86. L.C. Van Poucke, Z. Eeckhaut, *Bull.Soc.Chim.Belges*, 81, 363, (1972)

5. Berekening van stabiliteitsconstanten aan de hand van gegevens afkomstig van potentiometrische experimenten

Ondanks het bestaan van krachtige minimalisatieprogramma's zoals MINQUAD en SUPERQUAD raden verschillende auteurs¹⁻⁴ aan een grafische analyse van de experimentele gegevens uit te voeren als een eerste en belangrijke stap in het bepalen van stabiliteitsconstanten en dit om verschillende redenen. Vooreerst is het essentieel dat men over goede startwaarden voor de constanten van een gegeven model beschikt om te voorkomen dat tijdens de iteratie het optimalisatieprogramma zou vastlopen in een lokaal minimum, ten tweede om een gevoel voor de betekenis en grootte orde van de constanten te krijgen⁵ en ten derde om vast te stellen in welk pM of pH-gebied het eenvoudige model faalt. Er wordt sterk aangeraden de fit visueel te controleren met het bekomen model. Tenslotte is het een indicatie voor het basismodel indien men met verschillende en onafhankelijke rekentechnieken gelijkwaardige resultaten kan bekomen.

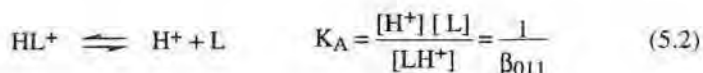
5.1 Grafische bepaling van de zuurconstanten van mono- en diprotische zuren

• Monoprotische zuren

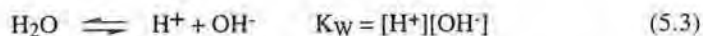
In waterige oplossing hydrolyseert een alifatisch monoamine volgens de reactie :



waarbij L het amine voorstelt. Deze reactie kan ook door de volgende reactievergelijkingen en de respectievelijke evenwichtsconstanten voorgesteld worden :



en



Bij de titratie van een mengsel van een sterk zuur en een ammoniumzout met een sterke base kan men bij ieder buffertitratiepunt een pK_A -waarde van het ammoniumzout bepalen aan de hand van de door Bjerrum⁶ gedefinieerde $\bar{n}_H$ -functie. Het verband tussen de K_A en de $\bar{n}_H$ -functie wordt gegeven door vergelijkingen 5.4 en 5.5. C_L en C_H stellen

respectievelijk de totale amineconcentratie en de totale protonconcentratie voor. Indien $[H^+]$ experimenteel bepaald wordt en men de pK_W kent om de overeenkomstige $[OH^-]$ te berekenen, kan de K_A berekend worden door:

$$K_A = \frac{(1 - \bar{n}_H) [H^+]}{\bar{n}_H} \quad (5.4)$$

met
$$\bar{n}_H = \frac{C_H - [H^+] + [OH^-]}{C_L} \quad (5.5)$$

Volgens Cookson⁷ dienen vooral $\bar{n}_H$ -waarden tussen 0.1 en 0.9 gebruikt te worden omwille van hun grotere betrouwbaarheid. Het is duidelijk dat bij deze techniek C_L , C_H , pK_W en $[H^+]$ uiterst nauwkeurig gekend moeten zijn wil men goede zuurconstanten bekomen. Bij de minste afwijking van een van deze parameters, of bij het optreden van nevenreacties zoals dimerisatie of significante carbonaatcontaminatie, zullen systematische tendensen zich uiten in de pK_A^i -waarden voor de individuele titratiepunten⁵.

De vrije protonconcentratie $[H^+]$ tijdens een titratie van een mengsel van een sterk zuur HX met concentratie C_{HX} (in M) en een zwak zuur LH met concentratie C_{LH} (in M) met een beginvolume V_0 (ml) wordt bij toevoeging van V_i (ml) sterke base met concentratie C_B (in M) gegeven door de vergelijking :

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 (K_A + C'_B - C'_{HX}) + [H^+] (K_A (C'_B - C'_{LH} - C'_{HX}) - K_W) - K_W \cdot K_A = 0 \quad (5.6)$$

met
$$C'_B = \frac{C_B V_i}{V_0 + V_i}, \quad C'_{HX} = \frac{C_{HX} V_0}{V_0 + V_i} \quad \text{en} \quad C'_{LH} = \frac{C_{LH} V_0}{V_0 + V_i} \quad (5.7)$$

Indien men de vrije protonconcentratie kan meten en de concentratie sterke base en het toegevoegd volume perfect kent, kan men door een multiparameter-fit van vergelijking 5.6 de andere concentraties berekenen.

Briggs en Stuehr⁸⁻¹⁰ hebben een optimalisatietechniek ontwikkeld waarbij men met eenvoudige lineaire regressie deze parameters kan bepalen. Het vertrekpunt van deze analyse is de protonmassabalans :

$$C_H = [LH^+] + [H^+] - [OH^-] \quad (5.8)$$

De protonmassabalans is ook gelijk aan :

$$C'_H = C'_{HX} + C'_{LH} - C'_B \quad (5.9)$$

zodat : $[LH^+] = C'_{HX} + C'_{LH} - C'_B + [OH^-] - [H^+] \quad (5.10)$

Uit de ligandmassabalans volgt :

$$[L] = C'_{LH} - [LH^+] = C'_B - C'_{HX} - [OH^-] + [H^+] \quad (5.11)$$

V_e is het theoretisch volume sterke base nodig voor de neutralisatie van het geprotoneerde ligand en het sterke zuur samen zodat :

$$C'_{LH} + C'_{HX} = (V_e C_B)/(V_0 + V_i) \quad (5.12)$$

ΔV is het volume sterke base nodig voor de neutralisatie van het sterke zuur:

$$C'_{HX} = (\Delta V C_B)/(V_0 + V_i) \quad (5.13)$$

Substitutie van vergelijking 5.12 in 5.10 en van 5.13 in 5.11 levert :

$$\begin{aligned} [LH^+] &= (V_e C_B)/(V_0 + V_i) - C'_B + [OH^-] - [H^+] \\ &= (V_e - V_i - R) C_B/(V_0 + V_i) \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$[L] = C'_B - C'_{HX} - [OH^-] + [H^+] = (V_i - \Delta V + R) C_B/(V_0 + V_i) \quad (5.15)$$

met $R = \frac{([H^+] - [OH^-]) (V_0 + V_i)}{C_B} \quad (5.16)$

Gesubstitueerd in de globale vormingsconstante van $[LH^+]$ wordt dit:

$$\beta_{011} = \frac{[LH^+]}{[H^+] [L]} = \frac{(V_e - V_i - R)}{[H^+] (V_i + R - \Delta V)} \quad (5.17)$$

zodat $V_i + R = -\beta_{011} [H^+] (V_i + R - \Delta V) + V_e \quad (5.18)$

Wordt $(V_i + R)$ t.o.v. $[H^+]$ $(V_i + R - \Delta V)$ uitgezet dan verkrijgt men een rechte met een vergelijking van de vorm $y = ax + b$ waarbij $a = -\beta_{011}$ en $b = V_e$ indien ΔV gekend is. De techniek bestaat erin een iteratief programma te schrijven dat systematisch inzoemt op de goede schatting van ΔV op basis van de beste rechte die door de experimentele punten getrokken kan worden. Deze techniek kan geëvalueerd worden door de beste correlatiecoëfficiënt of de kleinste standaardafwijking op β_{011} te berekenen. Als controle kan men de bekomen parameters V_e , ΔV en β_{011} invullen in vergelijking 5.6 en zo via een Newton-Raphson-iteratie een pH-fit berekenen. Uit de tendensen van de verschillen ($pH_{\text{fit}} - pH_{\text{exp}}$) kan men nagaan of er systematische afwijkingen in de gegevens zitten. Als norm kan men bijvoorbeeld stellen dat deze afwijking maximaal 0.003 pH-eenheden mag bedragen. Een andere controletechniek bestaat erin na te gaan of er geen tendensen zijn in de individuele zuurconstanten van ieder datapunt. Als significante afwijking kan men dan bijvoorbeeld stellen dat het grootste verschil tussen individuele zuurconstanten pK_{min} en pK_{max} 0.010 pK_A -eenheden mag bedragen. Briggs en Stuehr⁸ hebben aangetoond dat een kleine drift in de individuele zuurconstanten een grote fout op ΔV kan teweeg brengen en dat het aannemen van een dergelijke gemiddelde pK_A ernstige afwijkingen kan vertonen. De Briggs & Stuehr-procedure is gebaseerd op de constantheid in de evolutie van deze individuele pK_A -waarden en biedt daardoor het voordeel, boven de meeste grafische technieken, dat ze over een vrij groot pH-gebied (1.7-12.7) onafhankelijk is van de scherpte-index van de titratiecurven. De scherpte-index (S.I.) van een titratiecurve wordt meestal gedefinieerd als de helling van de titratiecurve¹¹. $S.I. = d(pH) / d(T)$ waarbij T de fractie van het getitreerde zuur is: $T = C_B / C_L$. Simulaties wijzen uit dat de grootste nauwkeurigheid voor zwakke zuren ($pK_A > 9$) bereikt wordt wanneer de meetpunten tussen 5% neutralisatie en het equivalentiepunt gebruikt worden. Indien $\Delta V = 0$ is er geen sterk zuur in de oplossing aanwezig en als $\Delta V < 0$ is het ligand niet volledig geprotoneerd. Dit maakt de techniek interessant om te onderzoeken of het zout stechiometrisch zuiver is, daar occlusieverschijnselen van overmatig sterk zuur of ligand een storend nevenfenomeen is dat kan optreden tijdens de herkristallisatie van het zout. Het gebruik van de Briggs & Stuehr-procedure om de pK_A -waarden te berekenen is dan ook te verkiezen boven de meer courante vergelijkingen toepasbaar op zwakke zuren zoals de Ingman en Still¹², de Johansson¹³, de Hofstee¹⁴ of aangepaste Gran-plot¹⁵⁻¹⁷-vergelijkingen. Het ligt buiten de bedoeling van dit werk om een volledig overzicht van de mogelijke opties te geven om de equivalentiepunten en de pK_A -waarden van zwakke monoprotische zuren te berekenen.

Tenslotte willen we er op wijzen dat er een hele waaier aan multiparameter-fit (niet-lineaire regressie) programma's bestaan zoals ACBA¹⁸, ESAB¹⁹, MUCOMP²⁰, MAGEC²¹ ... Deze programma's zijn specifiek geschreven voor de optimalisatie van

zuur-base titratieparameters zoals C_H , C_L en pK_A waarbij men bovendien nog vaak elektrodeparameters zoals de E_0 en de helling van het glaselektrodekoppel tegelijk kan optimaliseren om zo een goede fit van de experimentele curven te bekomen. Voor een kritische evaluatie van deze programma's verwijzen we naar Meloun³ et al.

• diprotische zuren

De Bjerrum-vormingscurve van een diprotisch zuur wordt gegeven door :

$$\bar{n}_H = \frac{[LH^+] + 2 [LH_2^{2+}]}{[L] + [LH^+] + [LH_2^{2+}]} = \frac{C_H - [H^+] + [OH^-]}{C_L} \quad (5.19)$$

of in termen van de globale vormingsconstanten :

$$\bar{n}_H = \frac{\beta_{011} [H^+] + 2 \beta_{012} [H^+]^2}{1 + \beta_{011} [H^+] + \beta_{012} [H^+]^2} \quad (5.20)$$

Rossotti en Rossotti²² hebben vergelijking (5.20) herschreven in verschillende combinaties van de vorm $Y = a X + b$ (tabel 5.1).

Vergelijking	Y	X	
$\beta_{011} X + \beta_{012} Y = 1$	$\frac{[H^+]^2 (2 - \bar{n}_H)}{\bar{n}_H}$	$\frac{[H^+] (1 - \bar{n}_H)}{\bar{n}_H}$	(5.21)
$\frac{1}{\beta_{011}} X + \frac{\beta_{012}}{\beta_{011}} Y = 1$	$\frac{[H^+] (\bar{n}_H - 2)}{(1 - \bar{n}_H)}$	$\frac{\bar{n}_H}{(1 - \bar{n}_H) [H^+]}$	(5.22)
$\frac{1}{\beta_{012}} X + \frac{\beta_{011}}{\beta_{012}} Y = 1$	$\frac{(\bar{n}_H - 1)}{(2 - \bar{n}_H) [H^+]}$	$\frac{\bar{n}_H}{(2 - \bar{n}_H) [H^+]^2}$	(5.23)

Tabel 5.1 : 3 mogelijke functies om de zuurconstanten van diprotische zuren te berekenen uit $\bar{n}_H$ -waarden.

X en Y zijn functies van $[H^+]$ en $\bar{n}_H$. a en b staan rechtstreeks in verband met β_{011} en β_{012} . Zowel X als Y kunnen gekozen worden als de onafhankelijke variabele. Via lineaire regressie kan men vrij snel nauwkeurige zuurconstanten bekomen. Simulaties wijzen uit dat vergelijking 5.22 meestal de beste resultaten oplevert²³. Enkel meetpunten waarbij $\bar{n}_H$ voldoet aan de eisen $0.1 \leq \bar{n}_H \leq 0.9$ en $1.1 \leq \bar{n}_H \leq 1.9$ dienen gebruikt te

worden. De $\bar{n}_H$ in de andere gebieden is zeer gevoelig aan kleine experimentele fouten. X en Y blijken onderling verwisselbaar als onafhankelijke variabele en geven identieke constanten binnen de bekomen standaardafwijkingen²⁴. Vergelijking 5.21 is ook gekend als de Speakman-vergelijking²⁵.

Bjerrum-plots ($\bar{n}_H$ versus pH of versus pL) zijn zeer gevoelig voor kleine, systematische afwijkingen in de massabalansen (bijvoorbeeld als gevolg van carbonaatcontaminatie of occlusieverschijnselen). Een analyse van het effect van dergelijke systematische fouten op de $\bar{n}_H$ - curven en de bekomen pK_A -waarden van dibasische zuren wordt door Avdeef et al.²⁶ beschreven.

Indien beide pK_A -waarden meer dan 4 log-eenheden verschillen, kan men beide constanten afzonderlijk bepalen met vergelijkingen 5.4 en 5.5.

De Briggs & Stuehr-methode voor monoprotische zuren is eveneens uitgewerkt voor di- en triprotische zuren⁹⁻¹⁰. Deze werkwijze kent voor polyprotische zuren minder succes omdat de iteratietechniek over meerdere parameters moet gebeuren zodat men in feite evengoed een multiparameter-fit kan uitvoeren.

5.2 Grafische bepaling van de vormingsconstanten

5.2.1 Strategieën voor mononucleaire complexen met $N = 2$

Het gemiddeld aantal gebonden liganden aan een metaal kan door de Bjerrum-vormingsfunctie berekend worden, indien enkel binaire mononucleaire complexen in oplossing gevormd worden (deeltjes ML_n met stabiliteitsconstante β_{1n0})^{22,27}. Als we aannemen dat het ligand een j - protisch zuur is, dan is:

$$\bar{n} = \frac{\text{conc. ligand gebonden aan het metaalion}}{\text{totale metaalion conc.}} = \frac{C_L - [L] - \sum_{i=1}^j [LH_i^{i+}]}{C_M} \quad (5.24)$$

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2 [ML_2] + \dots + n [ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} = \frac{\sum_{i=1}^n i \beta_{i10} [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_{i10} [L]^i} \quad (5.25)$$

Deze vergelijkingen kunnen getransformeerd worden tot :

$$\bar{n} = \frac{C_L - (C_H - ([H^+] - [OH^-]))}{C_M} \quad (5.26)$$

$$\text{met } \bar{n}_H = \sum_{i=1}^j i [H^+]^i \beta_{01i} / (1 + \sum_{i=1}^j [H^+]^i \beta_{01i}) \quad (5.27)$$

De vrije ligandconcentratie [L] is dan gelijk aan :

$$[L] = (C_L - \bar{n} C_M) / \left(1 + \sum_{i=1}^j [H^+]^i \beta_{01i} \right) \quad (5.28)$$

In het zilver-alifatisch-monoamine-systeem worden in eerste instantie enkel de complexen AgL en AgL₂ gevormd zodat de $\bar{n}$ - en $\bar{n}_H$ -vergelijkingen zich laten vereenvoudigen tot:

$$\bar{n} = \frac{[AgL] + 2 [AgL_2]}{[Ag^+] + [AgL] + [AgL_2]} = \frac{\beta_{110} [L] + 2 \beta_{120} [L]^2}{1 + \beta_{110} [L] + \beta_{120} [L]^2} \quad (5.29)$$

$$\bar{n}_H = \frac{[H^+] \beta_{011}}{1 + [H^+] \beta_{011}} \quad (5.30)$$

De $\bar{n}$ -functie (vgl. 5.29) kan analoog aan de $\bar{n}_H$ voor diprotische zuren omgevormd worden tot :

$$\frac{(2 - \bar{n}) [L]}{(1 - \bar{n})} \beta_{120} + \beta_{110} = \frac{\bar{n} [L]}{(1 - \bar{n})} \quad (5.31)$$

Deze vergelijking is gekend als de Irving-Rossotti-vergelijking²⁷.

Op basis van pH-metingen en de gekende massabalansen berekent men met behulp van vgl. 5.26 en 5.27 $\bar{n}$ voor ieder titratiepunt. Vervolgens bepaalt men de vrije ligandconcentratie uit vgl. 5.28. De $(\bar{n}, [L])$ -koppels vult men in vgl. 5.31 in zodat men tenslotte via lineaire regressie de stabiliteitsconstanten kan berekenen.

Er bestaan nog tal van andere mogelijkheden om deze $(\bar{n}, [L])$ -koppels te verwerken zoals de methode van Fronæus²⁹, Fomin³⁰, Olérup³¹ en de 'projection strip'-methode van Rossotti en Sillén³². De monografie van Beck³³ geeft een gedetailleerd overzicht van de mogelijkheden voor N = 2.

Indien men experimenteel pM-waarden kan bekomen, heeft men de mogelijkheid om een Leden-analyse^{34,4} uit te voeren.

De Leden-functie vertrekt eveneens vanuit de veronderstelling dat er enkel mononucleaire complexen in oplossing bestaan. De basisfunctie F_1 kan uit de massabalans van het metaal afgeleid worden en wordt gedefinieerd door de vergelijking:

$$F_1(L) = \frac{C_M - [M]}{[M][L]} = \sum_{i=1}^N \beta_{1i0} [L]^{i-1} \quad (5.32)$$

Door F_1 uit te zetten t.o.v. $[L]$ en extrapolatie van F_1 naar $[L] = 0$ kan men op de ordinaat β_{110} bepalen. Vervolgens kan men de F_2 -functie berekenen :

$$F_2(L) = \frac{F_1 - \beta_{110}}{[L]} = \sum_{i=2}^N \beta_{1i0} [L]^{i-2} \quad (5.33)$$

Door extrapolatie van F_2 naar $[L] = 0$ vinden we op het afgesneden stuk van de ordinaat β_{120} . Men blijft deze procedure herhalen tot men een lineair verband tussen F_i en $[L]$ bekomt. Met deze methode kan men in principe alle stabiliteitsconstanten van de mononucleaire complexen β_{1i0} vinden. Het grote nadeel van deze procedure (zoals bij de meeste grafische technieken trouwens) is dat fouten zich systematisch opstapelen. Historisch gezien, werd deze techniek vooral op polarografische gegevens toegepast. In dit werk kan, omdat naast de pH-gegevens ook pM-gegevens verzameld werden, de Ledenfuncties gebruikt worden op voorwaarde dat de vrije ligandconcentraties uit de protonmassabalans berekend kunnen worden. Dit is enkel mogelijk indien alleen mononucleaire complexen in het systeem gevormd worden.

5.2.2 Mogelijkheden voor polynucleaire en geprotoneerde complexen

De betekenis van $\bar{n}$ is onduidelijk wanneer er naast binaire mononucleaire complexen ook ternaire complexen in oplossing aanwezig zijn. Volgens Avdeef³⁵ loont het desondanks de moeite om Bjerrum-analysen routinematig door te voeren, al is het maar om te bewijzen dat er niet alleen niet-geprotoneerde mononucleaire complexen gevormd worden. Er zijn fundamenteel twee mogelijke oorzaken waarom vormingscurven niet perfect op elkaar liggen :

- vorming van geprotoneerde of gemengde-hydroxy-complexen
- vorming van polynucleaire complexen

Beide fenomenen kunnen zowel afzonderlijk als gelijktijdig voorkomen. Indien beide tegelijk voorkomen verliest de $\bar{n}$ -functie volgens Beck en Nagypal³⁶ elke chemische betekenis. $\bar{n}$ moet dan geïnterpreteerd worden als een louter rekenkundig artefact. Volgens Corrie³⁷ kan men echter op basis van de vorm van de vormingscurven en uit de

afhankelijkheid van $\bar{n}$ t.o.v. C_M , C_L en de verhouding van C_M/C_L soms speculeren welke complexen er gevormd worden. Het al dan niet voorkomen van 'cross-over points' kan soms interessante informatie opleveren. Wanneer de vormingscurven quasi parallel lopen blijkt dat de 'Core + Links'-theorie van Sillén⁴¹⁻⁴³ toepasbaar is op de gegevens. 'Krullen' in de vormingscurven zou verwijzen naar de aanwezigheid van hydroxycomplexen⁴.

Polynucleaire complexen komen in het eenvoudigste geval voor in binaire systemen. Voor dergelijke problemen zijn er verschillende berekeningstechnieken mogelijk. We verwijzen hier naar de Hedström-methode³⁸ die opgebouwd is naar analogie met de Leden-techniek, en naar de Vadasdi-aanpak³⁹ die gebaseerd is op de Hedström-McKay relatie⁴⁰.

De 'Core + Links'-methode van Sillén en medewerkers⁴¹⁻⁴³ werd oorspronkelijk toegepast op metaalhydrolyse studies van o.a. Fe^{2+} . Volgens deze hypothese zijn niet alle combinaties van p en q voor een deeltje M_pL_q mogelijk maar enkel die met de algemene samenstelling $M_s(L_tM)_n$ en / of $L_r(L_tM)_n$. De waarden r , s , en t zijn constant voor een gegeven systeem. s en r zijn respectievelijk het aantal metaalionen en ligand in de 'Core' (= kern), t is de verhouding van het aantal metaalionen tot het aantal liganden in de 'link' (=schakel). De theorie voorspelt niet dat alle complexen met deze samenstelling gevormd worden, maar elimineert de mogelijkheid tot vorming van complexen met een andere samenstelling. Het probleem van deze hypothese is dat ze enkel toepasbaar blijkt te zijn op zeer specifieke systemen.

Tenslotte vermelden we het bestaan van de Ringbom en Harju-procedure⁴⁴⁻⁴⁶. Via deze techniek kan men, indien men over pH- en pM-gegevens beschikt, schattingen bekomen van de stabiliteitsconstanten van polynucleaire en geprotoneerde complexen voor een drie componenten systeem M , L en H . De methode is gebaseerd op het berekenen van de nevenreactiecoëfficiënt α . Verschillende auteurs hebben deze techniek met enig succes toegepast⁴⁷⁻⁴⁹. Het grote voordeel van de techniek is dat er geen kennis van $[L]$ nodig is om de constanten te berekenen en dat de techniek bovendien betrekkelijk eenvoudig is. Daartegenover staan de volgende bedenkingen. Om β_{pqr} en β_{pqs} met grote nauwkeurigheid te kunnen bepalen moeten zij onderling voldoende in waarde verschillen. Verder moet voor een beschouwde verhouding C_M/C_L het beoogde complex het dominerende deeltje zijn. De auteurs zelf vermelden dat in de meeste gevallen correcties voor ingewikkelde systemen nodig zijn, zodat de techniek slechts bruikbaar is onder welbepaalde voorwaarden. Verder is de techniek zeer grafisch en dus moeilijk op een automatische basis te verwerken. Het grootste nadeel is dat men op voorhand een idee moet hebben over de samenstelling van de complexen. Vermits de meeste niet-lineaire

5.3.2 De methode van de kleinste-kwadraten^{57,58}

Veronderstel dat er n waarnemingen f_i^0 zijn en dat de berekende waarde f_i ($v_i, p_1, \dots, p_m$) functie is van de i -de onafhankelijke variabele v en van een verzameling van m parameters p . Het model beschrijft de relatie tussen de parameters. De residuen r_i worden gedefinieerd door :

$$r_i = f_i^0 - f_i(v_i, p_1, \dots, p_m) ; \quad \mathbf{r} = \{r_1, \dots, r_n\}^T \quad (5.37)$$

(vector voorstelling in het vet, T is de getransponeerde matrix)

De methode van de kleinste kwadraten wordt gebruikt om die waarde van de m -vector, $\mathbf{p}$, van de parameters te berekenen die U minimaliseert. U is de gewogen sommatie van de kwadraten en produkten van de residuen.

$$U = \sum_{h=1}^m \sum_{i=1}^n W_{hi} r_i^2 ; \quad U = \mathbf{r}^T \mathbf{W} \mathbf{r} \quad (5.38)$$

W_{hi} is een element van de gewichtenmatrix $\mathbf{W}$ en zou het inverse van de variantie-covariantie matrix moeten zijn van de waarnemingen. Wanneer de waarnemingen niet gecorreleerd zijn, dan is $\mathbf{W}$ een diagonaalmatrix waarbij de elementen W_{ii} het reciproke van de variantie van de waarnemingen zijn.

Het minimum van U wordt gevonden door de partiële afgeleiden naar iedere parameter gelijk te stellen aan 0.

$$\frac{\partial U}{\partial p_j} = - \sum_{h=1}^m \sum_{i=1}^n W_{hi} \left(r_i \frac{\partial f_i}{\partial p_j} + f_i \frac{\partial W_{hi}}{\partial p_j} \right) = 0 ; \quad \mathbf{g} = -2 \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{r} = 0 \quad (5.39)$$

$\mathbf{g}$ is de gradiëntvector en bevat m elementen $\partial U / \partial p_j$. $\mathbf{J}$ wordt de Jacobiaan (matrix) genoemd en heeft als elementen de partiële afgeleiden $\partial f_i / \partial p_j$. In lineaire systemen is f_i een lineaire combinatie van de parameters, $\mathbf{f} = \mathbf{J} \mathbf{p}$ zodat de residuen gelijk zijn aan :

$\mathbf{r} = \mathbf{f}^0 - \mathbf{J} \mathbf{p}$. De substitutie van deze vergelijking levert de zogenaamde normaalvergelijkingen.

$$-2 \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\mathbf{f}^0 - \mathbf{J} \mathbf{p}) = 0 \quad \text{of} \quad \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} \mathbf{p} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{f}^0 \quad (5.40)$$

Wanneer het systeem niet-lineair is, moet een methode van opeenvolgende benaderingen gebruikt worden. In eerste instantie wordt een geschatte waarde voor de parameters gebruikt. We noemen dit $\mathbf{p}^0$. In het ideale geval benadert deze waarde de optimale waarde

of ligt dicht bij die waarden waar de gradiëntvector gelijk is aan 0. Ieder element van de gradiëntvector wordt nu ontwikkeld als een eerste orde Taylor-ontwikkeling rond $\mathbf{p}^0$.

$$\mathbf{g}_j = \mathbf{g}_j^0 + \sum_{k=1,n} \frac{\partial \mathbf{g}_j}{\partial p_k} (p_k - p_k^0) \quad ; \quad \mathbf{g} = \mathbf{g}^0 + \mathbf{H}\mathbf{s} \quad (5.41)$$

Vermits $\mathbf{g} = 0$ in het minimum kan men vergelijking 5.41 herschrijven als :

$$\mathbf{H} \mathbf{s} = -\mathbf{g}^0 \quad (5.42)$$

zodat de normaalvergelijking gelijk is aan :

$$\mathbf{H} \mathbf{s} = 2 \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{r} \quad (5.43)$$

$\mathbf{s}$ wordt de shiftvector genoemd. De matrix $\mathbf{H}$ is de Hessiaan (matrix) waarbij de elementen gevonden worden door vergelijking 5.39 af te leiden.

$$\frac{\partial \mathbf{g}_j}{\partial p_k} = - \sum_{h=1}^m \sum_{i=1}^m W_{hi} \left(r_h \frac{\partial^2 f_i}{\partial p_j \partial p_k} + r_i \frac{\partial^2 f_h}{\partial p_j \partial p_k} - \frac{\partial f_h}{\partial p_k} \frac{\partial f_i}{\partial p_j} - \frac{\partial f_i}{\partial p_k} \frac{\partial f_h}{\partial p_j} \right) \quad (5.44)$$

$$C_{jk} = \sum_{h=1}^m \sum_{i=1}^m W_{hi} \left(r_h \frac{\partial^2 f_i}{\partial p_j \partial p_k} + r_i \frac{\partial^2 f_h}{\partial p_j \partial p_k} \right) \quad (5.45)$$

$$\mathbf{H} = 2 \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} - 2 \mathbf{C} \quad (5.46)$$

Als we vergelijking 5.46 in de normaalvergelijkingen substitueren verkrijgen we de Newton - Raphson vergelijkingen :

$$(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} - \mathbf{C}) \mathbf{s} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{r} \quad (5.47)$$

De residuënvector is dan het verschil tussen de waarnemingen en de waarden berekend met de initiële parameters.

In de Gauss-Newton-methode wordt de $\mathbf{C}$ matrix gelijkgesteld aan de nulmatrix zodat we de volgende normaalvergelijkingen bekomen.

$$\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} \mathbf{s} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{r} \quad (5.48)$$

Oplossen van deze vergelijkingen levert de shiftvector s op. Indien de eerste orde Taylor-ontwikkeling geldig is, worden de parameters waarbij de gradiënt gelijk is aan 0 bekomen door de s -vector op te tellen bij de initiële parameters. Indien de Taylor-ontwikkeling slechts een benadering is, dan wordt de som $s + p^0$ gebruikt als een nieuwe schatting. Dit proces kan iteratief gebeuren tot een convergentie criterium bereikt is. De U - functie heeft dan een minimum waarde bereikt, $U_{\min}$.

Wanneer convergentie bereikt is, wordt de variantie-covariantie matrix van de parameters gegeven door :

$$M(p) = \frac{U_{\min}}{n-m} (J^T W J)^{-1} \quad (5.49)$$

zodat de standaardafwijkingen σ_i en correlatiecoëfficiënten ρ_i berekend worden door:

$$\sigma_i = [M(p)_{ii}]^{1/2} \quad (5.50)$$

$$\rho_i = [(M_{ij} / M_{ii} M_{jj})]^{1/2} \quad (5.51)$$

5.3.3 De werking van ACBA en SUPERQUAD

In ACBA en SUPERQUAD wordt er van uitgegaan dat er met één buret getitreerd wordt, zodat de totale concentratie T_i tijdens de titratie verandert volgens de vergelijking :

$$T_i = \frac{\text{begin hoeveelheid in mmol} + \text{concentratie buret (in M)} \times \text{toegevoegd volume V (in ml)}}{V_0 + V \text{ (in ml)}} \quad (5.52)$$

Er wordt aangenomen dat een A-gevoelige elektrode reageert volgens de Nernst-vergelijking :

$$E = E'_0 + s_{\text{exp}} \log [A] + E_j \quad (5.53)$$

of dat men rechtstreeks pA kan meten. s_{exp} is de helling van de ijkcurve : EMF vs. $\log [A]$. In het ideale geval is dit bij 25 ° C voor een eenwaardig ion gelijk aan 59.2 mV/decade.

Het niet-lineaire kleinste-kwadraten-programma ACBA ('ACid-BAsic titrations') is specifiek toepasbaar op potentiometrische titraties van mengsels van zuren en basen waarbij men sommige zuur en/of base parameters en/of elektrodeparameters wil verfijnen. Analooq met LETAGROP, is de belangrijkste troef van dit programma dat het tegelijk zowel 'common' als 'group' parameters kan verfijnen. Met 'common' parameters bedoelen we parameters die hetzelfde zijn voor alle experimenten, zoals de vormingsconstanten. 'Group' parameters zijn die parameters die verschillen van titratie tot titratie zoals de analytische concentraties van het systeem, de E_0 van het elektrodekoppel en de andere kalibratie-eigenschappen van de elektroden. Wanneer 'group' parameters samen met de vormingsconstanten geoptimaliseerd worden, kunnen soms onrealistische waarden voor beiden bekomen worden. Daarom worden 'group' parameters ook 'dangerous' parameters genoemd. Het verfijnen van dergelijke 'group' parameters mag/kan dan ook enkel gebeuren als het chemische model perfect gedefinieerd is.

In ACBA worden de titratiecurven beschreven in functie van het toegevoegd volume $v_i = f \{E_i \text{ (of pH)}; L_{0,j}; L_{T,j}; K_w; E_0; j_A \text{ en } s_{\text{exp}}\}$. E_i is de experimenteel bepaalde glaselektrodekoppelpotentiaal, $L_{0,j}$ is de initiële concentratie van het j-de ligand in het titraat, $L_{T,j}$ is de totale concentratie van het j-de ligand in het toegevoegde titrant, K_w , E_0 en j_A hebben hun gewone betekenis en s_{exp} is de helling van de elektrode. ACBA minimaliseert de residuele kleinste-kwadraten van het toegevoegd volume i.p.v. E of pH te gebruiken. Dit heeft als voordeel dat de afgeleiden analytisch en hier expliciet uitgeschreven kunnen worden. Alle meetpunten krijgen een eenheidsgewicht. Vergelijking 5.38 wordt voor ACBA: $U = \sum (v_{\text{exp}} - v_{\text{calc}})^2$.

Het programma kan negen 'common' en twee 'group' parameters samen optimaliseren, maar met enkele eenvoudige aanpassingen (matrix dimensies) kan dit uitgebreid worden. De auteurs raden aan nooit tegelijk alle parameters te optimaliseren omdat dan soms foutieve resultaten verkregen worden.

In latere versies van dit programma, zowel in ESAB¹⁹ als in ESAB2M⁵⁹, wordt de mogelijkheid tot het wege van de meetpunten zoals in SUPERQUAD gegeven. Bovendien heeft men de optie om de pH -residuelen te minimaliseren naast het titratievolum v_i . Deze programma's kunnen slechts één titratie per 'run' analyseren en zijn dus niet in staat om meer dan één reeks 'group' parameters te berekenen. Bovendien is de samenstelling van het titraat in ESAB of ESAB2M beperkt tot één sterk zuur of sterke base. Om het maximum aan flexibiliteit te hebben, verkozen we ACBA te gebruiken. We dienen op te merken dat de normaal vergelijkingen in ACBA niet opgelost

worden via een Gauss-Newton-procedure maar via een geschaalde eigenvector procedure. In ESAB en ESAB2M gebeurt dit wel via een Gauss-Newton-procedure. Meloun en Bartos^{60,61} hebben veel systematisch onderzoek naar de gevoeligheid van de zuurconstanten voor systematische fouten, zoals fouten in de analytische concentratie en in de kalibratie van de elektroden, gedaan. Volgens hen behoren ACBA (en ESAB/2M) tot de krachtigste en meest flexibele programma's die momenteel beschikbaar zijn om dergelijke fouten op te sporen.

• SUPERQUAD^{57,58,62-64}

SUPERQUAD is een van de recentste versies van in een lange reeks van gelijkaardige programma's ontwikkeld door de groep Gans, Sabatini en Vacca om stabiliteitsconstanten aan de hand van potentiometrische gegevens te berekenen. Een overzicht wordt gegeven in tabel 5.2.

naam en jaar van publicatie	auteurs
LEAST GN/NR 1972	Sabatini en Vacca ⁶⁵
STEW8 1974	Gans en Vacca ⁶⁶
MINIQUAD (MINImi QUADrati) 1974	Gans, Sabatini en Vacca ⁶⁷
MINIQUAD75A/B 1976	Gans, Sabatini en Vacca ⁶⁸
MINIQUAD82 1985	Sabatini en Vacca ⁶⁹
BETAREF	niet gepubliceerd
MIQUV 1985	Sabatini en Vacca ⁶⁹
SUPERQUAD (SUPERcede miniQUAD) 1983-1985	Gans, Sabatini en Vacca ⁶²⁻⁶⁴
HYPERQUAD (extensie van SUPERQUAD) 1992	Gans, Sabatini en Vacca ⁵⁷

Tabel 5.2: overzicht van de historische ontwikkeling van SUPERQUAD.

Het is onmogelijk in dit korte bestek alle specificaties en verbeteringen van alle programma's te geven. SUPERQUAD is ontstaan uit de vorige programma's en bevat bijgevolg alle optimale 'rekenkundige' technieken die gestadig ontwikkeld, uitgetest, verbeterd en efficiënter gemaakt werden. MINIQUAD (afkorting van minimi quadrati = Italiaans voor kleinste kwadraten) is het bekendste en het meest gebruikte programma in de potentiometrie naast Sillén's LETAGROP. De kritiek die op MINIQUAD geleverd werd slaat hoofdzakelijk op twee aspecten. In de eerste plaats worden de residuele massabalansen geoptimaliseerd. Het is logischer de experimenteel bepaalde grootheden te minimaliseren, dus de potentiaalmetingen. Ten tweede krijgen alle meetpunten een eenheidsgewicht. Dit is in strijd met de experimentele vaststelling dat meetpunten

verzameld in het buffergebied van een titratiecurve accurater en preciezer bepaald kunnen worden dan punten in een overgangsgebied. Het is dus statistisch verantwoord meetpunten in een buffergebied een hoger gewicht te geven dan punten in de potentiaalsprong. Het probleem wordt dan de juiste gewichtsfactor toekennen voor ieder meetpunt.

SUPERQUAD bevat in vergelijking met MINQUAD de volgende uitbreidingen :

- De mogelijkheid tot simultane verfijning van de beginconcentraties en de elektrodeparameters en de stabiliteitsconstanten. De auteurs hebben deze mogelijkheid ingebouwd omdat sommige liganden, voornamelijk van biologische oorsprong, soms moeilijk in uiterst zuivere toestand te bekomen zijn.
- Er is een keuze in gewichtenprocedures ingebouwd. Men kan kiezen tussen het gebruik van eenheidsgewichten, gewichten berekend op basis van de experimentele titratiecurven of gewichten op basis van de theoretische modellen. Gans en Sabatini raden het gebruik van de tweede techniek aan.
- Het betrekken van de experimentele fout op de titer en de potentialen in de berekening van de stabiliteitsconstanten en hun standaardafwijkingen.
- Een automatische, zij het vrij rudimentaire, model-selectie-procedure is in het programma geïncorporeerd.

In SUPERQUAD wordt er verondersteld dat zowel de titervolumes als de potentiaal metingen onderhevig zijn aan willekeurige fouten. SUPERQUAD was het eerste programma om hiermee rekening te houden. De functie U , door SUPERQUAD geminimaliseerd, wordt gegeven door :

$$U = \sum_{h=1}^m \sum_{i=1}^m W_{hi} (E_h^o - E_h) (E_i^o - E_i) \quad (5.54)$$

De gewichten worden in navolging van Deming⁷⁰ berekend via de techniek van de 'rigoreuze' kleinste kwadraten minimalisatie. De introductie van de gewichten (= inverse van de variantie-covariantie-matrix), gebaseerd op het idee van de error-propagatie, wordt in de normaalvergelijkingen ingebouwd. De potentialen van de elektrode(n) worden gekozen als de afhankelijke variabelen en het toegevoegd volume als een onafhankelijke variabele. Er wordt een constante fout σ_E aan de potentiaal en σ_V aan het toegevoegd volume gegeven. Als we aannemen dat er geen correlatie is tussen de fouten van de verschillende titratiepunten dan is de variantie-covariantie-matrix een blok-diagonaal matrix. De grootte van het blok hangt af van het aantal gebruikte elektroden. Wanneer twee elektroden gebruikt worden zal ieder blok de vorm hebben :

$$W_{ii} = \begin{pmatrix} \sigma_{E_1}^2 + \left(\frac{\partial E_1}{\partial V}\right)_i^2 \sigma_V^2 & \left(\frac{\partial E_1}{\partial V}\right)_i \left(\frac{\partial E_2}{\partial V}\right)_i \sigma_V^2 \\ \left(\frac{\partial E_1}{\partial V}\right)_i \left(\frac{\partial E_2}{\partial V}\right)_i \sigma_V^2 & \sigma_{E_2}^2 + \left(\frac{\partial E_2}{\partial V}\right)_i^2 \sigma_V^2 \end{pmatrix}^{-1} \quad (5.55)$$

E_1 en E_2 stellen de twee verschillende elektrodepotentialen voor.

Indien er slechts één elektrode aanwezig is, wordt de fout herleid tot :

$$\sigma_i^2 = \sigma_E^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_i^2 \sigma_V^2 \quad \text{en} \quad W_{ii} = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (5.56)$$

wat eenvoudig kan afgeleid worden uit de propagatie van de titratiefout op de potentiaal. De afgeleide $\partial E/\partial V$ wordt numeriek berekend door een kubische polynoom doorheen vijf titratiepunten te fitten met speciale aanpassingen voor de twee begin- en eindpunten. Dit biedt het voordeel dat de titratiepunten niet equidistant hoeven te zijn.

De partiële afgeleiden van de te optimaliseren parameters, bijvoorbeeld $\partial E_i/\partial \beta_j$ nodig in de Jacobiaan, worden via impliciete differentiatie gevonden. Differentiatie van vgl. 5.46 naar een willekeurige parameter x levert de volgende vergelijking :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial [M]} \frac{\partial [M]}{\partial x} = \frac{s_{\text{exp}}}{[M]} \frac{\partial [M]}{\partial x} \quad (5.57)$$

De partiële afgeleide $\partial [M]/\partial x$ kan in navolging van Nagypal et al.⁷¹ berekend worden door de volgende vergelijkingen simultaan op te lossen :

$$\begin{pmatrix} [M] \frac{\partial C_M}{\partial [M]} & [L] \frac{\partial C_M}{\partial [L]} & \dots\dots \\ [M] \frac{\partial C_L}{\partial [M]} & [L] \frac{\partial C_L}{\partial [L]} & \dots\dots \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{x}{[M]} \frac{\partial [M]}{\partial x} \\ \frac{x}{[L]} \frac{\partial [L]}{\partial x} \\ \dots\dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \frac{\partial C_M}{\partial x} \\ -x \frac{\partial C_L}{\partial x} \\ \dots\dots \end{pmatrix} \quad (5.58)$$

De coëfficiënten aan de linkerkant van de vergelijking worden analytisch gevonden uit de massabalansen. Bijvoorbeeld uit de massabalansen voor het metaal en ligand volgt dat :

$$[M] \frac{\partial C_M}{\partial [M]} = [M] + \sum p^2 \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r \quad (5.59)$$

$$[L] \frac{\partial C_M}{\partial [L]} = \sum_{pq} p q \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r \quad (5.60)$$

De rechterkant van vergelijking 5.57 wordt berekend afhankelijk van de te optimaliseren parameters. Indien x een vormingsconstante is, kan uit de massabalansen afgeleid worden:

$$\beta_{pqr} \frac{\partial C_M}{\partial \beta_{pqr}} = \sum p \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r \quad (5.61)$$

Indien x een andere parameter is, zoals de concentratie van een oplossing in de buret, kan de afgeleide berekend worden uit de relevante vergelijking, in dit geval vgl. 5.52. De onbekende vrije concentraties worden berekend door de massabalansen op te lossen via een iteratieve Newton-Raphson-procedure, gebruikmakend van :

$$\begin{pmatrix} [M] \frac{\partial C_M}{\partial [M]} & [L] \frac{\partial C_M}{\partial [L]} & \dots\dots \\ [M] \frac{\partial C_L}{\partial [M]} & [L] \frac{\partial C_L}{\partial [L]} & \dots\dots \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\Delta [M]}{[M]} \\ \frac{\Delta [L]}{[L]} \\ \dots\dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta C_M \\ \Delta C_L \\ \dots\dots \end{pmatrix} \quad (5.62)$$

De reden voor het berekenen van de relatieve shifts moet gezocht worden in het feit dat de elementen van de coëfficiëntenmatrix veelvouden van de concentraties zijn en dat de matrix symmetrisch is bv. : $[L] (\partial C_M / \partial [L]) = [M] (\partial C_L / \partial [M])$

Het is duidelijk uit beide vergelijkingen, dat eens de vrije concentraties bepaald, alles gekend is om de partiële afgeleide van de potentiaal naar de te optimaliseren parameter te berekenen.

Vergelijking 5.48 is in SUPERQUAD uitgebreid met de Marquardt-parameter . Deze uitbreiding werd reeds vroeger in MINQUAD⁷⁵⁶⁸ geïmplementeerd en uitgetest.

$$(J^T W J + \lambda D) s = J^T W r \quad (5.63)$$

λ = Marquardt parameter en D bevat de diagonale elementen van $J^T W J$. De Marquardt-parameter wordt gekozen gebruikmakend van de Fletcher-strategie en is beveiligd tegen divergentie of overflow. Het nut van deze parameter bestaat er in dat het de shiftvector kan roteren in de richting van de snelste oplossing : 'steepest decent'. Met deze Marquardt (-Fletcher)-techniek kan zelfs met slechte startparameters toch vrij snel en

betrouwbaar een goed minimum gevonden worden. Men kan inzien dat als λD veel groter is dan de elementen van $J^T W J$ de shiftvector s de neiging zal vertonen naar de richting van de grootste daling van het minimum te wijzen en de lengte van de shiftvector omgekeerd evenredig zal verminderen met de grootte van λ :

$$s \approx (1/\lambda) D^{-1} J^T W r \quad (5.64)$$

Wanneer men in de buurt van het minimum komt, kan de Marquardt-paramater gelijk gesteld worden aan 0 zodat de optimalisatie gewoon een kleinste-kwadratenverfijning wordt.

Men kan statistisch aantonen dat wanneer de U-functie rechtstreeks gebaseerd is op gemeten entiteiten en de gewichtenmatrix W gelijk is aan het inverse van de variantie-covariantie-matrix van de geobserveerde grootheden, $(U/(n-m))^{1/2}$ een verwachtingswaarde heeft gelijk aan 1 naar analogie met de gereduceerde χ^2 . Deze waarde is onafhankelijk van de waarschijnlijkheidsdistributiefunctie van de willekeurige experimentele fouten wanneer het model correct is en er geen systematische fouten in de gegevens aanwezig zijn. De S-statistiek (of sample standaardafwijking) wordt gedefinieerd als :

$$S = \left[\frac{\epsilon^T W \epsilon}{m-n} \right]^{1/2} = \left[\frac{U_{\min}}{m-n} \right]^{1/2} \quad (5.65)$$

met ϵ de vector van de potentiaalresiduen, m het aantal observaties en n het aantal te verfijnen parameters. De S-waarde wordt gebruikt om de 'goodness-of-fit' van de individuele modellen te vergelijken. Cruciaal in deze berekening is een goede schatting van σ_E en σ_V . Verschillende auteurs⁷²⁻⁷⁵ vermelden dat met een goede potentiometrische opstelling σ_E gelijk aan 0.1 - 0.2 mV mogelijk is. Een schatting van σ_V is afhankelijk van de buret die men gebruikt. Voor een buret met een resolutie van 0.001 ml variëren de schattingen van 0.002⁷² tot 0.005⁷⁴ ml. Het is aan te raden zowel σ_E als σ_V experimenteel te bepalen. Een S-waarde tussen 1 en 3 wordt meestal beschouwd als aanvaardbaar voor een goed model.

Een tweede statistiek, de χ^2 -test⁷⁵, wordt eveneens door SUPERQUAD berekend. De bedoeling van deze (Pearson-) test is te controleren of de residuen (experimentele - berekende gegevens) een normaal verdeling vertonen. De residuen worden verdeeld in acht klassen bepaald door de grenzen :

$$-\infty; -1.15 S_r; -0.675 S_r; -0.319 S_r; 0.0; 0.319 S_r; 0.675 S_r; 1.25 S_r; +\infty$$

met S_j de residuele standaardafwijking. De verwachte populatie voor iedere groep is $1/8$ van de totale populatie. Voor iedere j -de groep wordt eerst de werkelijke populatie en een partiële χ^2_j berekend en later samengeteld om de totale χ^2 te berekenen :

$$\chi_j^2 = \frac{(\# \text{ aanwezige meetpunten} - (\text{totaal \# meetpunten}/8))^2}{(\text{totaal \# meetpunten}/8)} \quad (5.66)$$

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^8 \chi_j^2 \quad (5.67)$$

De totale χ^2 kan vergeleken worden met getabuleerde waarden. Vermits de residuele standaardafwijking berekend is, is het aantal vrijheidsgraden van de totale χ^2 gelijk aan 5 ($=8-1-2$). Indien we een betrouwbaarheidsinterval van 95 % nemen dan vinden we dat, indien de totale χ^2 kleiner is dan 12.6, de verdeling als normaal mag beschouwd worden. Indien de S -waarde aanvaardbaar is, maar de χ^2 groot (>12.6), zou dit op systematische tendensen in de residuen duiden en een aanwijzing zijn voor het bestaan van systematische fouten in de gegevens of in het model. Er bestaat een optie binnen het programma om de residuen grafisch voor te stellen zodat inspectie ervan mogelijk is.

Het algemeen schema voor de modelselectie in SUPERQUAD is als volgt. Met iedere vormingsconstante wordt een code geassocieerd. Deze kan 1 (constante wordt geoptimaliseerd), 0 (constante wordt constant gehouden) of -1 (constante wordt genegeerd) zijn. Het beste model moet de laagste S -waarde hebben en bovendien geen slecht gedefinieerde constanten bevatten. Dit wil zeggen dat het model enkel constanten met een positieve waarde en met een standaardafwijking kleiner dan 33 % van de waarde bevat. Indien na verfijning een slechte constante gevonden wordt, dan wordt automatisch een nieuw model gegenereerd waarbij het corresponderende complex wordt verworpen (code = -1). Negatieve constanten worden tijdens de optimalisatie niet verworpen. Dit levert natuurlijk problemen op met de berekening van de vrije concentraties, maar SUPERQUAD bevat verschillende strategieën om dit op te vangen. Indien op het einde van de verfijning van een model toch nog negatieve constanten aanwezig zijn, dan worden deze verwijderd. Ieder volgend model gebruikt de vorige beste waarden voor een nieuwe optimalisatie.

Indien het model succesvol verfijnd is, worden de correlatieparameters berekend volgens vgl. 5.44. De waarde voor deze parameters ligt tussen 1 en -1 en is een maat voor de lineaire afhankelijkheid van een parameter t.o.v. de andere, terwijl de anderen constant gehouden worden. Waarden dicht bij 1 of -1 duiden aan dat de experimentele gegevens de parameter niet afzonderlijk kunnen definiëren. Het is mogelijk een zeer goede fit te

bekomen met gegevens waarbij een van de parameters volledig foutief geschat is, want de fout wordt dan gecompenseerd door een ander foutieve parameter. Dit is soms inherent aan het te onderzoeken systeem en is dus bijna onmogelijk te vermijden. Bijvoorbeeld bij de vorming van een $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -complex is steeds een overmaat $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ aanwezig.

5.3.4 Interpretatie van de resultaten uit optimalisatieprogramma's

Twee problemen stellen zich bij de interpretatie van de eindresultaten van SUPERQUAD. Het eerste probleem is de interpretatie van de berekende standaardafwijkingen van de stabiliteitsconstanten. Het is niet ongevoel dat voor eenvoudige systemen, zoals de berekening van de zuurconstanten, standaardafwijkingen bekomen worden van 0.001 of zelfs 0.0001 log-eenheden. Dit impliceert dat ze met een hogere precisie bepaald zouden zijn dan de haalbare accuraatheid in de potentiometrie⁷². Indien alle mogelijke foutenbronnen geëlimineerd zijn, vereist de respons van de glaselektrode ($\sigma_E = 0.2 \text{ mV}$) een systematische fout van 0.003 pH-eenheden. Bates⁷⁷ schat de accuraatheid van een glaselektrode tussen twee of meer metingen op 0.01- 0.02 pH-eenheden; dit levert een fout van 0.01 - 0.02 pK_A -eenheden op⁷⁸⁻⁸⁰. Bovendien kunnen volgens Avdeef²⁶ bij de routinematige bereiding van stock-oplossingen zelfs fouten van 1 % op de massabalansen voorkomen.

Variantie-analysen (ANOVA) uitgevoerd door Braibanti et al. op de gegevens van het Nickel-Glycine-Project⁸¹⁻⁸⁴ en door Casassas en Tauler⁸⁵ op het Cu(II)-ammoniak-systeem geven aan dat enkel de eerste twee cijfers na de komma van de log van stabiliteitsconstanten betrouwbaar zijn. Dit is conform met de eerder gepubliceerde schatting⁸⁶ van Van Poucke van 0.02 log-eenheden op de stabiliteitsconstanten van Ag(I) met EN.

Men kan stellen dat de variantie van stabiliteitsconstanten bepaald wordt door de som van verschillende varianties^{61,81}.

$$\sigma_{\text{pqr}}^2 = \sigma_i^2 + \sigma_{\text{tit}}^2 + \sigma_{\text{lab}}^2 + \Sigma \text{ covarianties} \quad (5.68)$$

waarbij :

- σ_{pqr}^2 = de werkelijke variantie op de constante
- σ_{tit}^2 = intertitratie variantie (titraties vergelijken)
- σ_i^2 = intratitratie variantie (meetpunten binnen een titratie vergelijken)
- σ_{lab}^2 = de variantie gemeten tussen de verschillende laboratoria

Braibanti⁸¹ bewees aan de hand van de 'Nickel-Glycine-Project'-gegevens dat $\sigma^2_i < \sigma^2_{tit} > \sigma^2_{lab}$ zodat $\sigma^2_{pqr} \approx \sigma^2_{tit}$ en dat binnen de 7 labo's die aan het project meewerkten $\sigma^2_{lab} \approx 0$. Dit laatste resultaat is niet zo verrassend vermits op voorhand de experimentele omstandigheden nauwkeurig afgesproken werden.

De onvermijdelijke systematische fouten tussen verschillende titratiecurven in, moeten beschouwd worden als een willekeurige populatie. Om σ^2_{tit} te vinden stelde Braibanti volgende analyse voor. Men behandelt eerst alle titratiecurven samen en berekent de constanten en hun standaardafwijkingen. Dan analyseert men iedere titratiecurve apart en berekent men de parameters voor de individuele curven. Men berekent vervolgens het gemiddelde en de standaardafwijkingen van de individueel bepaalde parameters. De alzo bekomen afwijkingen zouden van een meer realistische aard zijn.

Tegenover deze werkwijze staat echter wel de kritische bedenking⁸⁵ dat in feite een gemiddelde bepaald wordt van stabiliteitsconstanten van deeltjes die in sommige titratiecurven dominant kunnen zijn, terwijl ze in andere titratiecurven slecht tot zeer slecht gedefinieerd (= weinig voorkomen) kunnen zijn. Dit is zeker het geval indien de individuele titratiecurven uit verschillende metaal/ligand verhoudingen bestaan en wanneer bijvoorbeeld polynucleaire complexvorming verwacht wordt. Het kan zelfs voorkomen dat bij het uitrekenen van de individuele curven sommige stabiliteitsconstanten gewoon verworpen worden of slechte waarden opleveren, wat zou resulteren in bijzonder pessimistische standaardafwijkingen.

Een andere optie om realistische standaardafwijkingen te berekenen werd door May et al.⁸⁸ uitgewerkt via 'Monte Carlo'-simulaties⁸⁷ in een van de ESTA-subroutines en werd getest met de gegevens van het 'Nickel-Glycine-Project'. Het blijkt dat met deze techniek veel realistischere standaardafwijkingen gevonden worden (0.01-0.02). May kon met de gegevens zelfs aantonen dat de resultaten van een van de deelnemende laboratoria systematische afwijkingen vertoonden in de standaardisatie van de reagentia. Desondanks, hebben we in de literatuur weinig voorbeelden⁸⁹ van het systematische gebruik van 'Monte Carlo'-simulaties op de bepaling van stabiliteitsconstanten gevonden.

Het tweede probleem doet zich voor bij de analyse van de gewogen residuen. Zelfs bij perfect gekende complexerings-systemen vertonen deze residuen in de meerderheid van de gevallen GEEN normaal verdeling^{58,63,85,88}. Bij eenvoudige systemen zoals de zuurconstanten kon Avdeef⁹⁰ de gewichtenprocedure zo aanpassen dat men toch een normaalverdeling krijgt, maar voor de meerderheid van de systemen zijn dergelijke aanpassingen nog niet uitgewerkt. Bij inspectie van de grafische voorstelling van de gewogen residuen blijkt dat vooral bij de begin- en eindpunten van titraties en bij grote sprongen (= slecht gebufferde systemen) systematische afwijkingen optreden. De hoofdoorzaak van dergelijke afwijkingen van de normaal verdeling bij een gekend model

wordt meestal gezocht in de aanwezigheid van systematische fouten in de titratiegegevens. Mogelijke bronnen van afwijkingen zijn⁸⁵ :

- fouten in de elektrodekalibratie
- tijdsafhankelijke fenomenen van de elektroden tijdens en tussen de titraties
- fouten in de bereiding en standaardisatie van stockoplossingen en reagentia
- veranderingen in ionensterkte die de activiteiten kunnen beïnvloeden
- afwijkingen in de selectiviteit van de elektroden
- verdampingseffecten^{91,92}

De keuze van de geschikte meetpunten blijkt eveneens van primordiaal belang te zijn. Gans et al.^{63,64} raden aan enkel die gegevens te gebruiken waar significante complexering merkbaar is. We kunnen bijvoorbeeld enkel datapunten gebruiken waar minstens 3 % van de totale metaalionconcentratie gecomplexeerd is.

De meeste onderzoekers^{57,62,70,86} vermoeden dat potentiometrische gegevens niet normaal verdeeld zijn. Daarom zal in dit werk geen belang gehecht worden aan de Pearson-test die door SUPERQUAD uitgevoerd wordt.

Als voorbeeld voor beide problemen verwijzen we naar de resultaten in het oorspronkelijke artikel⁶³ van Gans et al. waar de stabiliteitsconstanten van Ni(II) met glycine bepaald werden aan de hand van twee pH-titraties. In tabel 5.3 zijn de resultaten weergegeven.

curve	$\log\beta_{\text{NiL}}$	$\log\beta_{\text{NiL}_2}$	$\log\beta_{\text{NiL}_3}$	S	χ^2 -test
1	5.627(1)	10.434(1)	13.992(1)	1.4	8.8
2	5.634(2)	10.400(2)	13.899(3)	2.1	12.6
(1 + 2) ^a	5.630(5)	10.422(4)	13.963(4)	7.2	32.6
(1 + 2) ^b	5.629(5)	10.40(1)	13.85(4)	2.1	16.9
(1 + 2) ^c	5.630(5)	10.42(2)	13.94(7)	-	-
Literatuur ⁸¹	5.63(1)	10.40(1)	13.91(2)	-	-

Tabel 5.3 : de resultaten van Gans et al.⁶³ van complexeringstitraties van Ni(II) met glycine uitgerekend met SUPERQUAD.

Eerst werden de gegevens van de twee titratiecurven afzonderlijk uitgerekend. Opmerkelijk hierbij zijn de lage S- en χ^2 -waarden. Vervolgens werden beide curven samen uitgerekend (1 + 2)^a. Hier worden S- en χ^2 -waarden gevonden die zelfs groter zijn dan de som van de individuele curven. Indien we de S-regel ($S \leq 3$) van Gans zouden

aannemen, is de fit onvoldoende. Pas bij het tegelijk optimaliseren van de 'dangerous' sterke-base-parameter vonden Gans et al. een aanvaardbare fit met nog tendensen in de residuen $(1+2)^b$. Deze sterke-base-parameter optimalisatie is enigszins te verantwoorden daar het model op voorhand gekend is. In curve $(1+2)^c$ hebben we de Braibanti-analyse uitgerekend om te kunnen vergelijken met curve $(1+2)^a$ en curve $(1+2)^b$.

Ondanks bovengenoemde opmerkingen, is SUPERQUAD momenteel één van meest gebruikte optimalisatieprogramma's zowel voor de bepaling van zuurconstanten als voor de bepaling van stabiliteitsconstanten⁹²⁻⁹⁴.

5.4 Referenties :

1. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti, R.J. Whewell, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **33**, 2051, (1971)
2. H.S. Rossotti, *Talanta*, **21**, 809, (1974)
3. M. Meloun, J. Havel, *Computation Of Solution Equilibria : A guide to methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, (1988)
4. D.J. Leggett, *Am.Lab.*, **14**, 29, (1982)
5. H. Rossotti, *The Study Of Ionic Equilibria : An Introduction*, Longman, London, (1978)
6. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous solution*, doctoraatsthesis, Copenhagen, (1941), Herdruk : P. Haase & sons, Copenhagen, (1957)
7. R.F. Cookson, *Chem.Rev.*, **74**, 5, (1974)
8. T.N. Briggs, J.E. Stuehr, *Anal.Chem.*, **46**, 1517, (1974)
9. L. Meites, T.N. Briggs, J.E. Stuehr, *Anal.Chem.*, **47**, 1485, (1975)
10. T.N. Briggs, J.E. Stuehr, *Anal.Chem.*, **47**, 1916, (1975)
11. G.G. Gonzales, A.M. Jimenez, A.G. Asuero, *Microchem.J.*, **41**, 113, (1990)
12. F. Ingman, E. Still, *Talanta*, **13**, 1431, (1966)
13. A. Johansson, *Analyst*, **95**, 535, (1970)
14. B.H.J. Hofstee, *Science*, **131**, 39, (1960)
15. L. Pehrsson, F. Ingman, J. Johansson, **23**, 769, (1976)
16. G. Gran, *Anal.Chim.Acta*, **206**, 111, (1988)
17. C. Macca, *Talanta*, **12**, 1141, (1990)
18. G. Arena, E. Rizzarelli, S. Sammartano, C. Rigano, *Talanta*, **26**, 1, (1979)
19. C. Rigano, M. Grasso, S. Sammartano, *Annal.Chim. (Rome)*, **74**, 537, (1984)
20. M. Wozniak, G. Nowogrocki, *Talanta*, **28**, 575, (1981)
21. P.M. May, D.R. Williams, P.W. Linder, R.G. Torrington, *Talanta*, **29**, 249, (1982)
22. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, (1961)
23. M. Celia Garcia, G. Ramis, C. Mogay, *Talanta*, **29**, 435, (1982)
24. G.L. Cumming, J.S. Rollett, F.J.C. Rossotti, R.J. Whewell, *J.Chem.Soc.Dalton*, 2652, (1972)
25. D.J. Speakman, *J.Chem.Soc.*, 855, (1940)
26. A. Avdeef, D.L. Kearney, J.A. Brown, A.R.Jr. Chemotti, *Anal.Chem.*, **54**, 2322, (1982)
27. H. Irving, H.S. Rossotti, *J.Chem.Soc.*, 2904, (1953)
28. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti, *Acta Chem.Scand.*, **9**, 1166, (1955)
29. S. Fronæus, *Acta Chem.Scand.*, **4**, 72, (1950)
30. V.K. Fomin, E.P. Majrova, *Zh.Neorg.Khim.*, **1**, 1703, (1956)
31. H. Olérup, *Svensk Kem.Tidskr.*, **85**, 324, (1943)
32. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *Acta Chem.Scand.*, **10**, 203, (1956)

33. M.T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Van Nostrand Reinhold Company, London, (1970)
34. I. Leden, *Z.Phys.Chem.Leipzig*, **A188**, 160, (1941)
35. A. Avdeef in D.J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Chapter 9, Plenum Press, New York, (1985)
36. M.T. Beck, I. Nagypal, *Chemistry of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1990)
37. A.M. Corrie, G.K.R. Makar, M.L.D. Touche, D.R. Williams, *J.Chem.Soc.Dalton*, 105, (1975)
38. B. Hedström, *Acta Chem.Scand.*, **9**, 613, (1955)
39. K. Vadasdi, *J.Phys.Chem.*, **78**, 816, (1974)
40. H.A.C. McKay, *Trans.Farad.Soc.*, **49**, 237, (1953)
41. L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, **10**, 186, (1956)
42. L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, **8**, 299, (1954)
43. L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, **8**, 318, (1954)
44. A. Ringbom, L. Harju, *Anal.Chim.Acta*, **59**, 33, (1972)
45. A. Ringbom, L. Harju, *Anal.Chim.Acta*, **59**, 49, (1972)
46. A. Ringbom, E. Ståhl, *Anal.Chim.Acta*, **59**, 143, (1972)
47. P. Batenero, J.M.P. Carrazon, *Analisis*, **7**, 213, (1979)
48. J. Tombeux, *Thermodynamische studie van de Ag(I) kompleksen van enkele zwavelhoudende aminen en zwavelhoudende aminocarbonzuren*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1976)
49. M. Machtinger, M. Sloim-Bombard, B. Tremillon, *Anal.Chim.Acta*, **107**, 349, (1979)
50. N. Ingri, L.G. Sillén, *Ark.Kemi*, **23**, 97, (1964)
51. F. Gaizer, *Coord.Chem.Rev.*, **27**, 195, (1979)
52. F.R. Hartley, C. Burgess, *Solution Equilibria*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1980), Chapter 5,12, p. 100
53. P. Gans, *Adv.Mol.Relax.Inter.Proc.*, **18**, 139, (1980)
54. D.J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, New York, (1985)
55. H. Jenő, S. Zsolt, *Magyar Kem.Foly.*, **96**, 241, (1990)
56. T. Anfält, D. Jäger, *Anal.Chim.Acta*, **57**, 165, (1971)
57. A. Sabatini, A. Vacca, *Coord.Chem.Rev.*, **120**, 389, (1992)
58. P. Gans, *Data Fitting in the Chemical Sciences*, J. Wiley, Chichester, (1992)
59. C. De Stefano, P. Princi, C. Rigano, S. Sammartano, *Annal.Chim.(Rome)*, **77**, 643, (1987)
60. M. Meloun, M. Bartos, *Talanta*, **35**, 981, (1988)
61. M. Meloun, M. Bartos, *Mikrochim.Acta*, **108**, 227, (1992)
62. P. Gans, A. Sabatini, *Inorg.Chim.Acta*, **79**, 219, (1983)
63. P. Gans, A. Sabatini, *J.Chem.Dalton Trans.*, 1195, (1985)
64. P. Gans, *Manual SUPERQUAD*, january, (1989)

65. A. Sabatini, A. Vacca, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1693, (1972)
66. P. Gans, A. Vacca, *Talanta*, 21, 45, (1974)
67. A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*, 21, 53, (1974)
68. P. Gans, A. Sabatini, *Inorg.Chim.Acta*, 18, 237, (1976)
69. A. Vacca, A. Sabatini in D.J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Chapter 5, Plenum Press, New York, (1985)
70. W.E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, J. Wiley, New York, (1944)
71. I. Nagypal, I. Paka, *Talanta*, 25, 549, (1978)
72. E. Casassas, R. Tauler, M. Filella, *Anal.Chim.Acta*, 191, 399, (1986)
73. L. Bologni, A. Sabatini, A. Vacca, *Inorg.Chim.Acta*, 69, 71, (1983)
74. P. Djurdjevic, D. Radanovic, *Talanta*, 38, 455, (1991)
75. P. Decock, B. Sarkar, *Can.J.Chem.*, 65, 2804, (1987)
76. E. Kreyzig, *Introductory Mathematical Statistics : Principles and Methods*, John Wiley & sons, New York, (1978)
77. R.G. Bates, *Determination of pH, Theory and practice*, Wiley, New York, (1964)
78. G. Anderegg, *Acta Chem.Scand.*, A33, 74, (1979)
79. Y.H. Lee, *Acta Chem.Scand.*, A33, 75, (1979)
80. G. Anderegg, *Acta Chem.Scand.*, A34, 74, (1980)
81. A. Braibanti, F. Dallavalle, G. Mori, B. Veroni, *Talanta*, 29, 725, (1982)
82. A. Braibanti, F. Dallavalle, G. Mori, M. Pasquali, *Gazz.Chim.Ital.*, 113, 407, (1983)
83. A. Braibanti, G. Ostacoli, P. Paoletti, L.D. Petit, S. Sammartano, *Pure & Appl.Chem.*, 59, 1721, (1987)
84. E. Bottari, A. Braibanti, L. Ciavatta, A.M. Corrie, P.G. Daniele, F. Dallavalle, M. Grimaldi, A. Mastroianni, G. Mori, G. Ostacoli, P. Paoletti, E. Rizzarelli, S. Sammartano, C. Severini, A. Vacca, D.R. Williams, *Annal.Chim. (Rome)*, 68, 813-885, (1978)
85. E. Casassas, R. Tauler, *J.Chim.Phys.*, 82, 1067, (1985)
86. L.C. Van Poucke, *Talanta*, 23, 161, (1976)
87. J.S. Alper, R.I. Gelb, *J.Phys.Chem.*, 94, 474, (1990)
88. P. May, K. Murray, *Talanta*, 35, 933, (1988)
89. J. Texter, *Anal.Chim.Acta*, 248, 603, (1991)
90. A. Avdeef, *Anal.Chim.Acta*, 148, 237, (1983)
91. P. Luts, *Potentiometrische bepaling van de stabiliteitsconstanten van de sulfato-complexen van koper (II) en cadmium (II) in 1 M NaClO₄*, doctoraatsthesis, L.U.C., (1991)
92. H.S. Dunsmore, L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, 17, 2657, (1963)
93. D.M. Wambeke, W. Lippens, *Polyhedron*, 11, 1305, (1992)
94. L.D. Petit, I. Steel, *J.Chem.Dalton Trans.*, 1201, (1985)

6. De klassieke analyse: resultaten en bespreking

6.1 Binaire systemen

6.1.1 Bepaling van de zuurconstanten van alifatische mono- en diaminen

6.1.1.1 De monoaminen¹⁻²

6.1.1.1.1 Experimentele omstandigheden

Sommige eenvoudige alifatische monoaminen vertonen in waterige oplossing een hoge dampspanning. Men heeft vastgesteld dat bij verdere ontgassing (verhinderen van verdere CO₂-opname in de oplossing) van basische monoamineoplossingen door N₂ door de oplossing te borrelen, een belangrijke fractie van het opgeloste amine uit de oplossing kan verwijderd worden³⁻⁵. Sommige auteurs verkiezen daarom de N₂-stroom te verzadigen met de amine-gasfase door N₂ vooraf door basische amineoplossingen te sturen⁴. Deze vrij draconische maatregel resulteert echter eveneens in een onzekerheid rond de aminemassabalans in de meetcel. In appendix B wordt de invloed van het evenwicht:



op de pK_A-waarde berekend. Hieruit blijkt dat dit effect voor waterige amineoplossingen van 0.01 M enkel meetbaar is bij de tertiaire monoaminen en een maximale grootte heeft van 0.01 log-eenheden.

Anderzijds moet CO₂- of carbonaatcontaminatie vermeden worden om het systeem eenduidig gedefinieerd te houden, anders introduceert men immers een extra zuur-base-systeem. De volgende titratietechniek werd gebruikt om bovenvernoemde systematische effecten te minimaliseren.

Er wordt vertrokken van een oplossing van (0.001 M HNO₃ + 0.989 M KNO₃ + 0.010 M LHNO₃) ofwel (0.001 M HNO₃ + 0.949 M KNO₃ + 0.050 M LHNO₃). L is de afkorting voor het monoamine en LHNO₃ stelt het overeenkomstig nitraatzout voor. N₂-gas wordt gedurende 15 minuten door de zure oplossing geborreld voor de start van de titratie. Er wordt getitreerd met (0.1 M KOH + 1.0 M KNO₃). Net voor de pH-sprong van het sterk zuurgebied naar het basische aminebuffergebied wordt de cel volledig afgesloten zodat een lichte N₂-overdruk in de cel ontstaat. De N₂-toevoer wordt vervolgens dichtgedraaid. Er wordt getitreerd tot pH = 12. Vóór en na de titratie wordt de

E_0 van de glaselektrode gecontroleerd in (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3)-oplossing. De titraties worden voor ieder monoamine minstens driemaal herhaald.

6.1.1.1.2 Resultaten

Eerst worden de pK_A -waarden op een traditionele wijze berekend (hoofdstuk 5). Alleen de meetpunten tussen 0.05 en 1.0 base-equivalenten worden voor de berekeningen (§5.1) gebruikt. We definiëren een base-equivalent als de verhouding van het aantal mol getitreerde sterke base tot het aantal mol ligand aanwezig in de meetcel. De gewogen optie in SUPERQUAD⁶⁻⁷ wordt gebruikt met $\sigma_{\text{glaselektrode}} = 0.2 \text{ mV}$ en $\sigma_V = 0.002 \text{ ml}$ (§4.5.2.2 en §4.5.1).

De gevonden constanten, samen met hun S-waarde (vgl. 5.65), zijn weergegeven in tabel 6.1. De S-waarden 'overall fit statistic' variëren voor de meeste monoaminen van 0.4 tot 1.1. Behalve voor enkele monoaminen, zijn de standaardafwijkingen kleiner dan 0.001. Deze waarden zijn veel te optimistisch (§5.3.4) zodat hieraan geen belang wordt gehecht⁸. De monoaminen met de hogere S-waarden worden verder besproken.

<i>amine</i>	<i>pK_A-waarde</i>	<i>S-waarde</i>	<i>standaardafwijking</i>
NH_3	9.440	0.4	< 0.001
CH_3NH_2	10.879	0.5	< 0.001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	10.830	4.6	0.002
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	10.762	5.3	0.002
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	10.865	2.0	0.001
CH_3NHCH_3	11.020	0.9	< 0.001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	11.089	1.0	< 0.001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	11.232	0.6	< 0.001
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	10.060	0.7	< 0.001
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$	10.314	0.8	< 0.001
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$	10.612	1.1	< 0.001
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	10.973	1.1	< 0.001

Tabel 6.1: resultaten bekomen met behulp van SUPERQUAD.

Om betrouwbaardere standaardafwijkingen voor de pK_A -waarden te bekomen en om systematische tendensen en/of afwijkingen in titratiegegevens te vinden werd besloten een $\bar{n}_H$ -analyse uit te voeren.

De drie parameters:

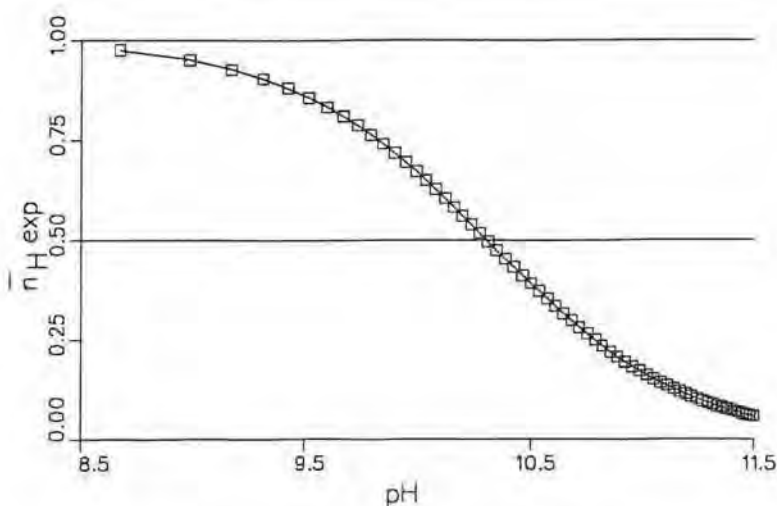
- de gemiddelde pK_A :
$$\overline{pK} = (\sum pK_i) / n \quad (6.1)$$

- de gemiddelde $\bar{n}_H$ -afwijking:
$$\Delta \bar{n}_H = (\sum (\bar{n}_H^{\text{theor}} - \bar{n}_H^{\text{exp}})) / n \quad (6.2)$$

- de gemiddelde pH-afwijking:
$$\Delta pH = (\sum (pH^{\text{theor}} - pH^{\text{exp}})) / n \quad (6.3)$$

en hun standaardafwijkingen worden berekend gebruikmakend van de $\bar{n}_H$ -vergelijking (vgl. 5.5) en de theoretische vergelijking van de titratiecurve van een oplossing van een sterk zuur en een ammoniumzout met een sterke base (vgl. 5.6 en 5.7). pK_i is de pK_A -waarde berekend voor ieder individueel titratiepunt volgens vgl. 5.4 en 5.5. pH^{theor} en $\bar{n}_H^{\text{theor}}$ refereren naar vgl. 5.6 respectievelijk vgl. 5.30 en worden berekend op basis van de $\overline{pK}$, C_L - en C_H -waarden. n is het aantal beschouwde meetpunten.

Een typische $\bar{n}_H$ -curve van een monoamine, hier dimethylethylamine, is voorgesteld in figuur 6.1. De volle lijn verbindt de theoretische waarden berekend uit de massabalansen en $\overline{pK}$. De experimentele punten worden weergegeven door $\square$.



Figuur 6.1: $\bar{n}_H$ -curve van dimethylethylamine.

De resultaten van de $\bar{n}_H$ -analyse van de monoaminen zijn samengevat in tabel 6.2.

<i>amine</i>	$\overline{pK}$	$\Delta \overline{n}_H$	ΔpH
NH ₃	9.440 ± 0.004	0.000 ± 0.001	0.000 ± 0.002
CH ₃ NH ₂	10.879 ± 0.004	0.000 ± 0.002	0.000 ± 0.002
CH ₃ CH ₂ NH ₂	10.83 ± 0.03	-0.024 ± 0.002	-0.038 ± 0.028
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	10.76 ± 0.03	-0.002 ± 0.007	-0.002 ± 0.024
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	10.86 ± 0.01	0.003 ± 0.005	-0.001 ± 0.007
CH ₃ NHCH ₃	11.020 ± 0.007	-0.001 ± 0.002	0.001 ± 0.005
CH ₃ CH ₂ NHCH ₃	11.083 ± 0.004	-0.001 ± 0.002	0.004 ± 0.002
CH ₃ CH ₂ NHCH ₂ CH ₃	11.232 ± 0.004	0.000 ± 0.002	0.000 ± 0.002
(CH ₃) ₃ N	10.059 ± 0.004	0.000 ± 0.001	0.001 ± 0.003
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃	10.314 ± 0.004	0.000 ± 0.001	0.000 ± 0.004
(CH ₃ CH ₂) ₂ NCH ₃	10.612 ± 0.007	0.001 ± 0.003	-0.001 ± 0.004
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	10.973 ± 0.006	0.000 ± 0.003	-0.001 ± 0.004

Tabel 6.2: $\overline{n}_H$ -analyse van de alifatische monoaminen.

De pK_A -waarden zijn volledig vergelijkbaar met de resultaten van SUPERQUAD. De primaire monoaminen, met name, ethylamine, propylamine en butylamine, vertonen ook nu grotere systematische afwijkingen. Ter herinnering: de niraatzouten van ethylamine en butylamine kristalliseerden niet uit bij kamertemperatuur.

Daarom werd besloten de ligand- en sterk zuurconcentratie tegelijk met de pK_A -waarden van deze drie moleculen te optimaliseren met SUPERQUAD. Als hypothese werd gesteld dat de mogelijke 'onzuiverheden' van deze ammoniumzouten aanwezig zijn onder de vorm van een overmaat aan HNO₃ of amine. Deze parameters worden als 'group' parameters geïnterpreteerd en worden daarom 'relatief' vastgehouden tussen de titraties onderling⁷. Zowel de Briggs & Stuehr procedure⁹ als het ACBA programma¹⁰ werden op deze gegevens toegepast. De drie verschillende procedures geven identieke concentraties en zuurconstanten voor ieder ligand binnen een afwijking van enkele tiende procent. Deze zijn echter wel duidelijk verschillend van de uitgangskoncentraties. Het gebruik van verschillende gewichten ($W_i = 1$, $W_i = \partial V_i / \partial E_i$ of $W_i = \partial V_i / \partial pH_i$) bij de Briggs & Stuehr procedure leverde geen relevante verschillen op. Binnen ACBA werd eveneens getest of de E_0 van de glaselektrode een significant effect heeft op de parameters door deze tegelijk met de andere te optimaliseren. De E_0 veranderde maximaal 0.2 mV, wat binnen de experimentele fout is. We kunnen dus aannemen dat deze procedures het absolute minimum wel degelijk vinden. De resultaten van deze drie berekeningswijzen zijn weergegeven in tabel 6.3. De drie programma's hebben zoals vermeld (hoofdstuk 5) een verschillende G.O.F. (goodness-of-fit) -test. Voor ACBA is dit de standaardafwijking van het toegevoegd volume (SD.V.), voor SUPERQUAD is dit de

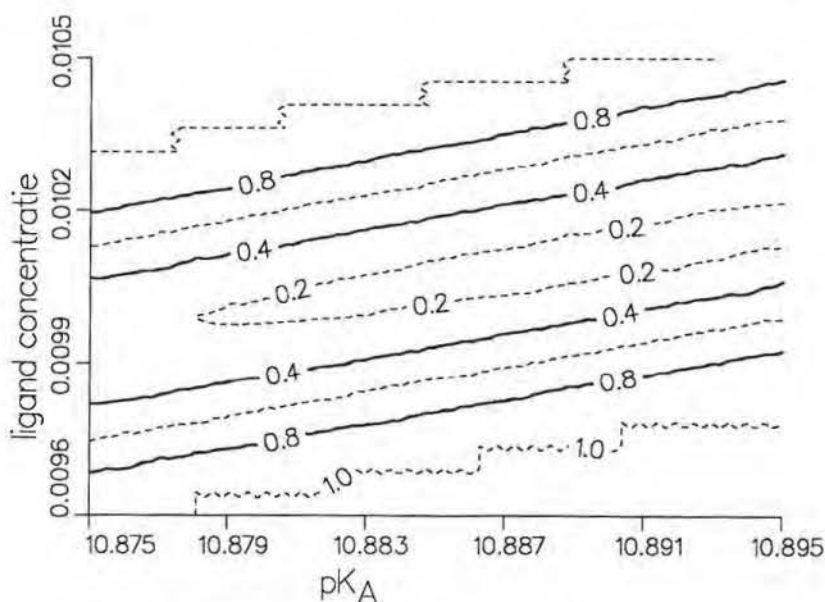
algemene fit-statistiek S en voor de Briggs & Stuehr procedure is dit de standaardafwijking op de pK_A ($SD.pK_A$).

<i>amine</i>	<i>initiële conc. (M)</i>	<i>ACBA</i>	<i>SUPERQUAD</i>	<i>Briggs & Stuehr</i>
<i>CH₃CH₂NH₂</i>				
[LHNO ₃]	0.01021	$0.01020 \pm < 10^{-5}$	$0.01020 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.01020
[HNO ₃]	0.00100	$0.00131 \pm < 10^{-5}$	$0.00131 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.00131
pK_A		$10.902 \pm < 0.001$	10.902 ± 0.002	10.901 ± 0.004
G.O.F.		SD.V. = 0.002	$S = 0.7$	$SD.pK_A = 0.004$
<i>CH₃(CH₂)₂NH₂</i>				
[LHNO ₃]	0.01006	$0.01017 \pm < 10^{-5}$	$0.01017 \pm < 10^{-5}$	0.01017
[HNO ₃]	0.00100	$0.00125 \pm < 10^{-5}$	$0.00125 \pm < 10^{-5}$	0.00125
pK_A		$10.830 \pm < 0.001$	10.830 ± 0.001	10.830 ± 0.001
G.O.F.		SD.V. = 0.001	$S = 0.2$	$SD.pK_A = 0.001$
<i>CH₃(CH₂)₃NH₂</i>				
[LHNO ₃]	0.00997	$0.01033 \pm < 10^{-5}$	$0.01032 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.01033
[HNO ₃]	0.00100	$0.00098 \pm < 10^{-5}$	$0.00098 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.00098
pK_A		$10.887 \pm < 0.001$	10.885 ± 0.002	10.886 ± 0.003
G.O.F.		SD.V. = 0.002	$S = 0.6$	$SD.pK_A = 0.003$

Tabel 6.3: resultaten van de drie verschillende optimalisatieroutines.

Zoals reeds vermeld, worden zowel de amine als de sterk zuur concentratie gewijzigd. De correlatiematrix, door SUPERQUAD berekend voor de verfijnde parameters, geeft zeer hoge correlatiecoëfficiënten voor de verfijnde parameters onderling. De coëfficiënten variëren tussen 0.8 en 0.99. Dergelijke hoge correlatiecoëfficiënten worden vaak beschouwd als een indicatie voor de onbetrouwbaarheid van de resultaten¹¹. Dit fenomeen kan gevisualiseerd worden door het minimumoppervlak uit te zetten t.o.v. de analytische parameters C_H , C_L en pK_A . Bij wijze van voorbeeld zijn de gegevens van ethylamine voorgesteld in figuur 6.2. De contourwaarden zijn het gemiddelde potentiaalverschil tussen de experimentele en de theoretische punten, berekend door gebruik te maken van de pK_A -waarden (x-as) en amineconcentraties (y-as). De sterk zuur concentratie wordt constant gehouden op 0.001278 M. Vergelijkbare oppervlakten kunnen ook opgebouwd worden met andere parameters in de x- en de y-as, waarbij de derde parameter constant gehouden wordt. Het is opvallend hoe groot het gebied van de 0.2 mV contour is. Alle punten binnen dit gebied dienen als mogelijke oplossingen beschouwd te worden. De hoge correlatiecoëfficiënten betekenen impliciet dat alleen lineaire combinaties van deze parameters kunnen geoptimaliseerd worden. Er kunnen dus grote fouten op de parameters

bestaan, ondanks het vinden van een goed minimum. Andere grensvoorwaarden dienen dus gedefinieerd te worden opdat de parameters ondubbelzinnig bepaald zouden kunnen worden.



Figuur 6.2: minimumoppervlak voor de gegevens van ethylamine.

Omdat C_H en C_L sterk gecorreleerd zijn kan in de berekening van de drie parameters aangenomen worden dat de analytische concentraties lineair van elkaar afhangen via de massa van het afgewogen zout voor de bereiding van de stockoplossingen. Een correctie is mogelijk wanneer aangenomen wordt dat er slechts één bron van onzuiverheid bestaat. Ofwel bezitten de kristallen een overmaat aan vrij amine ofwel een hoeveelheid geoccludeerd salpeterzuur.

- occlusie van salpeterzuur: n is het aantal mol geoccludeerd HNO_3

$$C_L = \frac{g_{\text{staal}} - n \cdot MM_{HNO_3}}{MM_{LHNO_3} \cdot V_0} \quad (6.4)$$

$$C_H = C_L + C_{HNO_3} + \frac{n}{V_0} \quad (6.5)$$

g_{staal} = massa van het afgewogen zout (g)

V_0 = beginvolume (l)

MM_{LHNO_3} en MM_{HNO_3} zijn de molaire massa's van het ammoniumzout en van het salpeterzuur

- Een overmaat aan vrij amine: n is het aantal mol overmaat amine

$$C_L = \frac{n}{V_0} + \frac{g_{\text{staal}} - n \text{MM}_L}{\text{MM}_{\text{LHNO}_3} \cdot V_0} \quad (6.6)$$

$$C_H = C_{\text{HNO}_3} + \frac{g_{\text{staal}} - n \text{MM}_L}{\text{MM}_{\text{LHNO}_3} \cdot V_0} \quad (6.7)$$

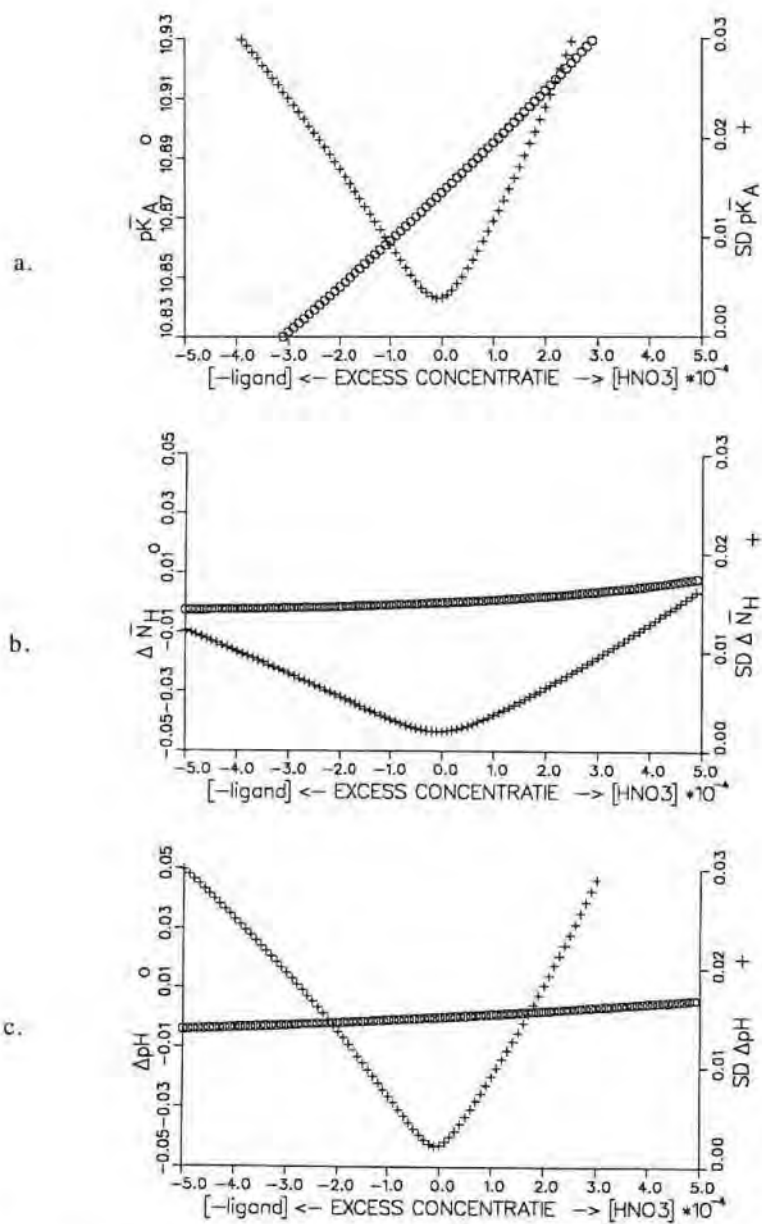
MM_L is de molaire massa van het amine

Er wordt verondersteld dat de werkelijke amine- of protonmassabalans niet meer dan 5% kan afwijken van de initiële waarde. De berekeningsprocedure is als volgt:

voor iedere combinatie van C_L en C_H kunnen de $\overline{pK}$, $\Delta\overline{n}_H$ en ΔpH berekend worden samen met hun standaardafwijking. De waarden van deze drie G.O.F.-parameters worden uitgezet t.o.v. m , dat gedefinieerd wordt als $m = n / V_0$ indien we de sterk zuur occlusie nagaan of als $m = -n / V_0$ wanneer er sprake is van een overtollige amineconcentratie.

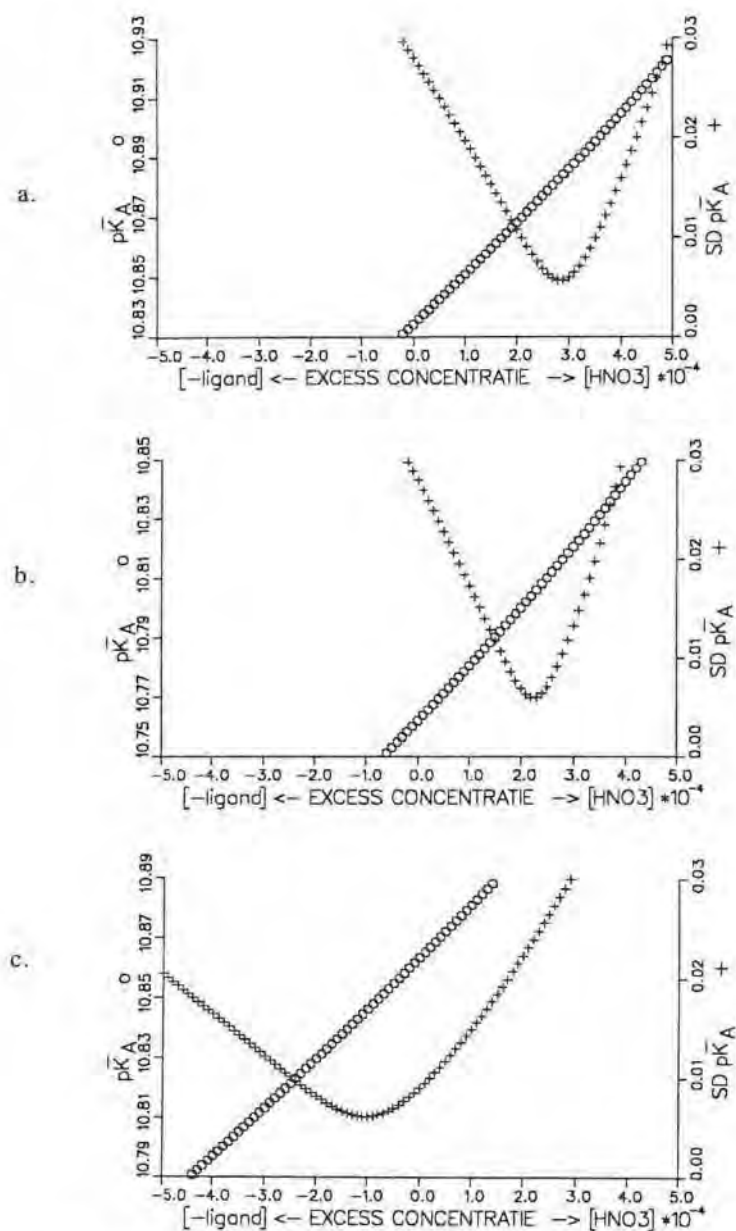
De berekeningsprocedure werd eerst op NH_4NO_3 en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ getest. De resultaten zijn voorgesteld in figuur 6.3a,b en c. De curven van de standaardafwijkingen (SD) van de drie parameters bereiken een minimum bij de waarde $m = 0$. De corresponderende $\overline{pK}$ -waarde is gelijk aan de waarde door SUPERQUAD berekend. De helling van de SD-curve van fig. 6.3a is iets steiler dan van SD-curve van fig. 6.3c en beiden zijn op hun beurt steiler dan de SD-curve in fig. 6.3b. SD-curve in fig. 6.3a is dus gevoeliger voor onzuiverheden dan de andere twee curven en het is dus logisch de pK_A -waarde te bepalen uit SD-curve van fig. 6.3a. Dit wordt geïllustreerd in figuur 6.4 waar de techniek wordt toegepast op de drie 'verontreinigde' aminen. Voor ethyl- en propylamine ligt het minimum langs de positieve kant van de excess-concentratie-as, terwijl voor butylamine dit langs de negatieve kant ligt. De resultaten zijn samengevat in tabel 6.4.

In tabel 6.4a zijn de beste C_L - en C_H -waarden weergegeven samen met de initiële parameters. Tabel 6.4b vergelijkt de pK_A -waarden verkregen uit SUPERQUAD en uit de $\overline{pK}$ gebruikmakend uit de gegevens van tabel 6.4a. Beide methoden geven vergelijkbare resultaten, maar de standaardafwijkingen afkomstig van de $\overline{pK}$ -berekeningen zijn realistischer. Het verschil met de resultaten zonder rekening te houden met occlusie is significant. Het is opvallend dat de S-waarde nu ook dicht bij de ideale waarde ($= 1$) ligt.



Figuur 6.3: voorstelling van de alternatieve techniek gebruikmakend van de gegevens van de methylamine-titraties.

- a. $\overline{pK_A}$ vs. 'excess'-concentratie (o) en $SD \overline{pK_A}$ vs. 'excess'-concentratie (+)
- b. $\Delta \overline{n_H}$ vs. 'excess'-concentratie (o) en $SD \Delta \overline{n_H}$ vs. 'excess'-concentratie (+)
- c. ΔpH vs. 'excess'-concentratie (o) en $SD \Delta pH$ vs. 'excess'-concentratie (+)



Figuur 6.4: resultaten van de alternatieve techniek toegepast op de verontreinigde monoaminen.

- a. ethylamine $\overline{pK}$ vs. 'excess'-concentratie (o) en $SD \overline{pK}$ vs. 'excess'-concentratie (+)
- b. n-propylamine $\overline{pK}$ vs. 'excess'-concentratie (o) en $SD \overline{pK}$ vs. 'excess'-concentratie (+)
- c. n-butylamine $\overline{pK}$ vs. 'excess'-concentratie (o) en $SD \overline{pK}$ vs. 'excess'-concentratie (+)

amine	initiële conc. (M)	alternatieve techniek	% verschil van C_H (= $C_L + C_{HNO_3}$)	% verschil C_L
$CH_3CH_2NH_2$ [$LHNO_3$]	0.01021	0.01004	0.96	-1.67
[HNO_3]	0.00100	0.00128		
$CH_3(CH_2)_2NH_2$ [$LHNO_3$]	0.01006	0.00995	0.97	-1.11
[HNO_3]	0.00100	0.00122		
$CH_3(CH_2)_3NH_2$ [$LHNO_3$]	0.00997	0.01002	-0.5	0.48
[HNO_3]	0.00100	0.00089		

Tabel 6.4a: verschil in de proton- en ligandmassabalansen van de 'verontreinigde' monoaminen met en zonder occlusie-verschijnselen.

amine	SUPERQUAD geen occlusie	$\overline{pK}$ geen occlusie	SUPERQUAD met occlusie	$\overline{pK}$ met occlusie
$CH_3CH_2NH_2$	10.830 ± 0.002	10.83 ± 0.03	10.884 ± < 0.001	10.883 ± 0.006
	S = 4.6		S = 0.9	
$CH_3(CH_2)_2NH_2$	10.762	10.76 ± 0.03	10.806 ± < 0.001	10.804 ± 0.006
	S = 5.3		S = 1.0	
$CH_3(CH_2)_3NH_2$	10.865	10.86	10.846 ± < 0.001	10.845 ± 0.006
	S = 2.0		S = 1.0	

Tabel 6.4 b: verschil in pK_A -waarde en standaardafwijking met en zonder occlusie-verschijnselen.

6.1.1.1.3 Bespreking

In tabel 6.5 worden de experimentele resultaten bekomen in dit werk vergeleken met de zuurconstanten uit de literatuur bij 25 °C en ongeveer 1 M ionensterkte.

<i>amine</i>	<i>dit werk</i> (1 M KNO ₃)	<i>literatuurwaarden</i>
NH ₃	9.44 ± <0.01	9.39 (1 M KNO ₃) ¹² , 9.38 (1 M KNO ₃) ¹³ , 9.40 (1 M KNO ₃) ¹⁴ , 9.46 (1 M KNO ₃) ¹⁵
CH ₃ NH ₂	10.88 ± <0.01	10.76 (1 M KNO ₃) ¹² , 10.96 (1 M KCl) ¹⁶ , 11.04 (1 M NaCl) ¹⁷ , 10.86 (1.09 M NaClO ₄) ¹⁸
CH ₃ NHCH ₃	11.02 ± <0.01	10.91 (1 M KNO ₃) ¹² , 11.19 (1 M NaCl) ¹⁷ , 10.53 (1.09 M NaClO ₄) ¹⁸
(CH ₃) ₃ N	10.06 ± <0.01	9.98 (1 M KNO ₃) ¹² , 10.22 (1 M NaCl) ¹⁷
CH ₃ CH ₂ NH ₂	10.88 ± <0.01	10.78 (1 M KNO ₃) ¹² , 11.04 (1 M NaClO ₄) ¹⁹
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	11.23 ± <0.01	11.11 (1 M KNO ₃) ¹²
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	10.97 ± <0.01	10.82 (1 M KNO ₃) ¹²
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	10.85 ± <0.01	11.08 (1.03 M KCl) ²⁰
CH ₃ CH ₂ NHCH ₃	11.08 ± <0.01	n.g.
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃	10.31 ± <0.01	n.g.
(CH ₃ CH ₂) ₂ NCH ₃	10.61 ± <0.01	n.g.
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	10.81 ± <0.01	n.g.

Tabel 6.5: vergelijking van de bekomen zuurconstanten van de alifatische monoaminen met literatuurwaarden. (n.g.: niet gepubliceerd)

Er zijn een aantal verklaringen mogelijk die de verschillen met de gepubliceerde constanten kunnen verklaren. Een eerste reden is de wijze waarop de glaselektrode geijkt wordt. In vroegere werken werden meestal primaire standaardbufferoplossingen gebruikt en de constanten werden berekend door de activiteitscoëfficiënten te berekenen via een Debye-Hückel vergelijking. Recent hebben Sigel en Zuberbühler²¹ aangetoond dat de pK_A-waarde zeer gevoelig is voor de gebruikte pH-schaal zodat soms correcties tot 0.15 pK_A-eenheden nodig zijn om van één schaal naar een andere over te stappen. Een andere reden is het feit dat [OH⁻] vaak verwaarloosd werd of dat onnauwkeurige pK_w-waarden gebruikt werden voor de berekening van [OH⁻] vanuit [H⁺].

De onregelmatige pK_A-sequentie van de methyl- en ethylmonoaminen werd reeds in hoofdstuk 2 beschreven en verklaard in termen van een stabiliteitscompetitie tussen

alkylstabilisatie en het solvatatie effect van de ammoniumionen²²⁻²³. Dezelfde onregelmatigheid wordt ook in 1 M KNO₃ waargenomen. Nochtans kunnen bepaalde sequenties gevonden worden bij de secundaire en de tertiare monoaminen. Dit is waarschijnlijk zo omdat het solvatatie effect voor de secundaire respectievelijke tertiare monoaminen in hun reeks min of meer onderling vergelijkbaar of constant is en dat het inductief effect van de alkylgroepen geleidelijk toeneemt. Een dergelijke tendens werd bij de tertiare monoaminen eveneens door Hansson waargenomen²⁴ bij 20°C en $I \rightarrow 0$.

6.1.1.2 De zuurconstanten van de methyl gesubstitueerde ethyleen- en propyleendiaminen²⁵

6.1.1.2.1 Experimentele omstandigheden

De titratiecurven worden verkregen door (0.01 M $\text{LH}_2(\text{NO}_3)_2$ + 0.98 M KNO_3) te titreren met (0.1 M KOH + 1.0 M KNO_3). $\text{LH}_2(\text{NO}_3)_2$ stelt het diammoniumnitraatzout van het diamine voor. Vóór en na iedere titratie worden de karakteristieken van de glaselektrode in (0.005 M HNO_3 + 0.995 M KNO_3) gecontroleerd. Iedere titratie wordt minstens twee maal uitgevoerd.

6.1.1.2.2 Resultaten

6.1.1.2.2.1 $\bar{n}_H$ -analyse

De $\bar{n}_H$ -waarden worden berekend gebruikmakend van vergelijking 5.5. Zoals we reeds in hoofdstuk 5 vermeld hebben, hebben Rossotti en Rossotti een reeks handige vergelijkingen opgesteld om vanuit $\bar{n}_H$ -waarden de protoneringsconstanten te berekenen met lineaire regressie. Vergelijking 5.18 werd gekozen als vertrekpunt. Deze vergelijking kan omgezet worden tot de vorm:

$$Y = \beta_{011} X - \beta_{012} \quad (6.8)$$

$$\text{met} \quad X = \frac{[\text{H}^+] (\bar{n}_H - 2)}{(1 - \bar{n}_H)} \quad \text{en} \quad Y = \frac{\bar{n}_H}{(1 - \bar{n}_H) [\text{H}^+]}$$

Deze vergelijking is onstabiel bij $\bar{n}_H = 1$ zodat enkel die datapunten waarbij $0.1 \leq \bar{n}_H \leq 0.9$ en $1.1 \leq \bar{n}_H \leq 1.9$ in de analyse worden gebruikt. Door lineaire regressie toe te passen op deze gegevens worden de protoneringsconstanten β_{01i} en hun standaardafwijkingen berekend. De standaardafwijking op $\log \beta_{01i}$ wordt bepaald door:

$$\sigma(\log \beta_{01i}) \cong 0.434 \frac{\sigma(\beta_{01i})}{\beta_{01i}} \quad (6.9)$$

De resultaten zijn samengevat in tabel 6.6. In figuur 6.6 wordt een typische $\bar{n}_H$ -curve voorgesteld van MPN. De open blokjes stellen de experimentele datapunten voor en de volle lijn is de theoretische curve bekomen met de protoneringsconstanten berekend uit de Rossotti-Rossotti-vergelijking.

Rossotti-vergelijking (log β_{011} ; log β_{012} ; lineaire correlatiecoëfficiënt R)				SUPERQUAD (log β_{011} ; log β_{012} ; S-waarde)		
<u>ethyleendiaminen</u>						
N-gesubstitueerd						
EN	10.166 ± 0.001	17.653 ± 0.001	R = 0.9989	10.170 ± <0.001	17.660 ± <0.001	S = 1.4
MEN	10.307 ± 0.001	17.737 ± 0.002	R = 0.9990	10.301 ± <0.001	17.737 ± <0.001	S = 0.7
ADIMEN	9.849 ± 0.001	16.734 ± 0.002	R = 0.9992	9.846 ± <0.001	16.731 ± 0.001	S = 1.6
SDIMEN	10.321 ± 0.001	17.813 ± 0.002	R = 0.9980	10.312 ± <0.001	17.804 ± <0.001	S = 0.7
TRIMEN	9.915 ± 0.001	16.695 ± 0.002	R = 0.9988	9.916 ± 0.002	16.696 ± 0.001	S = 1.6
TETMEN	9.439 ± 0.001	15.759 ± 0.001	R = 0.9997	9.439 ± <0.001	15.759 ± <0.001	S = 1.3
C-gesubstitueerd						
PN	10.081 ± <0.001	17.315 ± <0.001	R = 0.9998	10.082 ± <0.001	17.318 ± <0.001	S = 0.6
MPN	10.029 ± 0.001	16.878 ± 0.002	R = 0.9996	10.031 ± <0.001	16.885 ± 0.001	S = 1.4
<u>propyleendiaminen</u>						
TN	10.739 ± 0.001	19.829 ± 0.001	R = 0.9998	10.736 ± <0.001	19.827 ± <0.001	S = 0.2
MTN	10.882 ± 0.001	20.000 ± 0.001	R = 0.9991	10.875 ± <0.001	19.994 ± <0.001	S = 0.7
ADIMTN	10.471 ± 0.001	19.074 ± 0.002	R = 0.9984	10.462 ± <0.001	19.067 ± <0.001	S = 0.5
SDIMTN	10.928 ± 0.001	20.120 ± 0.002	R = 0.9990	10.922 ± <0.001	20.115 ± <0.001	S = 0.8
TRIMTN	10.637 ± 0.001	19.208 ± 0.001	R = 0.9993	10.633 ± <0.001	19.204 ± <0.001	S = 0.6
TETMTN	10.051 ± <0.001	18.287 ± <0.001	R = 0.9999	10.051 ± <0.001	18.287 ± <0.001	S = 0.5

Tabel 6.6: vergelijking van de protoneringsconstanten uitgerekend met de Rossotti-vergelijking en SUPERQUAD.

6.1.1.2.2 Berekeningen met SUPERQUAD

De gegevens worden eveneens met SUPERQUAD geanalyseerd (σ_E glaselektrode = 0.2 mV en σ_V = 0.002 ml). De constanten bepaald uit de $\bar{n}_H$ -analyse werden als startwaarden gebruikt. Dit is echter niet noodzakelijk daar zelfs met zeer slechte startwaarden (afwijkingen > 4 log-eenheden) hetzelfde minimum bereikt wordt. De gevonden S-waarden ('overall-fit statistic') variëren tussen 0.2 en 1.6. Grote afwijkingen zoals bij de monoaminen worden niet waargenomen. De standaardafwijkingen op de zuurconstanten bepaald door SUPERQUAD zijn allemaal kleiner dan 0.001 log-eenheden wat als zeer optimistisch moet beschouwd worden (tabel 6.6). Meer realistische waarden zijn van de grootte orde van ± 0.01 log-eenheden.

6.1.1.2.3 Bespreking

In tabel 6.7 zijn de vormingsconstanten tot pK_A -waarden omgerekend en worden vergeleken met literatuurwaarden gemeten bij 25 °C en een ionensterkte van 1.0 M. Ondanks het feit dat de constanten bepaald door Creyf et al.²⁷⁻²⁸ gemengde constanten (constanten bepaald uit protonactiviteiten en vrije ligandconcentraties) zijn, is de overeenkomst vrij goed. Het grootste verschil bedraagt ongeveer 0.06 pK_A -eenheden.

Er zijn geen vergelijkbare constanten voor de propyleendiaminen in 1 M nitraatmilieu in de literatuur gevonden, maar de waarden gegeven in perchloraatmidden door Näsänen et al.³¹⁻⁴¹ verschillen toch vrij sterk met dit werk. De verschillen kunnen oplopen tot 0.3 pK_A -eenheden.

Stijgende methylsubstitutie op de ethyleenketen of op de terminale aminogroepen van ethyleendiamine of propyleendiamine doet de pK_{A1} door een maximum gaan.

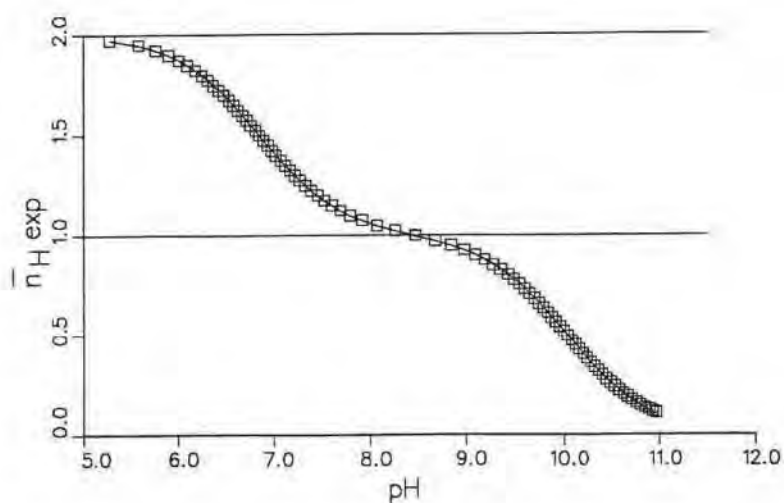
De $\Delta pK_A (= pK_{A2} - pK_{A1})$ ⁴², wat kan beschouwd worden als een maat voor de elektrostatische interacties tussen de terminale ammoniumgroepen, varieert niet zo veel bij de ethyleen en propyleen analogen. De ΔpK_A -waarde varieert voor de ethyleendiaminereeks tussen de 2.68 en 3.14 eenheden en van 1.65 tot 2.06 voor de propyleendiaminen.

Figuur 6.6 toont duidelijk dat de ΔpK_A van de asymmetrische diaminen systematisch hoger liggen dan van de symmetrische diaminen, zowel bij de ethyleen als de propyleen reeks. Er is ook een stijging waarneembaar in ΔpK_A naarmate het aantal methylgroepen stijgt. Deze sequenties en de hoge ΔpK_A -waarden voor MPN kunnen verklaard door het 'space-filling' of ruimteopvullings-effect van de methylgroepen^{43,44} waardoor de diëlektrische afscherming van de ammoniumgroepen door het polair oplosmiddel minder effectief wordt. De verstijving van de alifatische keten moet eveneens in rekening gebracht worden.

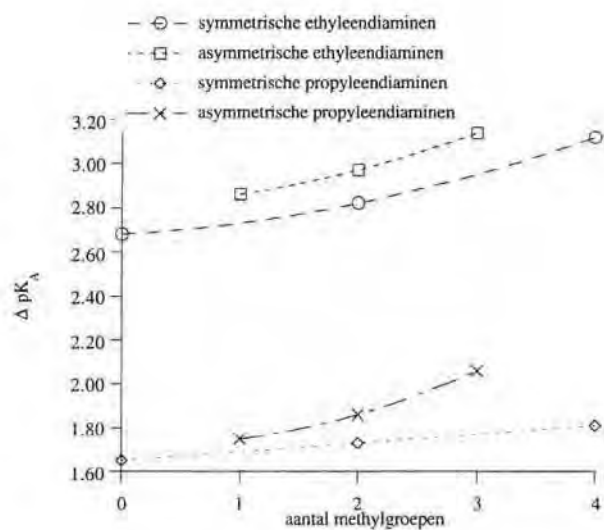
	pK _{A1}	pK _{A2}	ΔpK _A	literatuurwaarden (I = 1 M)		
				KNO ₃	KCl	NaClO ₄
<u>ethyleendiaminen</u>						
N-gesubstitueerd						
EN	7.49	10.17	2.68	7.48 ; 10.17 ²⁶ 7.54 ; 10.22 ²⁸ 7.52 ; 10.24 ²⁹		7.48 ; 10.23 ³¹
MEN	7.44	10.30	2.86	7.47 ; 10.28 ²⁸	7.45 ; 10.34 ³⁰	7.49 ; 10.45 ³²
SDIMEN	7.49	10.31	2.82	7.52 ; 10.26 ²⁸	7.47 ; 10.32 ³⁰	7.58 ; 10.43 ³³
ADIMEN	6.88	9.85	2.97	6.92 ; 9.84 ²⁸		7.01 ; 9.96 ³⁴
TRIMEN	6.78	9.92	3.14	6.83 ; 9.98 ²⁸		
TETMEN	6.32	9.44	3.12	6.36 ; 9.45 ²⁸		6.56 ; 9.66 ³⁵
C-gesubstitueerd						
PN	7.23	10.08	2.85	n.g.		7.20 ; 10.14 ³⁶
MPN	6.85	10.03	3.18	n.g.		6.86 ; 10.12 ³⁷
<u>propyleendiaminen</u>						
TN	9.09	10.74	1.65	9.14 ; 10.77 ²⁷		9.18 ; 10.84 ³⁸
MTN	9.12	10.87	1.75	n.g.		
SDIMTN	9.19	10.92	1.73	n.g.		9.35 ; 11.00 ³⁹
ADIMTN	8.60	10.46	1.86	n.g.		8.80 ; 10.61 ⁴⁰
TRIMTN	8.57	10.63	2.06	n.g.		
TETMTN	8.24	10.05	1.81	n.g.		8.53 ; 10.27 ⁴¹

Tabel 6.7: vergelijking van de literatuur pK_A -waarden bij een ionensterkte van ongeveer 1 M met dit werk (I = 1.0 M KNO₃). n.g.: niet gepubliceerd.

Tabel 6.7: vergelijking van de literatuur pK_A -waarden bij een ionensterkte van ongeveer 1 M met dit werk ($I = 1.0\text{ M KNO}_3$). n.g.: niet gepubliceerd.



Figuur 6.6: $\bar{n}_H$ -curve van MPN.



Figuur 6.7: ΔpK_A i.f.v. het aantal methyl gesubstitueerde groepen.

6.1.2 Zilverhydrolyse in 1 M KNO₃⁴⁵

6.1.2.1 Experimentele voorwaarden

Het optimaal titratiegebied werd eerst bepaald door gebruik te maken van de simulatieprogramma's SPE en SPEPLOT⁴⁶ (Appendix C) met schattingen van de hydrolyseconstanten uit de literatuur⁴⁷⁻⁴⁹ (§ 2.4). Dit is nodig omdat het Ag(I)-ion zeer snel neerslaat in basisch milieu als Ag₂O (hoe lager de zilverconcentratie hoe groter het experimenteel bruikbaar pH-gebied door de afwezigheid van Ag₂O-neerslag) en omdat een Ag/Ag₂S-elektrode een minimale totale zilverconcentratie van 10⁻⁶ M C_{Ag} nodig heeft om ideaal te reageren en meetbare adsorptie fenomenen te vermijden⁵⁰⁻⁵¹.

Uit de simulaties blijkt dat het gebied tussen 10⁻⁵ en 10⁻⁶ M C_{Ag} het interessantste is.

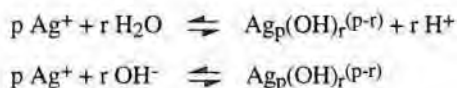
Oplossingen van 0.002 M HNO₃ + (10⁻⁵; 2x10⁻⁵; 3x10⁻⁵; 5x10⁻⁵ M AgNO₃) + 0.998 M KNO₃ worden getitreerd met (0.1 M KOH + 1.0 M KNO₃) totdat de potentiaal van de Ag/Ag₂S-elektrode onstabiel wordt of tot neerslag visueel wordt waargenomen. De eerste titratiepunten (in zuur milieu) kunnen gebruikt worden voor interne kalibratie van de Ag/Ag₂S-elektrode. De gepubliceerde waarden voor de pK_s van Ag₂O bij 1 M ionensterkte variëren van 7.18 (1 M KNO₃) tot 7.27 (1 M NaClO₄). Om een zekere veiligheidsmarge te houden, wordt arbitrair de lichtjes hogere pK_s-waarde van 7.3 gebruikt, zodat titratiepunten waarbij het ionenproduct [Ag⁺][OH⁻] > 10^{-7.3} niet in rekening worden gebracht.

6.1.2.2 Resultaten

De literatuurstudie (§2.4) wees uit dat de belangrijkste zilverhydrolysecomplexen in basische oplossing van AgNO₃ beneden 0.5 M [OH⁻] de deeltjes AgOH en Ag(OH)₂⁻ zijn indien geen precipitatie optreedt. De massabalansen kunnen dan geschreven worden als:

$$\begin{aligned}C_{\text{Ag}} &= [\text{Ag}^+] + \beta^*_{10-1} [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] + \beta^*_{10-2} [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]^2 \\C_{\text{H}} &= [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - \beta^*_{10-1} [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] - 2 \beta^*_{10-2} [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]^2\end{aligned}$$

De hydrolyseconstanten β_{p0-r} en β^*_{p0-r} verwijzen naar de reacties



waarbij $\beta_{p0-r} = \beta^*_{p0-r} (\beta_{00-1})^r$.

Indien nauwkeurige pH- en pAg-metingen worden uitgevoerd dan is het systeem volledig gedefinieerd, zodat ieder titratiepunt in principe twee constanten kan opleveren. Indien alleen AgOH aanwezig is in de gebruikte experimentele voorwaarden, dan kan de Leden-functie F_0 (Hoofdstuk 5) gebruikt worden om de vormingsconstante te berekenen.

$$F_0([\text{OH}^-]) = \frac{C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \beta_{10-1}^* [\text{OH}^-] \quad (6.10)$$

Een grafiek van F_0 t.o.v. $[\text{OH}^-]$ zou in dit geval β_{10-1}^* opleveren als helling. Uit figuur 6.8 blijkt duidelijk dat er geen lineaire relatie gevonden wordt. De vorm van de curve doet zelfs de mogelijkheid van hogere hydroxy-deeltjes vermoeden.

Wanneer AgOH en $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ tegelijk aanwezig zijn is F_0 gelijk aan:

$$F_0([\text{OH}^-]) = \beta_{10-1}^* [\text{OH}^-] + \beta_{10-2}^* [\text{OH}^-]^2 \quad (6.11)$$

De eerste Leden-functie F_1 kan berekend worden vanuit deze waarden:

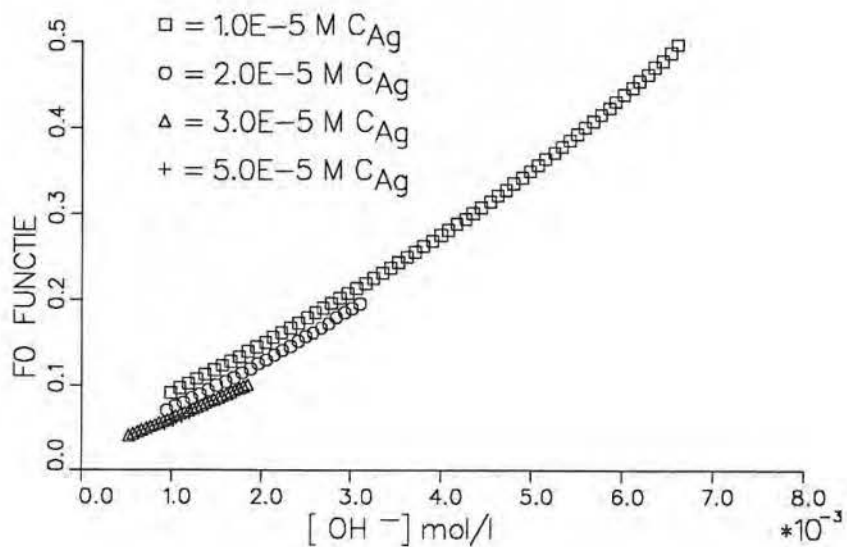
$$F_1([\text{OH}^-]) = \frac{F_0([\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]} = \frac{C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]} = \beta_{10-1}^* + \beta_{10-2}^* [\text{OH}^-] \quad (6.12)$$

Theoretisch, als $F_1([\text{OH}^-])$ uitgezet wordt t.o.v. $[\text{OH}^-]$ zou men een rechte met helling β_{10-2}^* en intercept β_{10-1}^* moeten vinden. Er kan aangetoond worden dat zeer kleine fouten op $[\text{OH}^-]$ en/of $[\text{Ag}^+]$ kunnen resulteren in grote fouten op $F_1([\text{OH}^-])$.

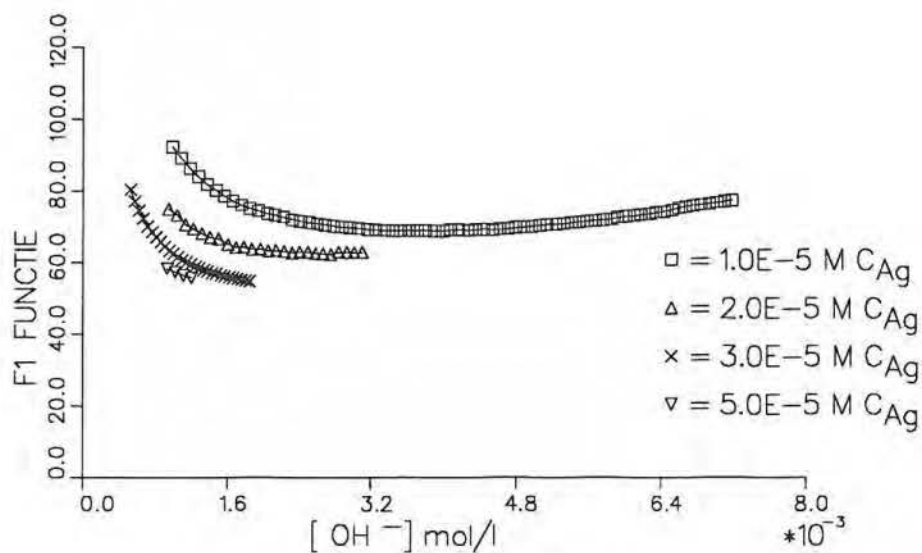
In figuur 6.9 wordt de $F_1([\text{OH}^-])$ -functie uitgezet en het is duidelijk dat er geen lineair verband bekomen wordt. Door rekening te houden met een fout van 0.2 % (dezelfde grootte als de onvermijdelijke potentiometrische fouten) op de $[\text{OH}^-]$ of op de $[\text{Ag}^+]$ kunnen de 'afwijkingen' in figuur 6.9 verdwijnen of zelfs omkeren.

In een alternatieve berekeningswijze wordt de afgeleide van de F_0 -functie naar $[\text{OH}^-]$ berekend:

$$\frac{\partial F_0([\text{OH}^-])}{\partial([\text{OH}^-])} = F_0'([\text{OH}^-]) = \beta_{10-1}^* + 2 \beta_{10-2}^* [\text{OH}^-] \quad (6.13)$$

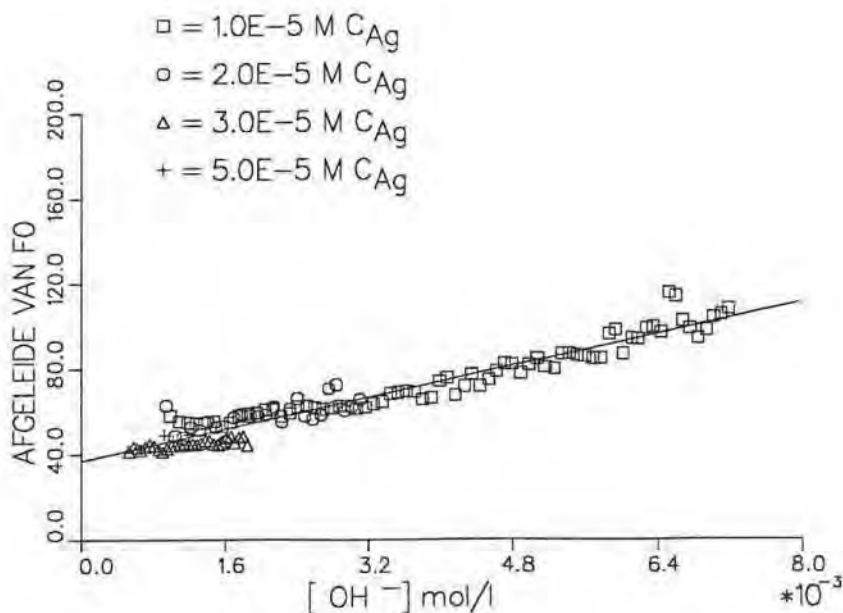


Figuur 6.8: F₀ Leden-functie-waarden voor de helft van de zilverhydrolyse gegevens.



Figuur 6.9: F₁ Leden-functie-waarden voor de helft van de zilverhydrolyse gegevens.

Wanneer F'_0 t.o.v. $[\text{OH}^-]$ uitgezet wordt, wordt een 'betere' rechte bekomen (figuur 6.10).



Figuur 6.10: F'_0 -functie voor de zilverhydrolyse-gegevens.

Dit is waarschijnlijk het gevolg van een compensatie van de fouten op $[\text{OH}^-]$ en dus ook op $F_0([\text{OH}^-])$:

$$F'_0 \equiv \frac{F_{0,1} + \Delta F_{0,1} - (F_{0,2} + \Delta F_{0,2})}{[\text{OH}^-]_1 + \Delta[\text{OH}^-]_1 - ([\text{OH}^-]_2 + \Delta[\text{OH}^-]_2)} \quad (6.14)$$

$F_{0,1}$ en $F_{0,2}$ zijn de F_0 Leden-waarden voor twee opeenvolgende titratiepunten met hun respectievelijke fouten $\Delta F_{0,1}$ en $\Delta F_{0,2}$. Analoog hieraan zijn de overeenkomstige hydroxideconcentraties van de twee punten $[\text{OH}^-]_1$ en $[\text{OH}^-]_2$ met hun respectievelijke fouten $\Delta[\text{OH}^-]_1$ en $\Delta[\text{OH}^-]_2$.

De gevonden constanten zijn weergegeven in tabel 6.8 en worden gebruikt als startwaarden voor een verdere verfijning gebruikmakend van de gewichtenoptie in SUPERQUAD (σ_E glaselektrode = 0.2mV, σ_E Ag/Ag₂S = 0.1 mV en σ_V = 0.002 ml).

Verskillende modellen met de deeltjes AgOH, Ag(OH)₂⁻, Ag(OH)₃²⁻, Ag₂OH⁺ en Ag₂(OH)₂ zijn uitgetest, maar enkel de twee modellen die succesvol verfijnd konden worden zijn opgesomd in tabel 6.8.

techniek	model 1:	model 2:
	AgOH max %	AgOH, Ag(OH) ₂ ⁻ max %
Grafische analyse	F ₀ -functie: $\log \beta^*_{10-1} = 1.87 \pm 0.01$ R = 0.998	F ₀ -functie: $\log \beta^*_{10-1} = 1.56 \pm 0.01$ $\log \beta^*_{10-2} = 3.67 \pm 0.01$ R = 0.965
SUPERQUAD	$\log \beta_{10-1} = -11.93 \pm 0.01$ (33) S = 3.39 $\log \beta^*_{10-1} = 1.84 \pm 0.01$	$\log \beta_{10-1} = -12.01 \pm 0.01$ (27) $\log \beta_{10-2} = -24.17 \pm 0.03$ (8) S = 2.78 $\log \beta^*_{10-1} = 1.77 \pm 0.01$ $\log \beta^*_{10-2} = 3.38 \pm 0.03$

Tabel 6.8: vergelijking van de resultaten van de grafische analyse met de resultaten van SUPERQUAD voor het Ag-OH systeem in 1 M KNO₃. Het maximaal %-voorkomen van de hydrolyse deeltjes uitgerekend door SUPERQUAD wordt tussen haakjes vermeld.

6.1.2.3 Bespreking

De resultaten van SUPERQUAD voor model 2 zijn vergelijkbaar met de literatuurwaarden voor verdunde oplossingen $\log \beta_{10-1} = -12.0$ en $\log \beta_{10-2} = -24.0$ ⁴⁶⁻⁴⁸. Het verschil tussen de twee berekeningstechnieken voor model 2 staat waarschijnlijk in verband met de hoge correlatie van de constanten (0.97) en het verschil in weging in beide rekenprocedures. De constanten van model 2 door SUPERQUAD gevonden, worden gebruikt om te corrigeren voor de zilverhydrolyse die kan plaatsgrijpen tijdens de complexering van de alifatische aminen met Ag(I).

6.2 Ternaire systemen

6.2.1 De stabiliteitsconstanten van Ag(I) met alifatische monoaminen⁴⁵

6.2.1.1 Experimentele omstandigheden

De meest gebruikte techniek om het Ag(I) - monoamine systeem te bestuderen is de 'self-medium' methode⁵²⁻⁵³. Hierbij wordt een oplossing van het ammoniumzout in aanwezigheid van een relatief lage concentratie aan metaalion getitreerd. Aan de oplossing wordt geen indifferent elektrolyt toegevoegd. Deze werkwijze biedt het voordeel dat metaalhydrolyse over een vrij groot pH-gebied kan vermeden worden door het zeer grote buffergebied van het ligand. Deze techniek is echter niet ideaal wanneer men de stabiliteitsconstanten en de pK_A -waarden van andere produkten wil vergelijken die bestudeerd zijn met de meer gekende verhoudingstechniek bij een hoge ionensterkte. Er zijn vroeger reeds parallellen getrokken tussen het complexeringsgedrag van alcoholaminen en alifatische monoaminen⁵⁴ met Ag(I). In de literatuur heeft men, gebruikmakend van de verhoudingsmethode, aanwijzingen gevonden voor het bestaan van zilver-ligand-hydroxy-complexen wanneer het ligand een alcoholamine⁵⁵ of een alifatisch gesubstitueerd polyamine⁵⁶⁻⁵⁹ is. Het lijkt dus op het eerste zicht interessant om de verhoudingsmethode op de complexering van de monoaminen met Ag(I) te gebruiken en tegelijkertijd nieuwe modellen uit te testen om de complexering te beschrijven.

Er wordt gewerkt met vier stockoplossingen. De ligand stockoplossing bevat ofwel (0.01 M LHNO_3 + 0.001 M HNO_3 + 0.989 M KNO_3) ofwel (0.05 M LHNO_3 + 0.001 M HNO_3 + 0.949 M KNO_3). De gebruikte zilver stockoplossingen zijn (0.01 M AgNO_3 + 0.99 M KNO_3) en (0.001 M AgNO_3 + 0.999 M KNO_3). Door het toegevoegd volume ligandoplossing en zilveroplossing in de titratiecel te variëren kunnen op een flexibele wijze de $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhoudingen verkregen worden. De bekomen oplossingen worden vervolgens met (0.1 M KOH + 1.0 M KNO_3) getitreerd. Analoog met de pK_A -bepaling werd de N_2 -gas doorborreling stopgezet bij de sprong van sterk zuur naar het basische aminebuffergebied.

De primaire monoaminen: ammoniak, methyl-, ethyl-, n-propyl- en n-butylamine worden getitreerd met KOH in een 1/2, 1/3, 1/4 en 1/5 $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhouding. Neerslag treedt meestal bij de 1/2 en 1/3 verhoudingstitraties op. Voor de secundaire aminen leveren de titraties met een verhouding groter dan 1/5 geen bruikbare experimentele gegevens omwille van neerslagvorming. De verhoudingen worden daarom verlaagd tot 1/10, 1/15, 1/20 en 1/30. De tertiaire aminen hadden zelfs lagere $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhoudingen nodig: 1/50, 1/75, 1/100.

Het einde van een titratie werd bepaald door één van de volgende criteria: onstabieleit van een van de elektroden (meestal de Ag/Ag₂S-elektrode), het visueel waarnemen van neerslag of het bereiken van een pH gelijk aan 12. De titraties worden minstens in tweevoud herhaald. De eerste punten kunnen voor interne kalibratie van de Ag/Ag₂S-elektrode gebruikt worden. De goede werking van de glaselektrode wordt gecontroleerd in (0.005 M HNO₃ + 0.995 KNO₃) vóór en na iedere titratie.

6.2.1.2 Resultaten

De massabalansen voor een Ag(I)-amine-systeem met N = 2, wanneer zilverhydrolyse verwacht wordt en andere mogelijke complexen verwaarloosd worden, zijn:

$$\begin{aligned}C_{Ag} &= [Ag^+] + \beta_{110} [Ag^+][L] + \beta_{120} [Ag^+][L]^2 + \beta^*_{10-1} [Ag^+][OH^-] + \beta^*_{10-2} [Ag^+][OH^-]^2 \\C_L &= [L] + \beta_{011} [L][H^+] + \beta_{110} [Ag^+][L] + 2 \beta_{120} [Ag^+][L]^2 \\C_H &= [H^+] - [OH^-] + \beta_{011} [L][H^+] - \beta^*_{10-1} [Ag^+][OH^-] - 2 \beta^*_{10-2} [Ag^+][OH^-]^2\end{aligned}$$

De voor zilverhydrolyse gecorrigeerde massabalansen zijn dan:

$$\begin{aligned}C'_{Ag} &= C_{Ag} - \beta^*_{10-1} [Ag^+][OH^-] - \beta^*_{10-2} [Ag^+][OH^-]^2 \\&= [Ag^+] + \beta_{110} [Ag^+][L] + \beta_{120} [Ag^+][L]^2 \\C'_L &= C_L \\C'_H &= C_H + \beta^*_{10-1} [Ag^+][OH^-] + 2 \beta^*_{10-2} [Ag^+][OH^-]^2 \\&= [H^+] - [OH^-] + \beta_{011} [L][H^+]\end{aligned}$$

Zoals in hoofdstuk 5 vermeld werd, bestaan er verschillende grafische methoden voor de bepaling van vormingsconstanten van mononucleaire complexen met N=2 zoals de Irving-Rossotti vergelijking⁶⁰ (vgl. 5.27).

Een kleinste-kwadraten-fit van de functie $\bar{n} / ((1-\bar{n}) [L])$ uitgezet t.o.v. $(2-\bar{n}) [L] / (1-\bar{n})$ levert β_{110} als intercept en β_{120} als helling van de rechte. Normaal worden de $\bar{n}$ -waarden tussen 0.2 en 0.8 en tussen 1.2 en 1.8 gebruikt voor de berekeningen. Het grote voordeel van deze techniek is dat buiten de totale concentraties enkel $[H^+]$ gekend moet zijn voor de berekening van deze functie.

Indien pH én pM-metingen uitgevoerd worden kan de eerste Leden-functie⁶¹

$\left[\frac{C'_{Ag}}{[Ag^+]} - 1 \right] / [L]$ uitgezet worden t.o.v. $[L]$ zodat een rechte met helling β_{120} en intercept β_{110} verkregen wordt. $[L]$ kan berekend worden uit de hydrolyse gecorrigeerde protonmassabalans C'_H indien het opgegeven model het juiste is.

De alternatieve techniek, gebruikmakend van de afgeleide functie (vgl. 6.13) kan ook gebruikt worden. Dit bleek niet nodig daar sterk afwijkende waarden van de Leden-functie bij de eerste titratiepunten niet voorkomen, waarschijnlijk omdat de fouten op [L] kleiner zijn dan de fouten op [OH⁻].

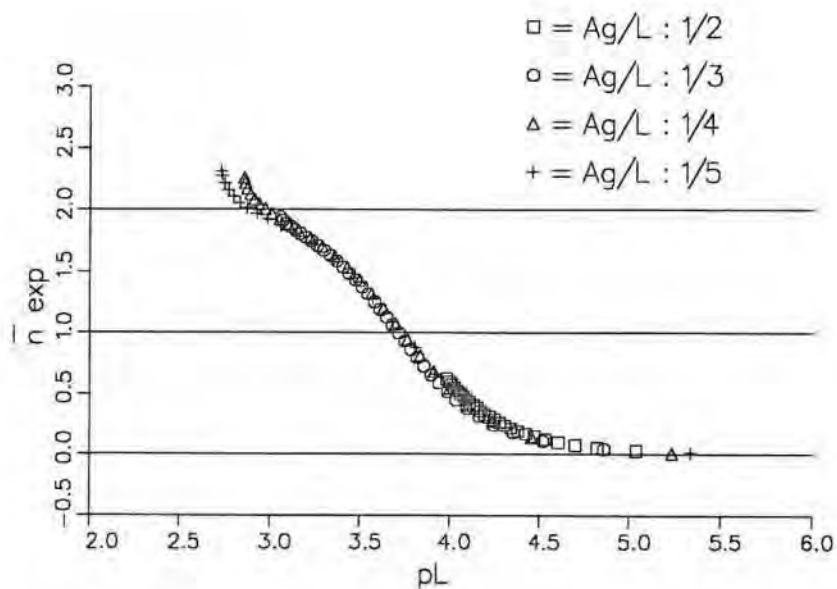
Toch vertonen de vormingscurven en de Leden-functie afwijkingen t.o.v. hun normale verloop. Dit kan erop wijzen dat er nog andere complexen gevormd worden, zoals een zilver-ligand-hydroxy-deeltje⁶² (figuur 6.11 en 6.12).

De gegevens, die de afwijkingen veroorzaken, worden initieel verwijderd voor de berekening van de constanten via de Leden-functie en de Irving-Rossotti-vergelijking voor $N=2$. Zij worden behouden wanneer de verschillende modellen met SUPERQUAD verder worden verfijnd. De resultaten van de Leden- en de Irving-Rossotti-techniek zijn weergegeven in tabel 6.9. Geen goede resultaten worden bekomen voor de tertiaire monoaminen waarschijnlijk als gevolg van een te lage C_{Ag}/C_L -verhouding⁶². Het gebruik van de nulde Leden-functie op de gegevens van de tertiaire monoaminen geeft echter wel zinnige resultaten en de bekomen β_{011} -constanten zijn daarom opgenomen in tabel 6.9. De resultaten doen reeds vermoeden dat het AgL-deeltje bij de tertiaire monoaminen het dominerende complex is.

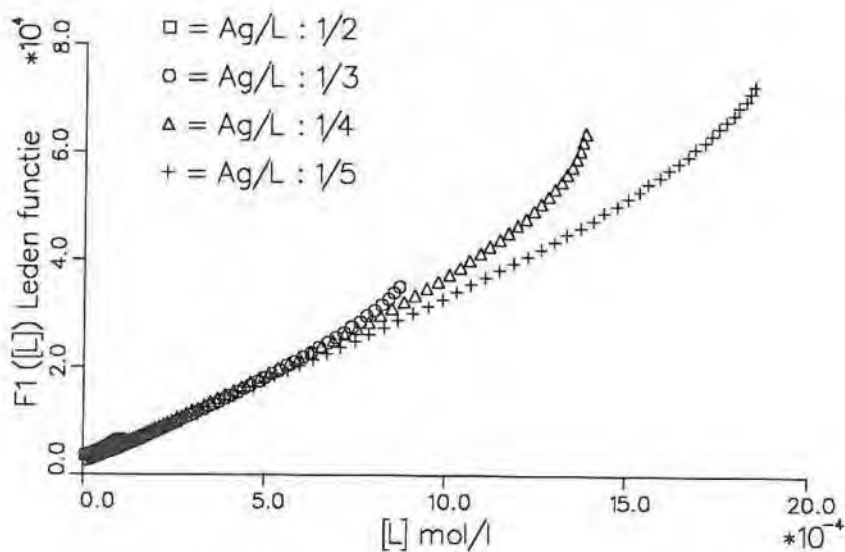
Er wordt geen speciale gewichtenprocedure toegepast bij het berekenen van de Leden-functie en van de Irving-Rossotti-vergelijking. De berekende correlatiecoëfficiënt wordt gebruikt als een maat voor de 'goodness-of-fit'.

De gevonden waarden worden gebruikt als startparameters voor verdere verfijning gebruikmakend van de gewogen optie in SUPERQUAD. (σ_E glaselektrode = 0.2 mV, σ_E Ag/Ag₂S = 0.1 mV en σ_V = 0.002 ml).

De pK_W , de pK_A , de zilverhydrolyseconstanten (tabel 6.8, model 2) en de massabalansen worden constant gehouden tijdens de optimalisatie. Drie modellen, waarvan er twee een zilver-ligand-hydroxy-deeltje bevatten, worden op de gegevens getest. De resultaten, samen met de S-waarde en de standaardafwijking op de constanten zijn opgesomd in tabel 6.10. Indien het toegevoegde zilver-ligand-hydroxy complex verworpen wordt tijdens de optimalisatie in vergelijking met model 1, wordt het model genoteerd als 'verworpen'. Indien een ander deeltje verworpen wordt, wordt het deeltje in kwestie genoteerd als 'niet aanvaard' (n.a.).



Figuur 6.11: vormingscurve van n-propylamine met Ag(I).



Figuur 6.12: F₁-functie van n-propylamine met Ag(I) vs. [L].

	F _I Leden-functie	Irving-Rossotti-vgl.	F ₀ Leden-functie
NH ₃	3.35 ± 0.02 7.275 ± 0.002 R = 0.9984	3.36 ± 0.02 7.271 ± 0.002 R = 0.9994	
CH ₃ NH ₂	3.09 ± 0.05 6.843 ± 0.002 R = 0.9993	3.01 ± 0.05 6.839 ± 0.002 R = 0.9987	
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.519 ± 0.004 7.513 ± 0.001 R = 0.9990	3.513 ± 0.004 7.519 ± 0.001 R = 0.9990	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.39 ± 0.01 7.491 ± 0.002 R = 0.9969	3.38 ± 0.05 7.429 ± 0.001 R = 0.9989	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.41 ± 0.01 7.608 ± 0.002 R = 0.9981	3.38 ± 0.02 7.607 ± 0.001 R = 0.9997	
(CH ₃) ₂ NH	2.465 ± 0.006 5.269 ± 0.005 R = 0.9976	2.31 ± 0.01 5.16 ± 0.02 R = 0.994	
CH ₃ CH ₂ NHCH ₃	2.737 ± 0.008 5.913 ± 0.004 R = 0.9947	2.67 ± 0.02 6.01 ± 0.01 R = 0.998	
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3.164 ± 0.006 6.476 ± 0.006 R = 0.9937	3.04 ± 0.05 6.75 ± 0.01 R = 0.994	
(CH ₃) ₃ N			1.66 ± 0.01 R = 0.998
(CH ₃) ₂ NHCH ₂ CH ₃			2.03 ± 0.01 R = 0.994
(CH ₃ CH ₂) ₂ NCH ₃			2.25 ± 0.02 R = 0.995
(CH ₃ CH ₂) ₃ NH			2.40 ± 0.02 R = 0.996

Tabel 6.2: resultaten van de grafische analyse van de complexering van de alifatische monoaminen met Ag(I).

	model 1: AgL, AgL ₂		max. %	model 2: AgL, AgL ₂ , AgL ₂ H ₁		max. %	model 3: AgL, AgL ₂ , AgLH ₁		max. %
NH ₃	3.36 (*) 7.26 (*)	21 97	<1 <1	3.37 (*) 7.25 (*) -4.08 (8)	22 94 5	<1 <1	3.36 (*) 7.25 (*) -7.2 (2)	21 96 1	<1 <1
	S = 3.0			S = 2.7			S = 2.9		
CH ₃ NH ₂	3.09 (*) 6.82 (*)	19 92	<1 <1	3.11 (*) 6.81 (*) -5.30 (5)	20 86 6	<1 <1	verworpen		
	S = 2.5			S = 2.2					
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.44 (*) 7.48 (*)	20 91	<1 <1	3.49 (*) 7.49 (*) -3.60 (1)	22 78 17	<1 <1	verworpen		
	S = 7.8			S = 3.7					
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.44 (*) 7.44 (*)	21 94	<1 <1	3.46 (*) 7.44 (*) -4.30 (3)	22 86 8	<1 <1	verworpen		
	S = 4.5			S = 3.5					
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.38 (*) 7.56 (*)	17 93	<1 <1	3.44 (*) 7.56 (*) -3.74 (2)	18 82 12	<1 <1	verworpen		
	S = 6.3			S = 3.8					
(CH ₃) ₂ NH	2.48 (*) 5.26 (*)	26 46	2 <1	verworpen			verworpen		
	S = 2.5								
CH ₃ CH ₂ NHCH ₃	2.79 (*) 5.83 (*)	27 65	1 <1	verworpen			verworpen		
	S = 3.2								
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3.11 (2) 6.43 (2)	19 35	<1 <1	verworpen			verworpen		
	S = 6.1								

(CH ₃) ₃ N	1.70 (*) n.a. S = 2.9	20 5 <1	verworpen	verworpen
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃	1.98 (*) 3.37 (9) S = 2.0	24 2 5 <1	verworpen	verworpen
(CH ₃ CH ₂) ₂ NCH ₃	2.17 (*) 3.87 (6) S = 3.5	31 5 3 <1	verworpen	verworpen
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	2.33 (*) 4.29 (3) S = 2.3	30 7 6 <1	2.36 (*) n.a. -6.79 (2) S = 2.1	32 2.34 (*) n.a. -9.37 (2) 6 6 <1 S = 2.2

Tabel 6.10: overzicht van de modellen getest met SUPERQUAD. De vormingsconstanten zijn in log-eenheden. De standaardafwijkingen op het laatste cijfer van de constanten worden tussen haakjes gegeven. () duidt aan dat de standaardafwijking op de constante kleiner is dan 0.01 log-eenheden. Het maximaal % voorkomen van ieder deeltje over het gehele pH-gebied in de beschouwde experimentele omstandigheden wordt achter de relevante stabiliteitsconstante vermeld. Onder ieder model wordt ook het maximaal % voorkomen van de zilverhydrolyse-deeltjes Ag(OH) en Ag(OH)₂⁻ genoteerd.*

6.2.1.3 Bespreking

Bij de primaire monoaminen heeft het model dat het deeltje AgL₂OH bevat, systematisch de beste fit. Toevoeging van dit complex verandert de andere constanten tussen de 0.01 en 0.05 log-eenheden. Op het eerste zicht zijn er geen tendensen in de vormingsconstanten van de zilver-ligand-hydroxy-complexen waar te nemen.

De individuele associatieconstante van het evenwicht:



kan berekend worden vanuit deze waarden. De associatieconstanten zijn, gaande van ammoniak naar butylamine respectievelijk: 2.44 ± 0.08 , 1.67 ± 0.05 , 2.68 ± 0.01 , 2.04 ± 0.03 , en 2.54 ± 0.02 . De hydrolyse van het AgL₂-complex is voor de meeste primaire monoaminen groter dan de hydrolyse van het zilverion zelf. Misschien kan hier een parallel getrokken worden met de mononucleaire complexvorming met $K_1 < K_2$ waarbij

het monogecoördineerd complex meer 'reactief' lijkt te zijn dan een gehydrateerd Ag(I) ion. Men kan zich afvragen waarom het deeltje AgL_2OH verkozen wordt boven AgLOH , terwijl dit laatste het 'normale' coördinatiegetal 2 heeft. Het enige zilver-ligand-hydroxy-complex dat Yperman et al.⁵⁶⁻⁵⁷ en Ohtaki et al.⁵⁸⁻⁵⁹ vonden voor hun alifatische polyaminen is AgLOH . Dit moet niet noodzakelijk als een contradictie beschouwd worden omdat in dergelijke gevallen L als een bidendaat kan reageren. De hydrolyse van het belangrijkste protonvrije deeltje zou kunnen verklaren waarom AgL_2OH gevormd wordt. Voor de polyaminen is dit het deeltje Ag_2L_2 i.p.v. AgL_2 zodat de hydrolyse ervan zou resulteren in twee AgLOH deeltjes.

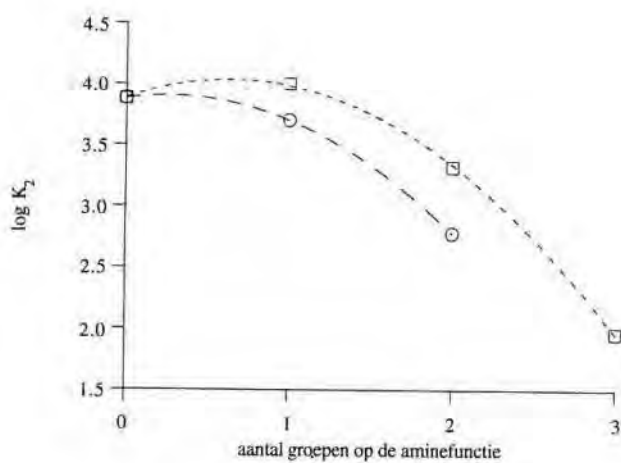
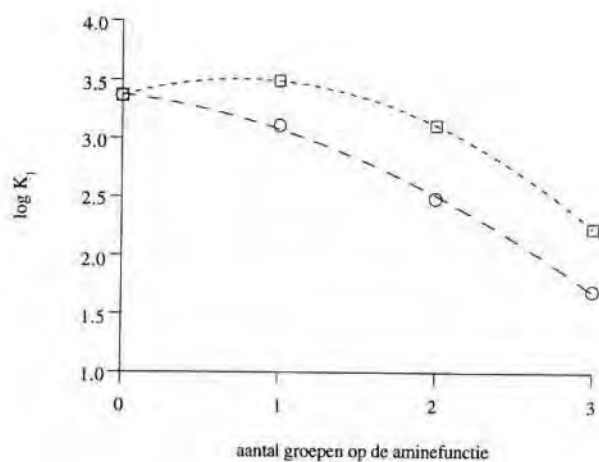
De toevoeging van het zilver-ligand-hydroxy-complex bij de secundaire en tertiaire monoaminen aan het model verbetert de fit niet en wordt eerder verworpen dan aanvaard. Het is nog niet duidelijk waarom het zilver-ligand-hydroxy-deeltje hoofdzakelijk bij de primaire monoaminen wordt gevonden. De $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhouding zal waarschijnlijk een cruciale rol spelen. Hoge $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhoudingen kunnen bij de secundaire en tertiaire monoaminen niet bereikt worden door vorming van Ag_2O -neerslag. Uit figuren 6.8 en 6.9 valt het op dat hoe lager de $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhouding is, hoe minder de vormingscurven en Leden-functie 'gekruld' zijn. Dit zou een verklaring kunnen zijn waarom niet vroeger het gemengde ligand-hydroxy-deeltje gevonden werden door het gebruik van de 'self-medium' techniek met een lage $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhouding. We hebben dus in feite een aangepaste 'self-medium' techniek op de secundaire en tertiaire monoaminen uitgevoerd. Het is interessant te vermelden dat AgL_2 verworpen wordt als deeltje bij trimethylamine. Het zwakke deeltje AgL_2 komt in competitie met het meer stabiele AgOH door de hoge OH^- concentratie. Bij triethylamine wordt toch model 1 verkozen boven de andere modellen omdat deze modellen het AgL_2 -deeltje verwerpen.

De individuele stabiliteitsconstanten zijn in tabel 6.11 weergegeven, samen met de verhoudingen $\log(K_1/K_2)$. Vergelijkbare literatuurwaarden zijn enkel vermeld indien beide constanten $\log K_1$ en $\log K_2$ gemeten zijn bij 25 °C in waterige oplossing. Zoals reeds eerder vermeld (hoofdstuk 2) werd, is de inversie van $\log(K_1/K_2)$ duidelijk zichtbaar bij de overgang van de secundaire naar de tertiaire monoaminen in tabel 6.11.

Iedere vervanging van een methyl door een ethylgroep doet zowel de individuele als de globale stabiliteitsconstanten stijgen. (figuur 6.13). Dit doet vermoeden dat het extra inductief effect van de ethylgroep t.o.v. de methylgroep belangrijker is voor de complexering dan de stijging in sterische hindering.

	log K ₁	log K ₂	log(K ₁ /K ₂)	literatuurwaarden log K ₁ ; log K ₂ ; medium
NH ₃	3.37	3.88	-0.51	3.19 ; 3.98 ; 1 (KNO ₃) ⁶⁴ 3.27 ; 3.97 ; 1 (NaNO ₃) ¹³ 3.31 ; 3.90 ; 1 (KNO ₃) ⁶³ 3.37 ; 3.78 ; 1 (NH ₄ NO ₃) ⁶²
CH ₃ NH ₂	3.11	3.70	-0.59	3.15 ; 3.53 ; 0.5 (LHNO ₃) ⁶⁵ 3.06 ; 3.72 ; 0.1 (LHNO ₃) ⁵³ 3.07 ; 3.82 ; I -> 0 ⁶⁵
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.49	4.00	-0.51	3.37 ; 3.93 ; 0.5 (KNO ₃) ⁶⁹ 3.44 ; 3.90 ; 0.1 (LHNO ₃) ⁵³ 3.46 ; 3.90 ; I -> 0 ⁶⁶
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.46	3.97	-0.51	3.45 ; 3.99 ; I -> 0 ⁶⁶
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	3.45	4.12	-0.67	3.74 ; 4.36 ; 0.5 (LHNO ₃) ⁶⁵ 3.43 ; 4.05 ; I -> 0 ⁶⁶
(CH ₃) ₂ NH	2.48	2.78	-0.30	
CH ₃ CH ₂ NHCH ₃	2.79	3.04	-0.25	
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3.11	3.32	-0.21	4.93 ; 2.15 ; 2 (NH ₄ NO ₃) ⁶⁷ 3.06 ; 3.30 ; I -> 0 ⁶⁸
(CH ₃) ₃ N	1.70	—	—	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃	1.98	1.39	0.59	
(CH ₃ CH ₂) ₂ NCH ₃	2.17	1.69	0.48	
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	2.33	1.96	0.37	2.6 ; 2.1 ; 0.4 (LHNO ₃) ⁶⁵

Tabel 6.11: vergelijking van de individuele stabiliteitsconstanten bepaald in dit werk (1 M KNO₃) met de literatuurwaarden.



Figuur 6.13: O en □ stellen respectievelijk de zuiver methyl en de zuiver ethyl gesubstitueerde monoaminen voor.

6.2.2 De stabiliteitsconstanten van Ag(I) met de alifatisch gesubstitueerde diaminen 70-74

6.2.2.1 Experimentele voorwaarden van de verhoudingsmethode

Om een zo groot mogelijk complexeringsgebied te verkennen worden verschillende C_{Ag}/C_L -verhoudingen onderzocht. Er wordt geopteerd om de verhoudingen: 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 en 1/8 te testen. De verhoudingen worden bekomen vertrekkend van twee stockoplossingen:

- De ligandstockoplossing: 0.01 M $LH_2(NO_3)_2$ + 0.98 M KNO_3 (afgekort: LO).
- De zilverstockoplossing: 0.01 M $AgNO_3$ + 0.99 M KNO_3 (afgekort: MO).

De verhoudingen 1/1 - 1/2 - 1/4 - 1/8 worden verkregen door het aantal mmol ligand constant te houden en het toegevoegde volume zilveroplossing te variëren. Het beginvolume wordt constant gehouden door 1 M KNO_3 aan het mengsel toe te voegen.

C_{Ag}/C_L : 1/1: 20 ml LO + 20 ml MO

C_{Ag}/C_L : 1/2: 20 ml LO + 10 ml MO + 10 ml 1 M KNO_3

C_{Ag}/C_L : 1/4: 20 ml LO + 5 ml MO + 15 ml 1 M KNO_3

C_{Ag}/C_L : 1/8: 20 ml LO + 2.5 ml MO + 17.5 ml 1 M KNO_3

De 2/1-verhouding wordt verkregen door 20 ml LO te mengen met 40 ml MO. Alle oplossingen worden toegevoegd met Schott T100 buretten i.p.v. met pipetten. De verkregen oplossing wordt vervolgens getitreerd met (0.1 M KOH + 1.0 M KNO_3) tot beide protonen van het diammoniumzout geneutraliseerd zijn of tot precipitatie vastgesteld wordt. Dit laatste wordt ofwel visueel ofwel potentiometrisch vastgesteld doordat een van de elektroden moeilijk tot evenwicht komt. Algemeen wordt waargenomen dat er snel neerslag tijdens titraties met hoge C_{Ag}/C_L -verhouding (2/1) optreedt. Het gebruik van nog hogere C_{Ag}/C_L -verhoudingen lijkt daarom eerder zinloos. Ook wordt sneller neerslagvorming waargenomen naarmate het aantal methylgroepen op de aminefunctie stijgt.

Om zeker te zijn dat geen Ag_2O -vorming optreedt, worden alle titratiepunten waarbij het ionenproduct $[Ag^+][OH^-] > 10^{-7.3}$ verwijderd voor de berekeningen. Alle titraties worden minstens in tweevoud herhaald. De kalibratie van de glaselektrode en van de Ag/Ag_2S -elektrode worden vóór en na iedere titratie extern uitgevoerd. De eerste twee of drie titratiepunten worden uit de gegevens verwijderd omdat de glaselektrode hier zelden of nooit potentiometrisch evenwicht bereikt als gevolg van de sterke pH-sprong bij het begin van de titratie. Uit de pAg-gegevens blijkt dat in dit gebied een minimum aan

zilvercomplexen gevormd worden zodat, door het verwijderen van deze punten, geen belangrijke deeltjes gemist worden.

6.2.2.2 Berekeningen

De verkregen pH- en pAg-gegevens worden met SUPERQUAD geanalyseerd. Verschillende modellen worden getest met de gewogen optie in SUPERQUAD (σ_E glaselektrode = 0.2 mV, σ_E Ag/Ag₂S = 0.1 mV en σ_V = 0.002 ml). De volgende deeltjes worden als mogelijk aanwezige complexen beschouwd: AgL, AgLH, AgL₂, AgL₂H, AgL₂H₂, Ag₂L, Ag₂L₂, Ag₂L₂H, Ag₂L₃, AgLOH en AgL₂OH. Bij de keuze van het uiteindelijke model wordt rekening gehouden met de volgende punten:

- De berekende S-waarde. Een ideale fit-statistiek S ligt tussen 1 en 3.
- De berekende standaardafwijking van een constante mag niet groter zijn dan 0.1 log-eenheden.
- Een significante procentuele aanwezigheid. We nemen arbitrair aan dat een deeltje voor minimaal 3% aanwezig moet zijn, wil men enige zekerheid hebben over zijn aanwezigheid in de beschouwde omstandigheden.
- Toevoeging van een nieuw deeltje aan het model moet een beduidende verlaging van het minimum voor gevolg hebben.

Als startwaarden worden de stabiliteitsconstanten van Ag(I) met ethyleendiamine in 0.5 M KNO₃ bij 25 °C gepubliceerd door Van Poucke⁷⁴ gebruikt.

De zuurconstanten, de pK_w, de massabalansen en de elektrodeparameters worden constant gehouden tijdens de modelverfijning.

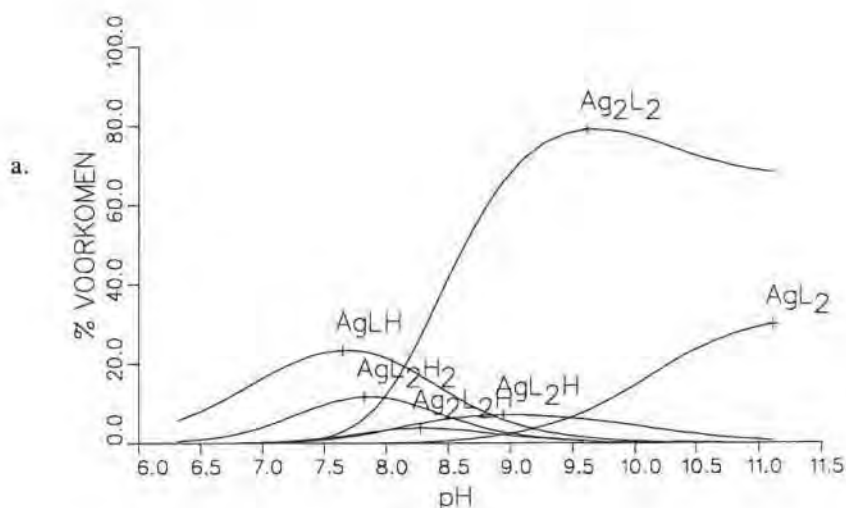
6.2.2.3 Resultaten

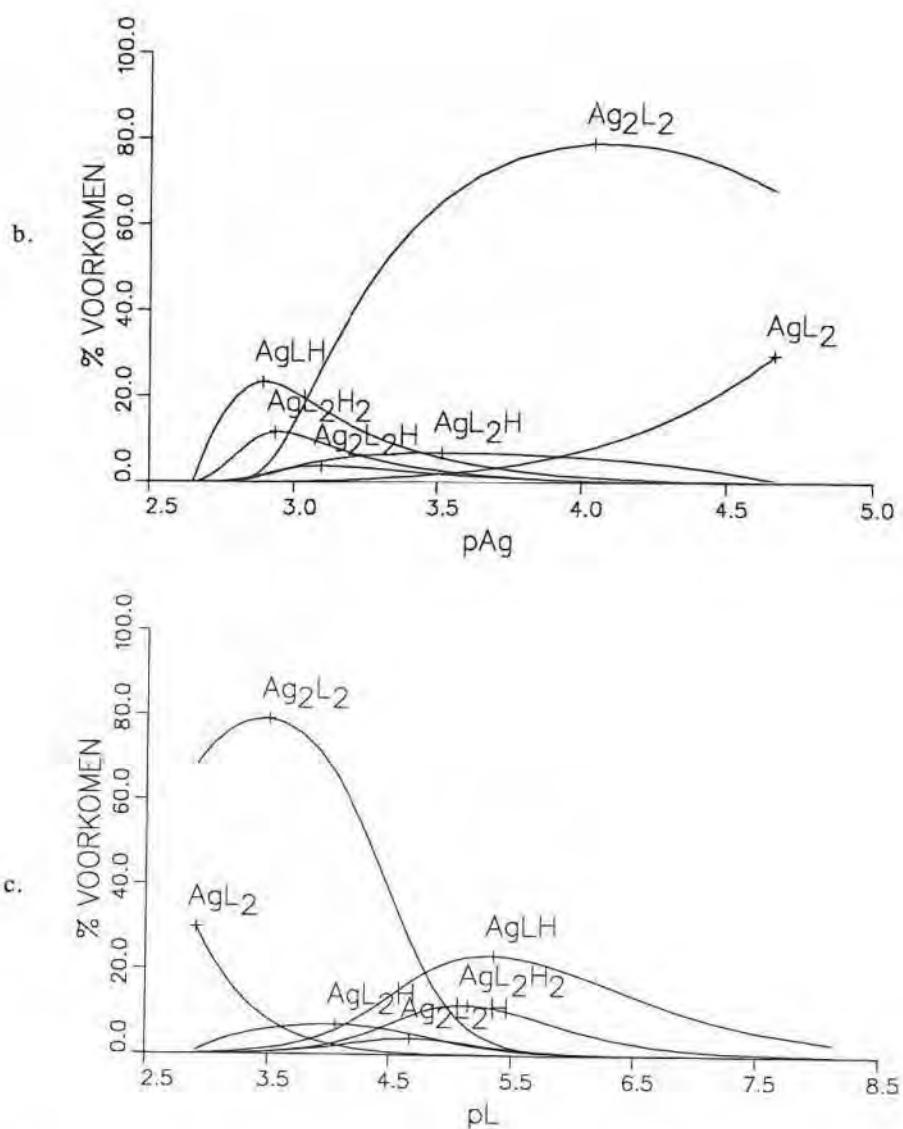
Een volledige lijst geven van alle mogelijk modellen getest op het complexeringsgedrag van de 14 verschillende methylgesubstitueerd ethyleendiaminen en propyleendiaminen lijkt ons niet relevant. Daarom wordt bij wijze van voorbeeld een reeks van de succesvolle modellen voor het systeem van Ag⁺ met N-methylethyleendiamine (= MEN) gegeven in tabel 6.12. Model 2 wordt verkozen boven model 5 niettegenstaande deze laatste een lichtjes betere fit heeft en dit om twee redenen. Model 2 heeft zes deeltjes nodig om de complexering te beschrijven, terwijl model 5, hiervoor zeven deeltjes nodig

heeft. Bovendien is het deeltje Ag_2L_3 slecht gedefinieerd. Het heeft een laag maximaal procentueel voorkomen en een hoge standaardafwijking.

Figuren 6.14 a, b en c tonen een typische deeltjesdistributie i.f.v. pH, pAg en pL van het systeem Ag(I)-MEN voor $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ verhouding gelijk aan 1/2 op basis van het beste model, in dit geval model 2.

De beste modellen voor de andere diaminen zijn opgesomd in tabellen 6.13, 6.14 en 6.15. In figuren 6.15 - 6.28 worden ongeveer de helft van de titratiegegevens weergegeven samen met de theoretische waarden (= volle lijn) berekend met de stabiliteitsconstanten van tabellen 6.13, 6.14 en 6.15 met het programma SIMUL_RES (Appendix C). Bij de zilveragegevens wordt de η -functie ($= \log C_{\text{Ag}} / [\text{Ag}^+]$) samen met de fit gegeven i.p.v. pAg omdat men dan rechtstreeks kan schatten hoeveel zilver gecomplexed wordt. Om de complexeringsgraad van alle 14 liganden onderling te kunnen vergelijken wordt overal dezelfde schaal voor de η -functie gebruikt. Dit heeft echter het nadeel dat men voor sommige liganden, zoals bij TRIMTN en TETMTN, de individuele titraties moeilijk kan onderscheiden.





Figuur 6.14: deeltjesdistributie i.f.v. pH (a), pAg (b) en pL (c) van Ag(I)-MEN-complexen voor C_{Ag}/C_L verhouding = 1/2. De zilvermassabalans is 0.1 mmol, de protonmassabalans is 0.4 mmol en de ligand massabalans is 0.2 mmol. Het beginvolume is 40 ml.

deeltje	model 1	%	model 2	%	model 3	%	model 4	%	model 5	%
AgLH	12.63(*)	29	12.60(*)	28	12.62(*)	29	12.61(*)	28	12.60(*)	27
AgL ₂ H ₂	25.27(*)	21	25.28(*)	21	25.20(1)	18	25.30(*)	22	25.28(*)	21
AgL ₂	7.26(*)	71	7.26(*)	71	7.15(*)	58	7.26(*)	71	7.25(*)	69
AgL ₂ H	16.75(1)	21	16.74(*)	20	16.0(1)	4	16.79(*)	23	16.74(*)	21
Ag ₂ L ₂	11.99(*)	85	11.99(1)	84	11.84(1)	71	11.98(*)	84	11.98(*)	84
Ag ₂ L ₂ H			19.42(2)	5					19.44(2)	5
AgL					4.15(3)	31				
Ag ₂ L							5.98(2)	4		
Ag ₂ L ₃									13.6(1)	3
S	3.79		3.15		3.54		3.32		3.13	
	model 6	%	model 7	%						
AgLH	12.60(*)	27	12.57(*)	25						
AgL ₂ H ₂	25.39(*)	28	25.39(*)	28						
AgL ₂	7.29(*)	74	7.30(*)	75						
AgL ₂ H										
Ag ₂ L ₂	12.03(*)	86	12.02(*)	86						
Ag ₂ L ₂ H			19.46(3)	5						
S	5.60		5.14							

(*) minder dan 0.01 (§ 5.3.4)

Tabel 6.12: een overzicht van een aantal succesvolle modellen toegepast op de gegevens van N-methylethyleendiamine met Ag(I) volgens SUPERQUAD (gewogen optie). De stabiliteitsconstanten (in log-eenheden), de standaardafwijkingen (tussen haakjes), het maximaal %-voorkomen van de deeltjes voor het gehele pH-gebied en voor alle C_{Ag}/C_L -verhoudingen en de S fit-statistiek, zijn voor ieder model gegeven.

deeltje:	EN	%	MEN	%	ADIMEN	%	SDIMEN	%	TRIMEN	%	TETMEN	%
AgL					3.47(2)	20	3.49(3)	27	3.22(*)	40	2.97(*)	46
AgL2	7.67(*)	45	7.26(*)	71	7.15(*)	89	6.53(*)	59	6.14(*)	66	5.48(*)	46
AgLH	12.63(*)	24	12.60(*)	28	11.78(*)	20	12.09(*)	17	11.07(*)	5	10.25(1)	3
AgL2H2	25.39(*)	16	25.28(*)	21	23.57(2)	7						
AgL2H	16.59(5)	4	16.74(*)	20	15.92(1)	25	15.69(7)	7				
Ag2L2	13.41(*)	93	11.99(*)	84	9.74(3)	17	10.52(1)	56	8.29(5)	5		
Ag2L2H	20.20(2)	4	19.42(2)	5								
Ag2L3					13.09(3)	12						
(*) minder dan 0.01												
S-statistiek	2.88		3.15		3.05		2.50		3.46		2.82	
# titratiepunten	663		731		722		757		778		730	
# gegevens	1326		1462		1444		1514		1556		1460	

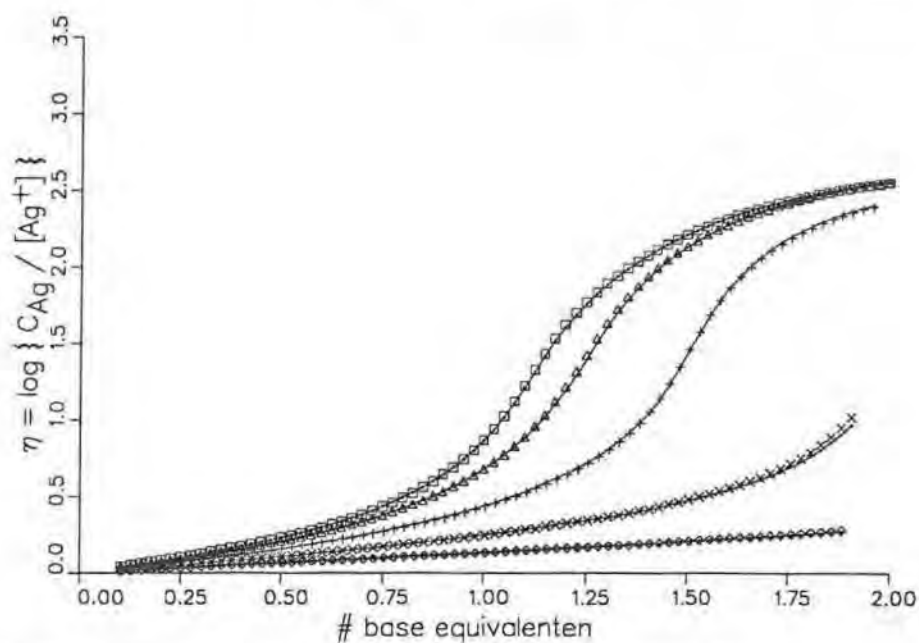
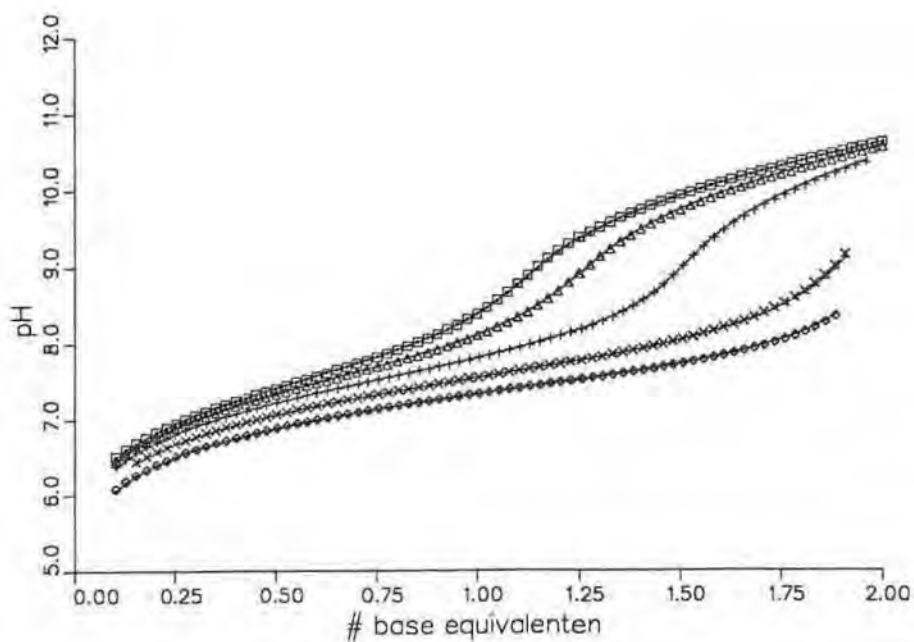
Tabel 6.13: de stabiliteitsconstanten (in log-eenheden), standaardafwijkingen (tussen haakjes) en het maximaal %-voorkomen van de deeltjes voor N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen met Ag(I) volgens SUPERQUAD (gewogen optie).

deeltje:	PN	%	MPN	%
AgL				
AgL2	7.92(*)	75	8.04(*)	89
AgLH	12.55(*)	29	12.30(*)	27
AgL2H2	25.10(*)	21	24.58(1)	15
AgL2H	16.87(2)	13	16.96(*)	27
Ag2L2	13.29(*)	94	12.70(*)	88
Ag2L2H	20.07(2)	6	19.67(1)	7
Ag2L3			15.20(2)	12
(*) minder dan 0.01				
S-statistiek	3.61		3.09	
# titratiepunten	763		764	
# gegevens	1526		1528	

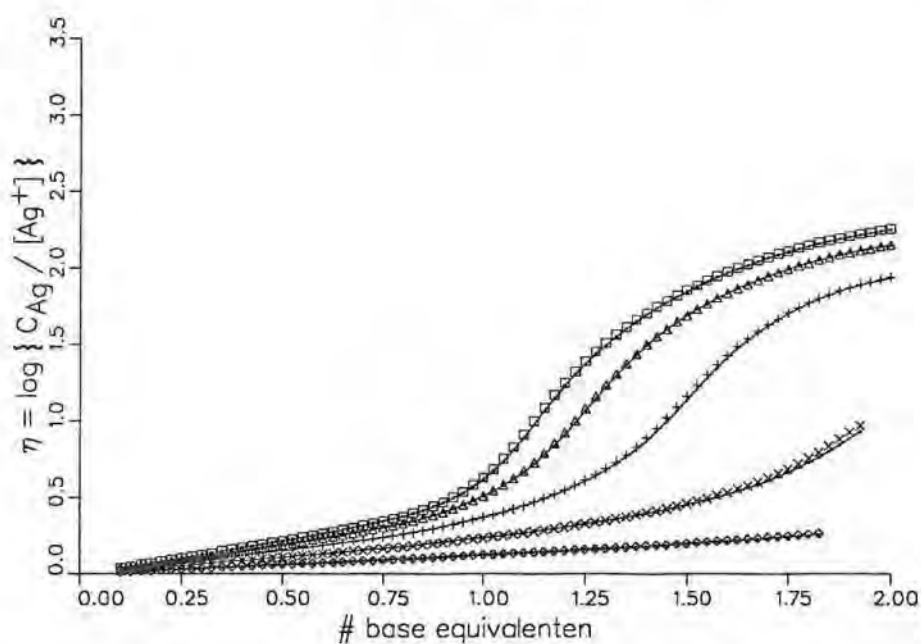
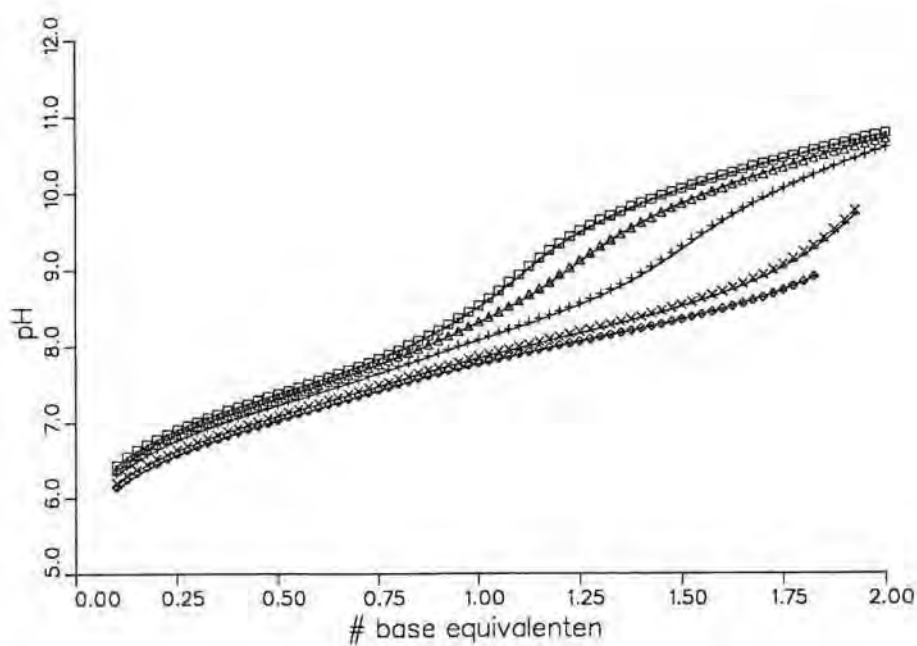
Tabel 6.14: de stabiliteitsconstanten (in log-eenheden), standaardafwijkingen (tussen haakjes) en het maximaal %-voorkomen van de deeltjes voor C-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen met Ag(I) volgens SUPERQUAD (gewogen optie).

	TN	%	MTN	%	ADIMTN	%	SDIMTN	%	TRIMTN	%	TETMTN	%
deeltje:												
AgL					3.55(*)	14			2.91(1)	24	2.21(*)	21
AgL ₂	7.81(1)	16	7.37(1)	23	7.11(*)	78	6.27(*)	10	5.52(2)	15		
AgLH	13.75(*)	20	13.62(*)	20	12.81(*)	23	13.13(*)	16	12.20(*)	10	11.26(*)	5
AgL ₂ H ₂	27.72(*)	20	27.69(*)	35	25.86(*)	20	26.37(*)	6				
AgL ₂ H			17.68(2)	9	16.70(1)	21						
Ag ₂ L ₂	14.86(*)	98	13.50(*)	92	11.02(*)	51	12.12(*)	96	9.61(*)	41		
Ag ₂ L ₂ H			21.19(3)	4								
(*) minder dan 0.01												
S-statistiek	2.07		3.04		1.58		1.00		1.80		1.45	
# titratiepunten	764		731		666		628		396		398	
# gegevens	1528		1462		1332		1256		792		796	

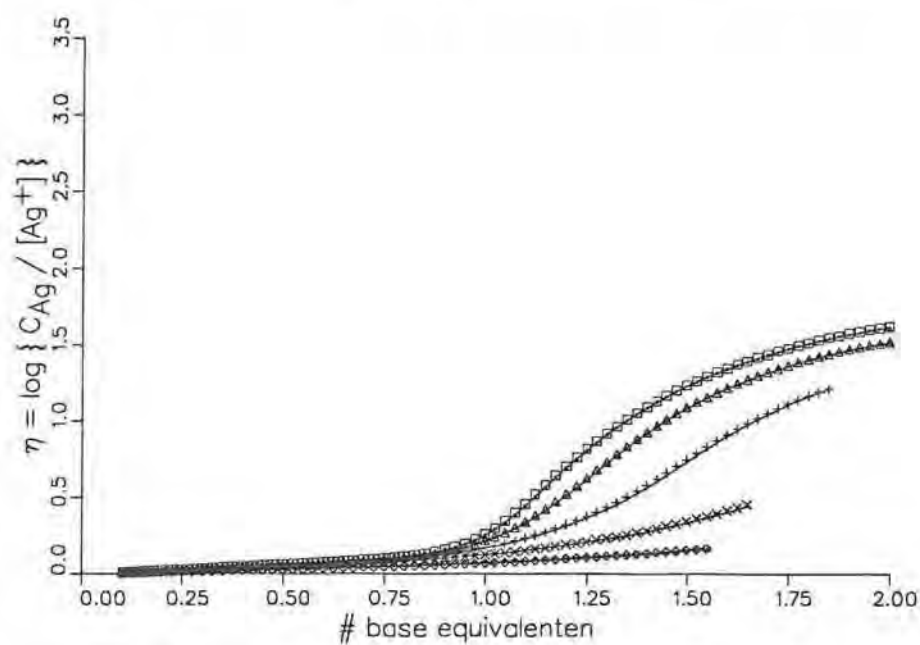
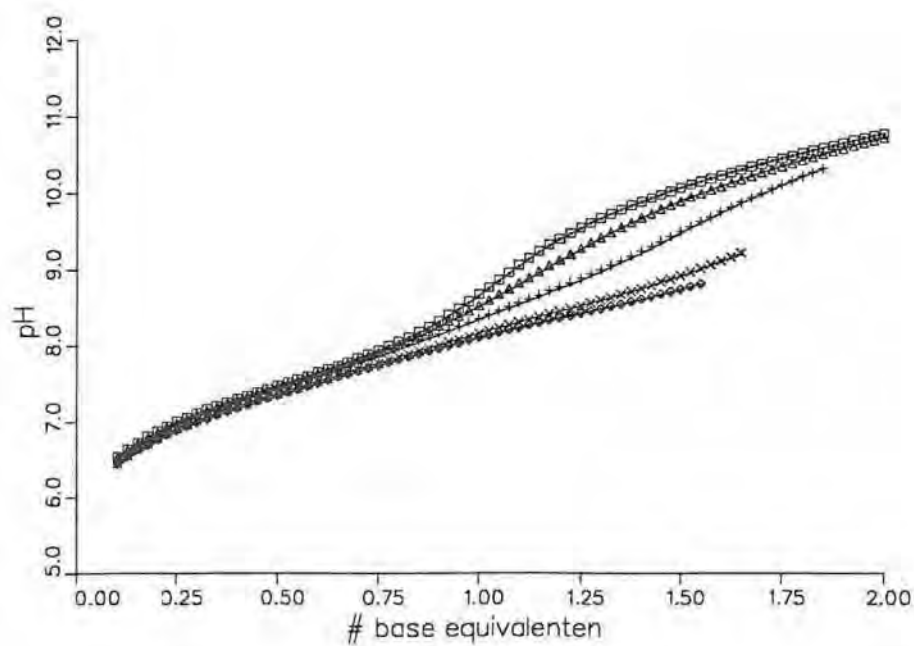
Tabel 6.15: de stabiliteitsconstanten (in log-eenheden), standaardafwijkingen (tussen haakjes) en het maximaal %-voorkomen van de deeltjes voor N-methyl gesubstitueerde propyleendiaminen met Ag(I) volgens SUPERQUAD (gewogen optie).



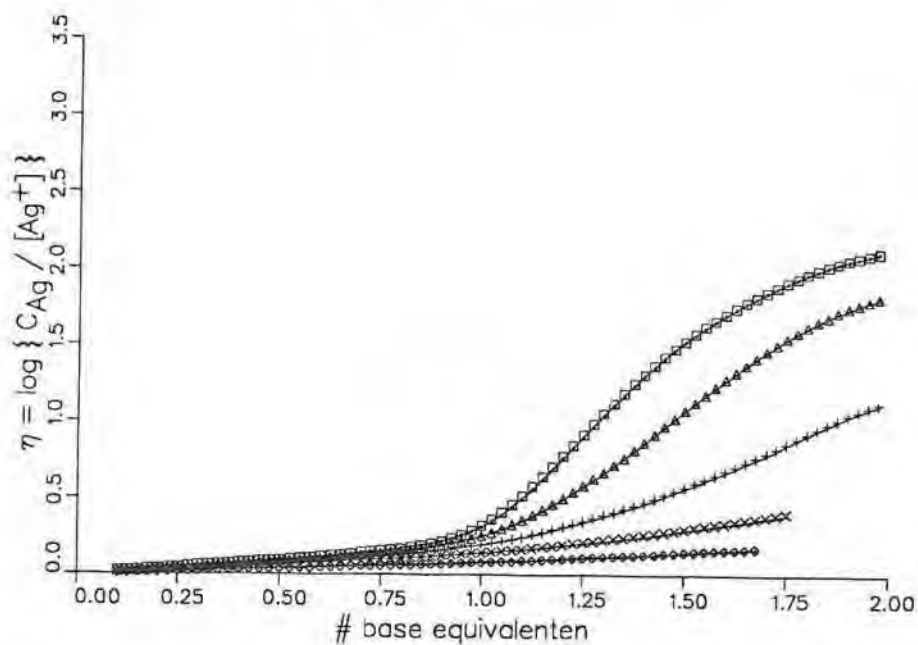
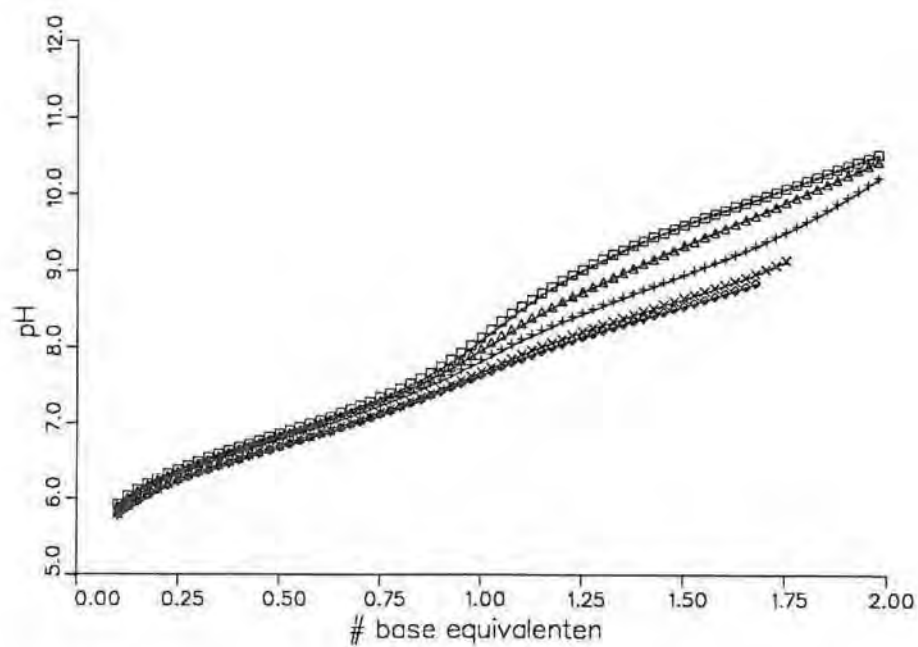
Figuur 6.15: de pH-curven en η -waarden van het systeem EN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_{L^-} -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



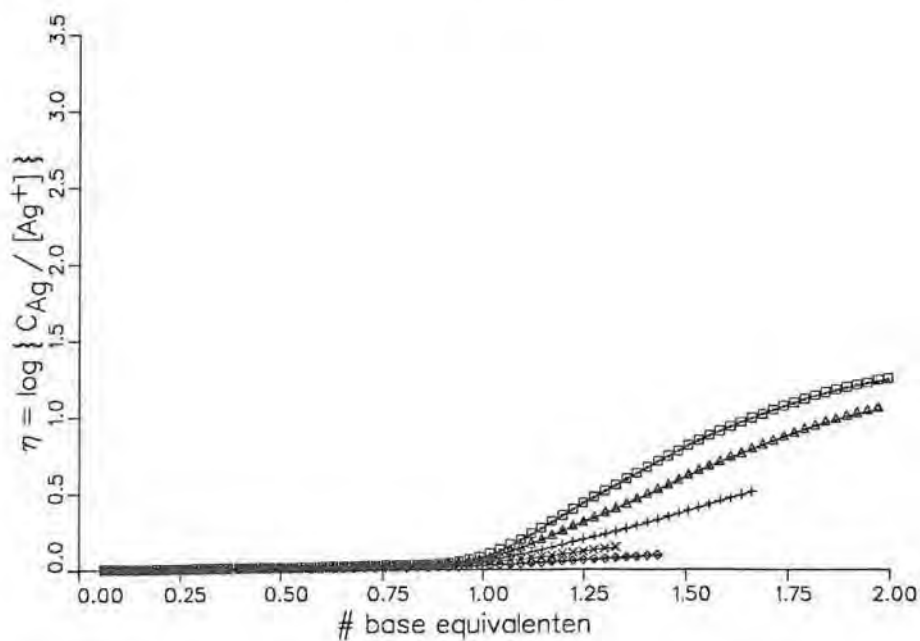
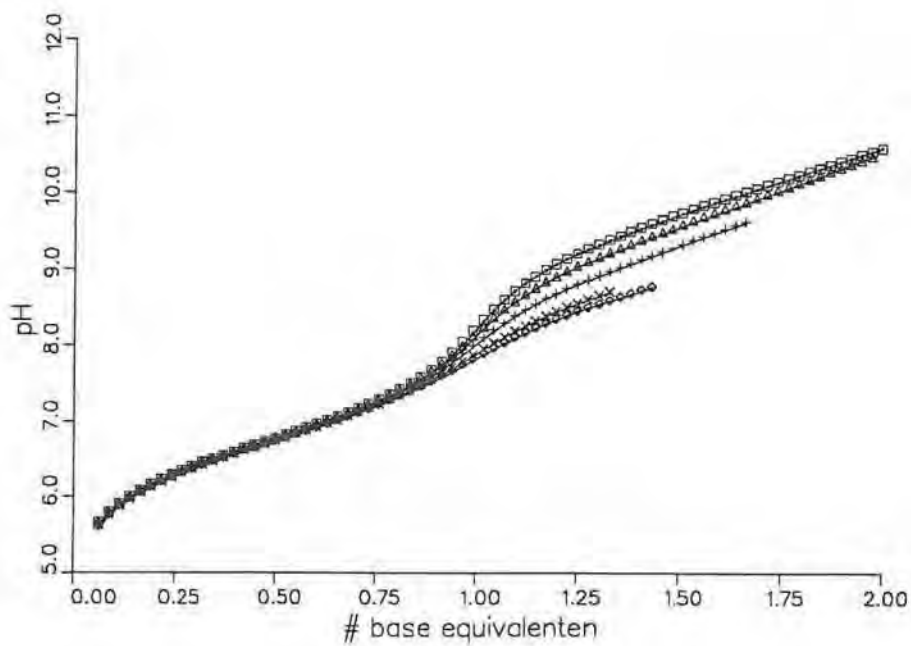
Figuur 6.16: de pH-curven en η -waarden van het systeem MEN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



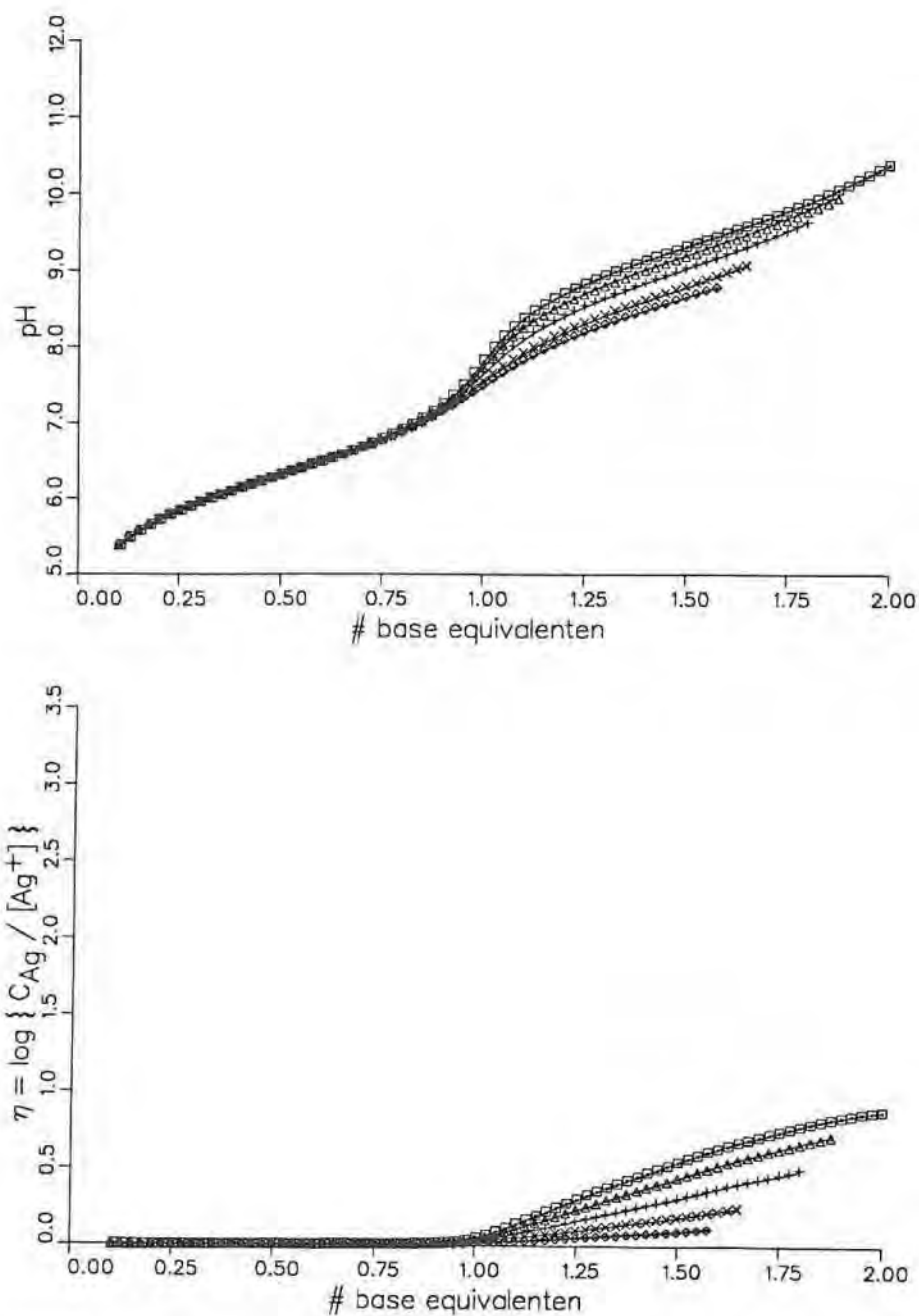
Figuur 6.17: de pH-curven en η -waarden van het systeem SDIMEN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



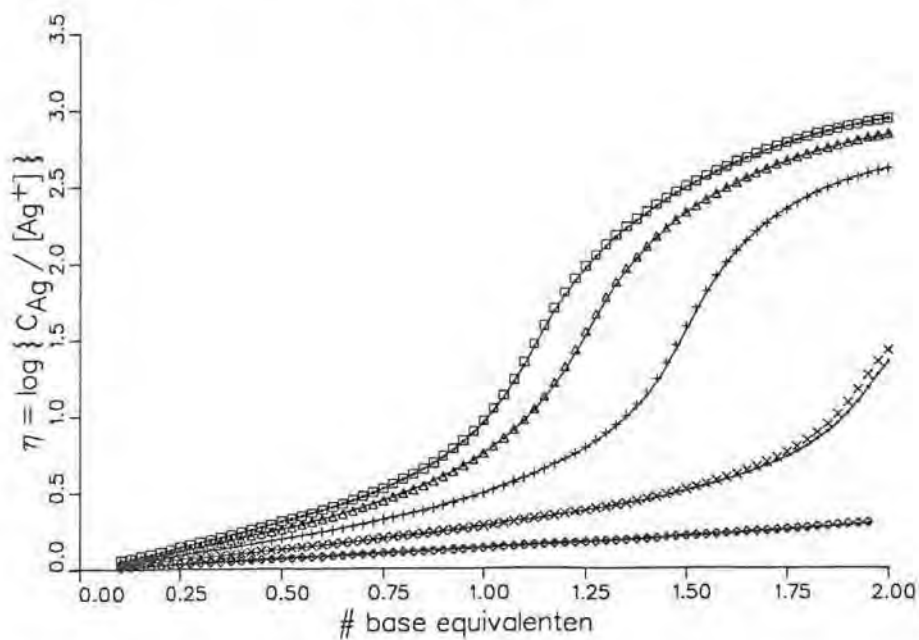
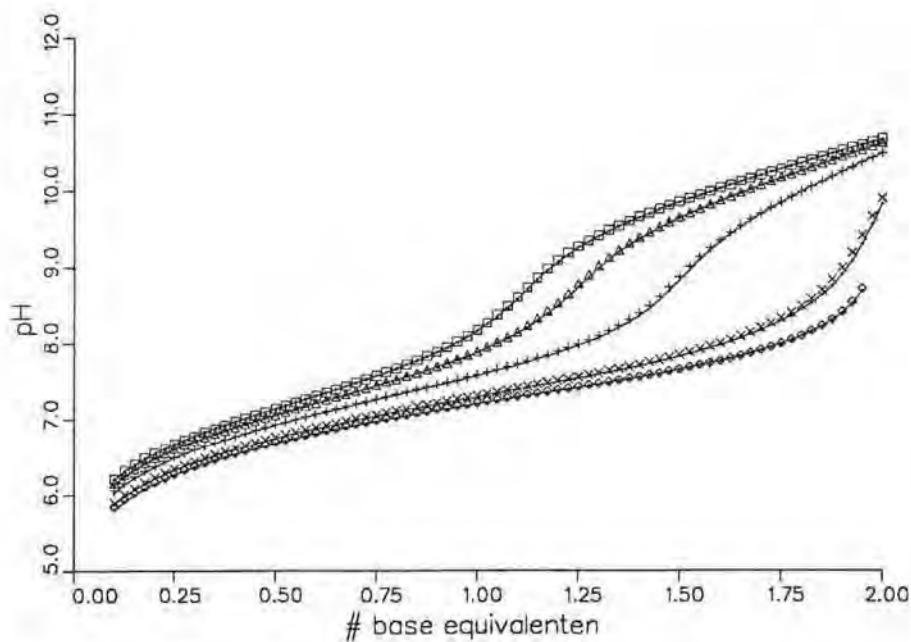
Figuur 6.18: de pH-curven en η -waarden van het systeem ADIMEN met $Ag(I)$ in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 (□) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 (◊).



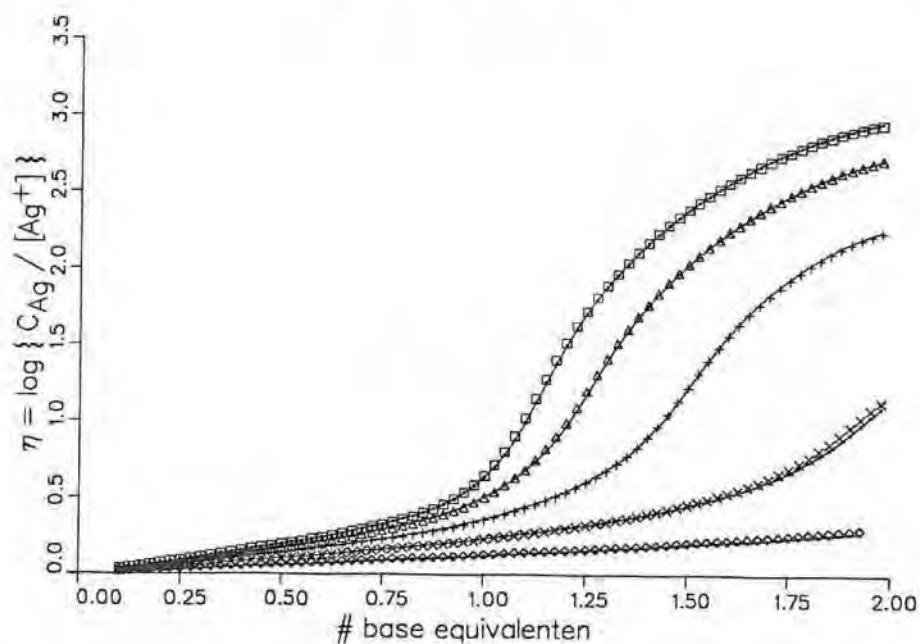
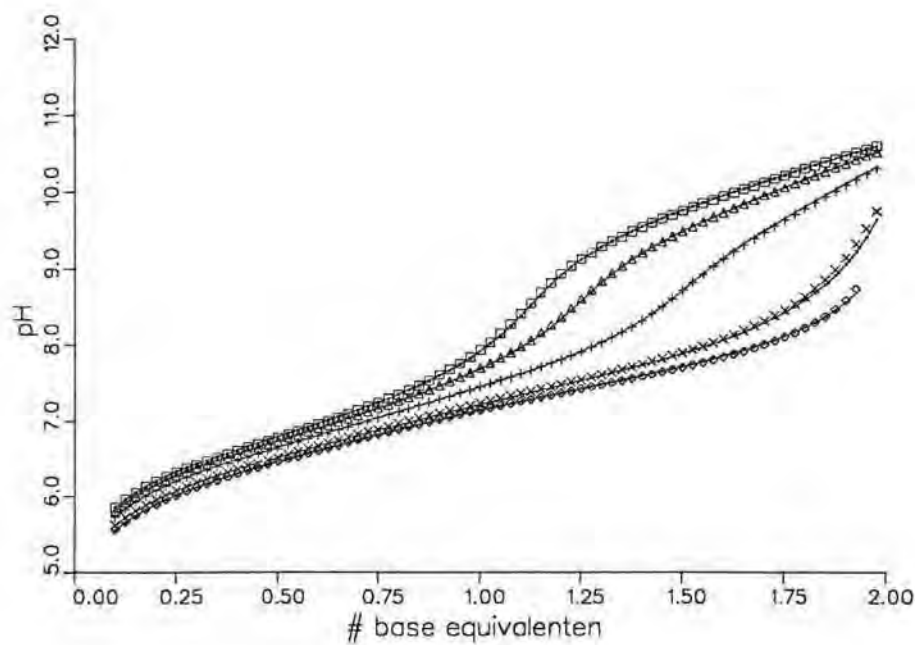
Figuur 6.19: de pH-curven en η -waarden van het systeem TRIMEN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



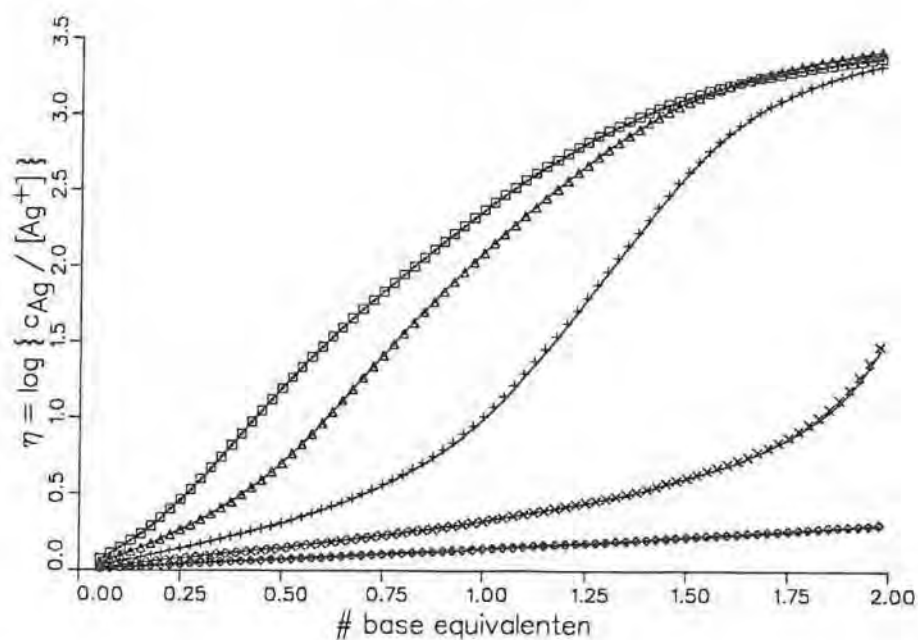
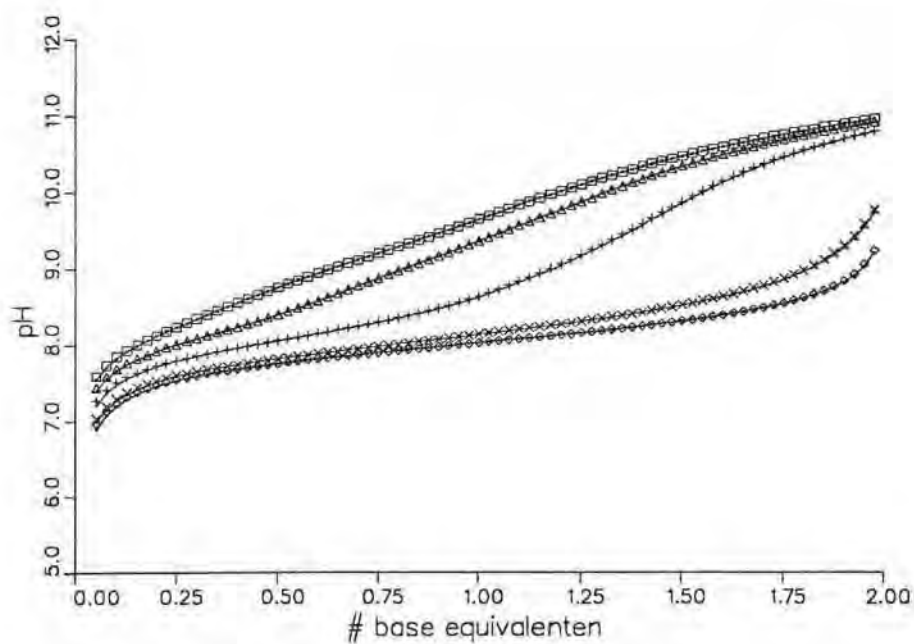
Figuur 6.20: de pH-curven en η -waarden van het systeem TETMEN met $Ag(I)$ in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: $1/8$ ($\square$) - $1/4$ (Δ) - $1/2$ ($+$) - $1/1$ ($\times$) - $2/1$ ($\diamond$).



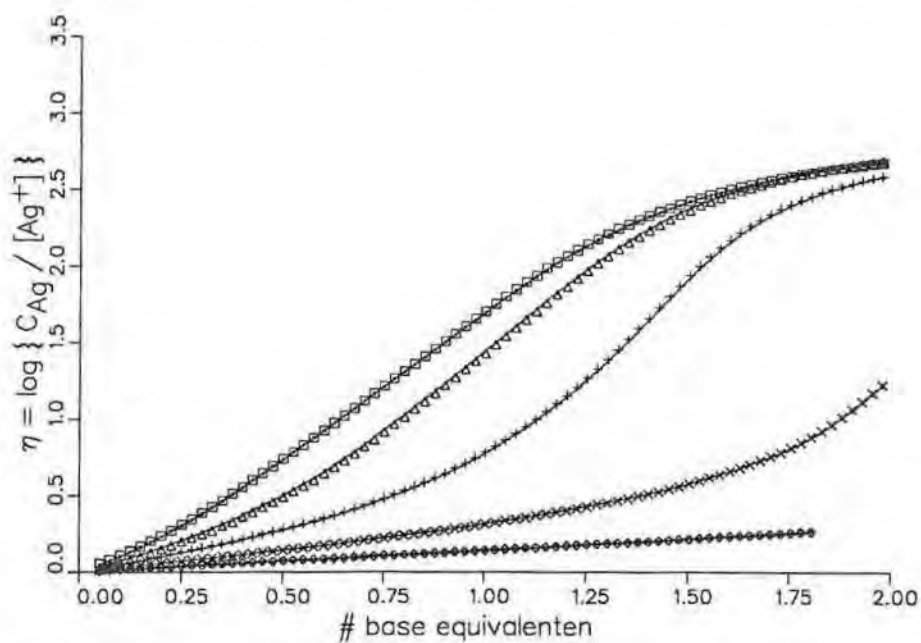
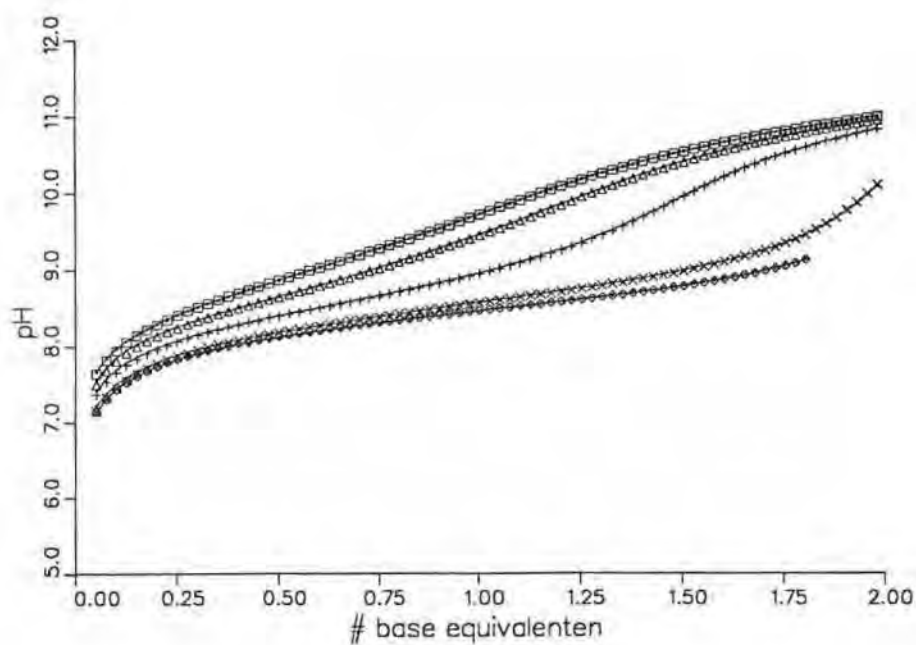
Figuur 6.21: de pH-curven en η -waarden van het systeem PN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_{L^-} -verhoudingen: $1/8$ (□) - $1/4$ (Δ) - $1/2$ (+) - $1/1$ (x) - $2/1$ (◊).



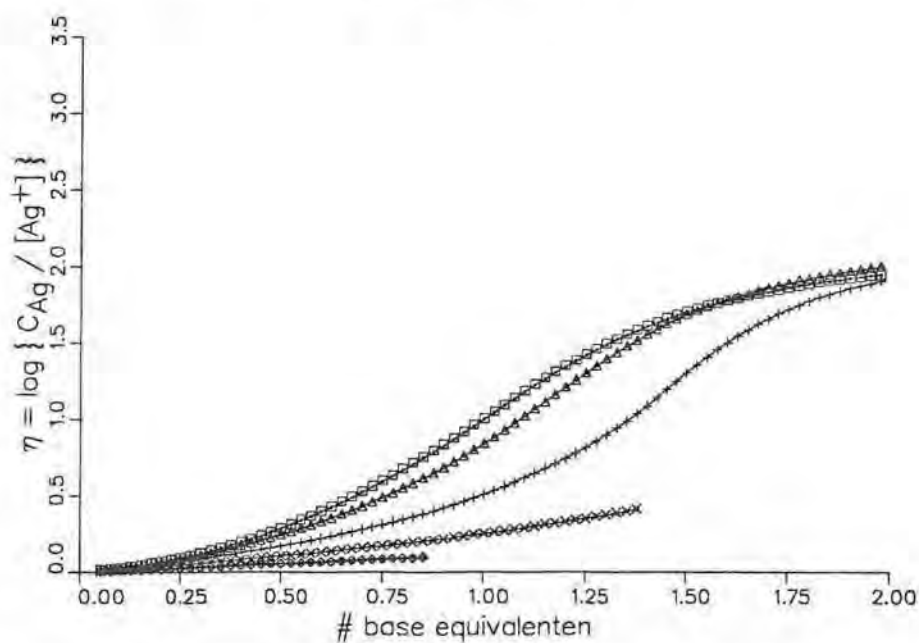
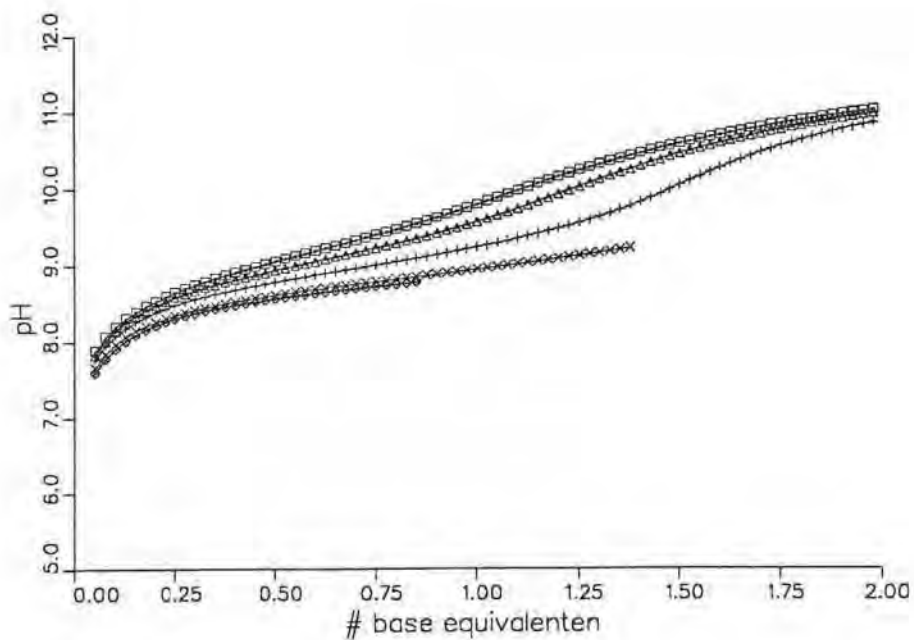
Figuur 6.22: de pH-curve en η -waarden van het systeem MPN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_{L^-} -verhoudingen: 1/8 (□) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 (◊).



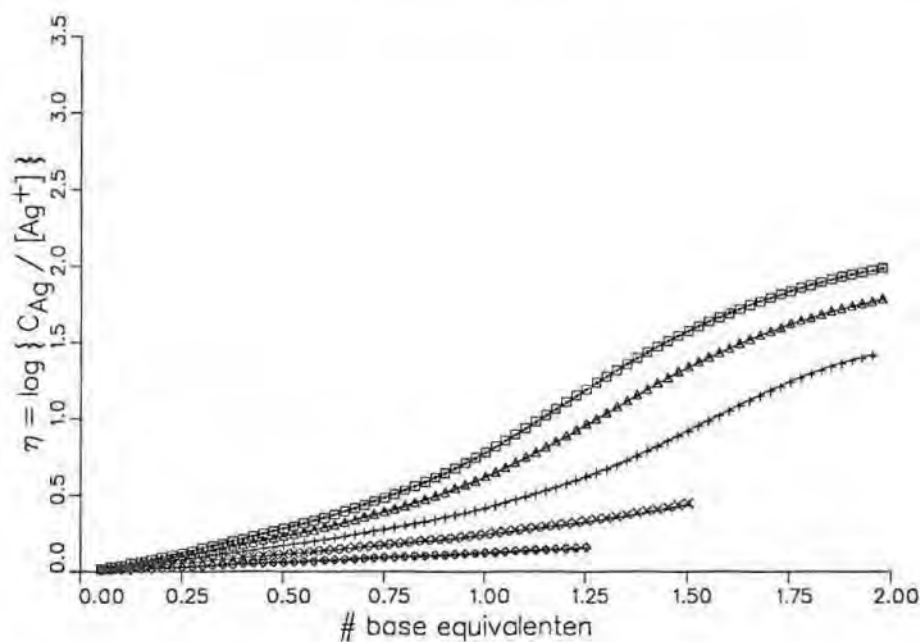
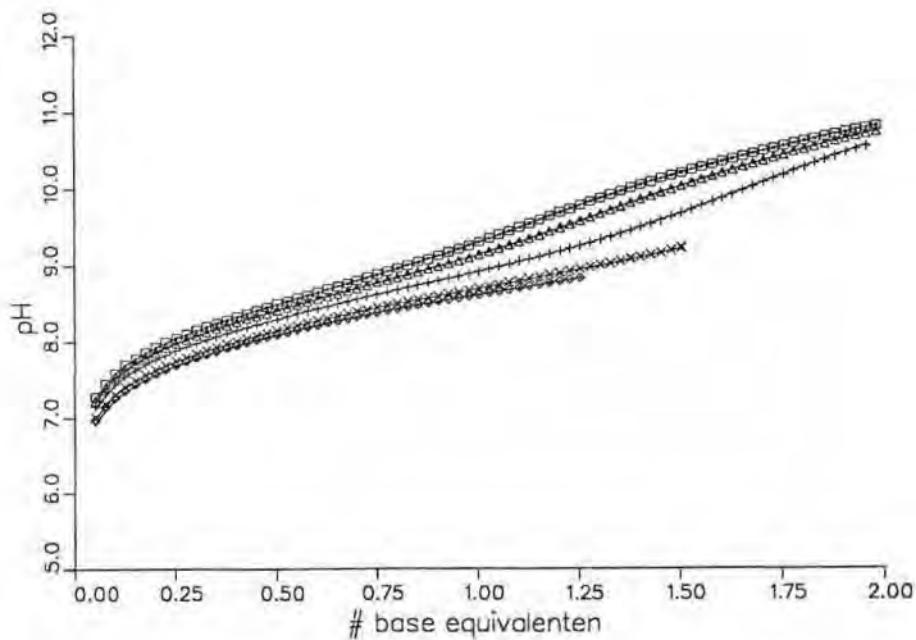
Figuur 6.23: de pH-curven en η -waarden van het systeem TN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



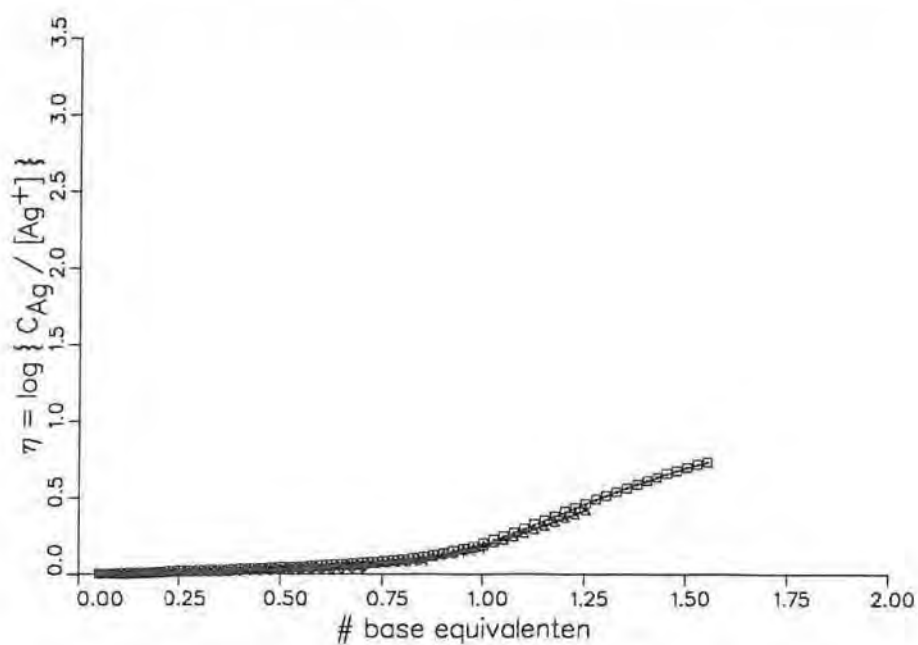
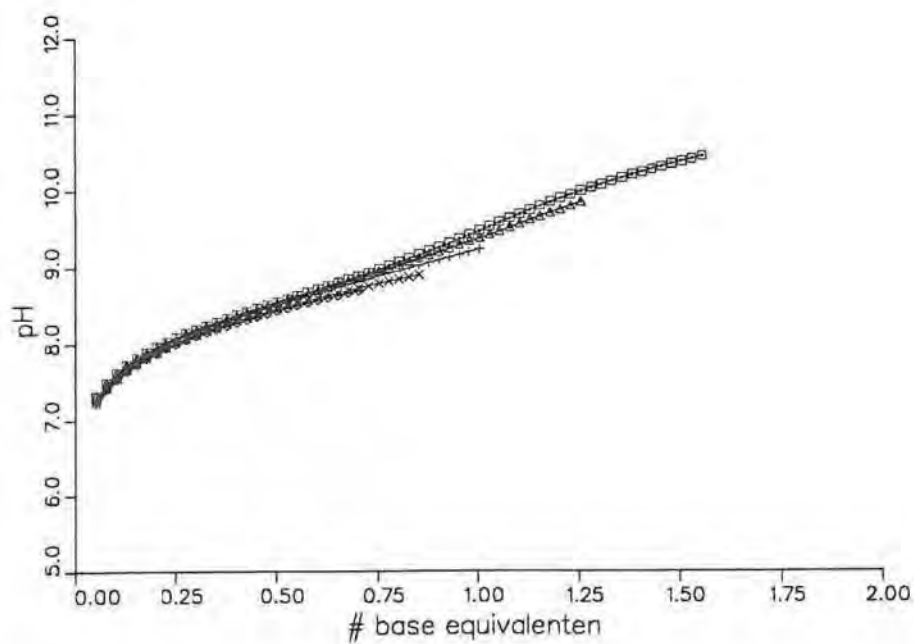
Figuur 6.24: de pH-curven en η -waarden van het systeem MTN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 (□) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 (◇).



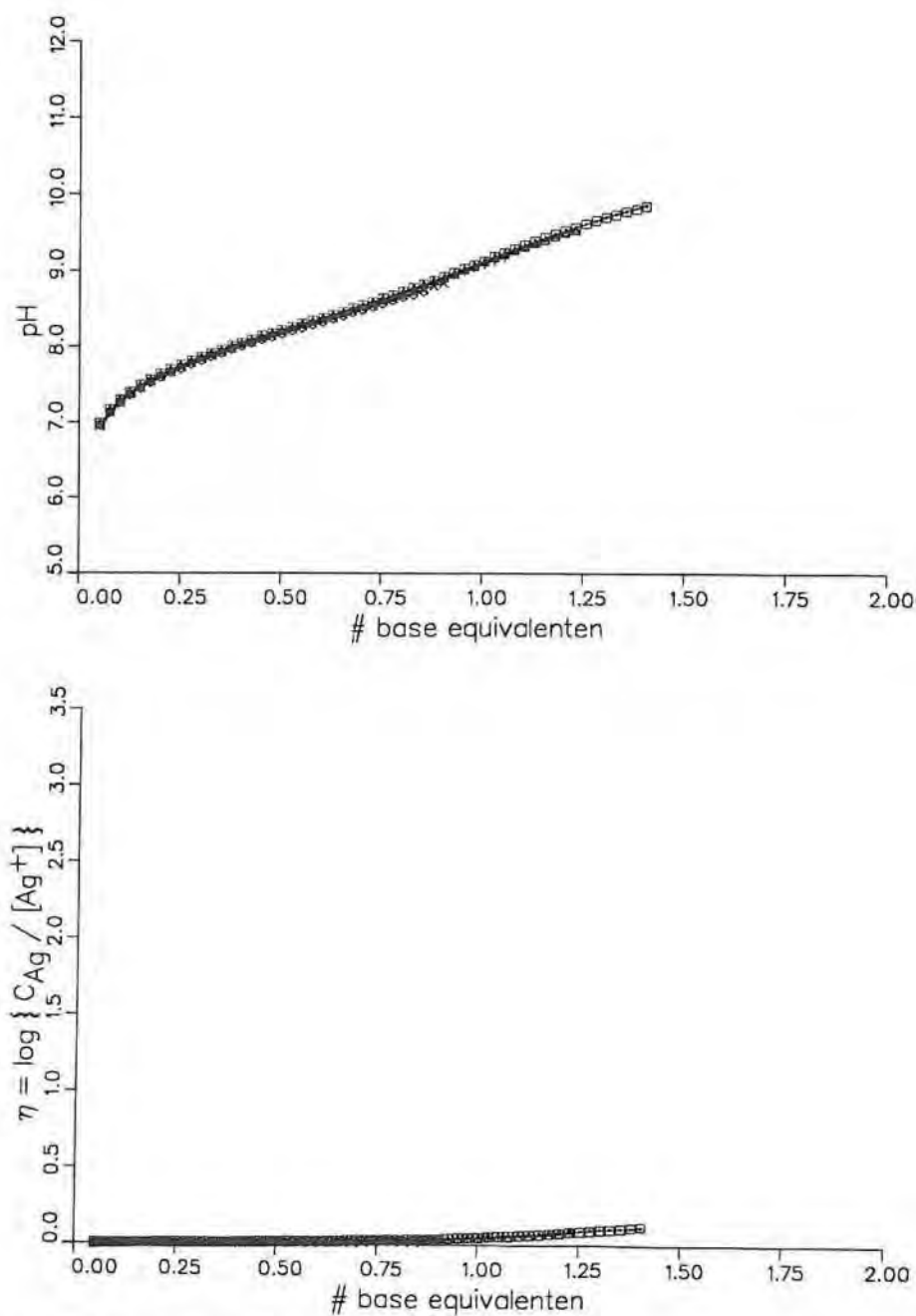
Figuur 6.25: de pH-curven en η -waarden van het systeem SDIMTN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



Figuur 6.26: de pH-curven en η -waarden van het systeem ADIMTN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).



Figuur 6.27: de pH-curven en η -waarden van het systeem TRIMTN met Ag(I) in de C_{Ag}/C_L -verhoudingen: 1/8 ($\square$) - 1/4 (Δ) - 1/2 (+) - 1/1 (x) - 2/1 ($\diamond$).

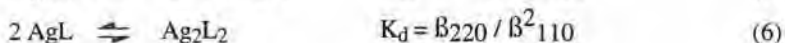
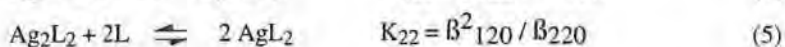
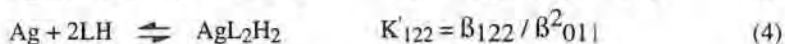
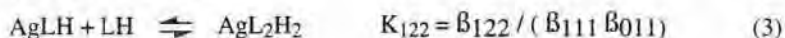
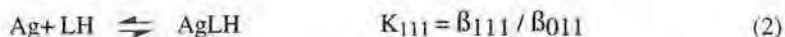
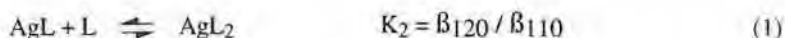


Figuur 6.28: de pH-curven en η -waarden van het systeem TETMTN met $Ag(I)$ in de C_{Ag}/C_{L^-} -verhoudingen: $1/8$ ($\square$) - $1/4$ (Δ) - $1/2$ ($+$) - $1/1$ ($\times$) - $2/1$ ($\diamond$).

6.2.2.4 Bespreking

6.2.2.4.1 Algemene beschouwingen

We definiëren de volgende evenwichten met hun respectievelijke constanten om de discussie te verduidelijken.



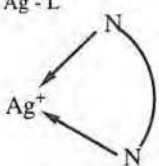
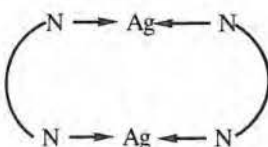
De ladingen zijn weggelaten voor de eenvoud. In tabel 6.16 zijn de overeenkomstige constanten voor de 14 diaminen uitgerekend.

In de veronderstelling dat een Ag(I)-ion nooit meer dan 2 bindingen met verschillende N-atomen tegelijk kan aangaan, dan beschrijven de structuren opgesomd in tabel 6.17 de mogelijkheden waarbij de complexen in de gevonden stechiometrie gevormd kunnen worden.

De beschrijving van de complexen wordt bemoeilijkt door het feit dat een alifatisch diamine steeds twee posities bezit waarmee het met een Ag(I)-ion kan complexeren. Voor een symmetrisch ligand zijn deze posities gelijkwaardig. De N-groepen kunnen primair, secundair of tertiair gesubstitueerd zijn. Indien het ligand asymmetrisch gesubstitueerd wordt, zal er onvermijdelijk een tautomeer evenwicht bestaan tussen de complexering van een meer en een minder gesubstitueerde aminofunctie met Ag(I). Men verwacht dat het tautomeer evenwicht verschoven zal zijn naar de stabielste binding. Het lijkt logisch de complexeringseigenschappen van een asymmetrisch ligand te verklaren als een combinatie van de eigenschappen van de symmetrische liganden. Daarom zullen bij de analyse van de gegevens de symmetrische en asymmetrische diaminen apart besproken worden. Definitieve conclusies kunnen echter enkel over de symmetrische diaminen gevormd worden.

	EN	MEN	ADIMEN	SDIMEN	TRIMEN	TETMEN	PN	MPN
K_2			3.68	3.04	2.92	2.51		
K_{111}	2.46	2.30	1.93	1.78	1.15	0.81	2.47	2.27
K_{122}	2.59	2.38	1.94				2.47	2.25
K'_{122}	5.05	4.68	3.87				4.94	4.52
K_{22}	1.93	2.53	4.56	2.54	3.99		2.54	3.38
K_d			2.80	3.54	1.85			
	TN	MTN	ADIMTN	SDIMTN	TRIMTN	TETMTN		
K_2			3.56		2.61			
K_{111}	3.01	2.75	2.35	2.21	1.56	1.21		
K_{122}	3.23	3.19	2.58	2.32				
K'_{122}	6.24	5.94	4.93	4.53				
K_{22}	0.74	1.24	3.21	0.41	1.43			
K_d			3.92		3.79			

Tabel 6.16: de constanten van de Ag(I) - N-methyl en C-methyl gesubstitueerde ethyleen- en propyleendiaminecomplexen corresponderend met reacties 1 tot 6.

deeltje	mogelijke structuur	# gevormde bindingen
AgL	Ag - L	1 x Ag - L
of		2 x Ag - L
AgL ₂	L - Ag - L	2 x Ag - L
AgLH	Ag - L - H	1 x Ag - L + 1 x L - H
Ag(LH) ₂	H - L - Ag - L - H	2 x Ag - L + 2 x L - H
AgL ₂ H	H - L - Ag - L	2 x Ag - L + 1 x L - H
Ag ₂ L ₂ H	Ag - L - Ag - L - H	3 x Ag - L + 1 x L - H
Ag ₂ L ₃	L - Ag - L - Ag - L	4 x Ag - L
Ag ₂ L ₂	Ag - L - Ag - L	3 x Ag - L
of		4 x Ag - L

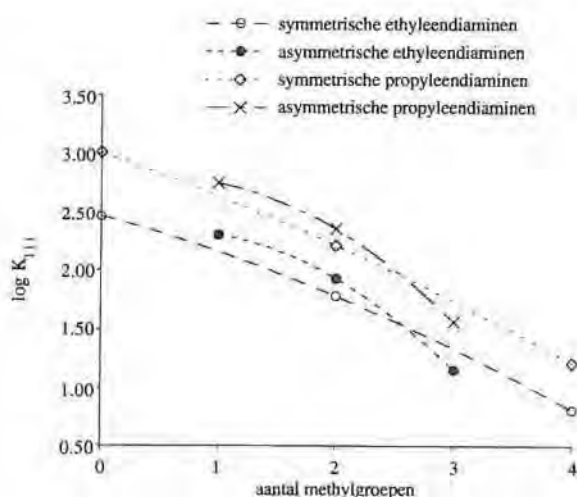
Tabel 6.17: mogelijke structuren voor Ag(I)- alifatische diaminecomplexen.

De complexen AgL en Ag₂L₂ zijn de enige deeltjes die 2 mogelijke structuren kunnen bezitten. Bij Ag₂L₂ bestaat er in theorie de mogelijkheid om te controleren welke van de twee structuren gevormd wordt indien men over de waarde van een individuele Ag-L bindingssterkte beschikt. Wanneer $\Delta H_c^{\text{Ag}_2\text{L}_2} \geq 4 \Delta H_c^{\text{AgL}}$ dan lijkt de vorming van het cyclische dimeer waarschijnlijk. Indien $\Delta H_c^{\text{Ag}_2\text{L}_2} \approx 3 \Delta H_c^{\text{AgL}}$ zou de ketenstructuur de meest logische verschijningsvorm zijn. We kunnen echter de mogelijkheid niet uitsluiten dat beide structuren tegelijk gevormd worden. In dat geval zal $\Delta H_c^{\text{Ag}_2\text{L}_2}$ tussen de 2 extreme waarden liggen. In dit werk beschikken we niet over ΔH_c , maar wel over ΔG_c -waarden. Uit vorige thermodynamische studies^{66,75} weten we dat bij de vorming van AgL en AgL₂ bij de monoaminen en AgL₂ en Ag₂L₂ bij de diaminen de entropie de reactie maximaal 20 % tegenwerkt. Dit betekent dat we voor deze complexen een schatting van ΔH_c kunnen maken op basis van de log β -waarden met een maximale fout van 20 %, wat enige voorspellingen rond deze structuren mogelijk maakt.

De problemen rond het bestaan van de chelaatstructuur voor AgL werden reeds in hoofdstuk 2 besproken.

6.2.2.4.2 De mononucleaire geprotoneerde complexen AgLH en Ag(LH)₂

AgLH is het enige deeltje dat bij alle 14 diaminen voorkomt. In figuur 6.29 zijn de waarden voor $\log K_{111}$ (tabel 6.16) t.o.v. het aantal methylsubstituenten uitgezet voor de ethyleen- en de propyleendiaminen. $\log K_{111}$ daalt naarmate de substitutie op de terminale aminegroepen stijgt.



Figuur 6.29: $\log K_{111}$ t.o.v. het aantal gesubstitueerde methylgroepen.

AgLH is het complex dat het eerst gevormd wordt vanaf het moment dat het eerste proton van het ligand geneutraliseerd wordt. De vormingsconstanten K_{111} geven zo in feite een beeld van de gemiddelde beschikbaarheid van het eerste N-atoom voor de complexering.

De dalende tendens in $\log K_{111}$ voor de ethyleendiaminen i.f.v. het aantal methylgroepen is zowel voor de symmetrisch als de asymmetrisch gesubstitueerde produkten volledig gelijklopend met deze van propyleendiaminen. Wanneer we de symmetrische ethyleen- en propyleendiaminen onderling vergelijken is het duidelijk dat K_{111} voor een primaire aminefunctie (K_{111}^P) > een secundaire (K_{111}^S) > een tertiaire (K_{111}^T). Merkwaardig in de tendens van $\log K_{111}$ is dat de curve van de asymmetrische deze van de symmetrische tussen 2 en 3 methylgroepen snijdt. Dit wijst er misschien op dat het dalende complexeringsgedrag sterker daalt vanaf het moment dat een primaire functie wegvalt. Dit wordt een beetje gecompenseerd door een secundaire functie, maar helemaal niet door een

tertiaire functie. Anderzijds moet er rekening gehouden worden met de competitie tussen Ag^+ en H^+ voor de primaire, secundaire en tertiaire aminefunctie.

Bij de bespreking van de asymmetrische liganden (MEN, ADIMEN, TRIMEN, MTN, ADIMTN en TRIMTN) moet natuurlijk het tautomeer evenwicht van de complexering met de andere aminefunctie beschouwd worden.

Er kan op een eenvoudige wijze een schatting gemaakt worden van de verhouding van de twee evenwichten. Nemen we als voorbeeld het systeem Ag^+ -MEN- H^+ . De twee extreme gevallen van complexering worden gegeven door EN en SDIMEN. Indien nu de stabiliteitsconstante K_{111} van MEN dicht bij de waarde van EN ligt dan bij de waarde van SDIMEN, lijkt de complexering van MEN- H^+ met Ag^+ langs de primaire functie van het ligand meer waarschijnlijk.

Algemeen geldt:

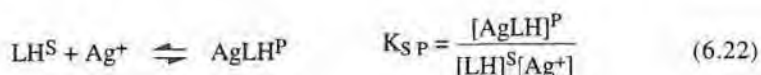
$$K_{111}(\text{MEN}) = \frac{[\text{AgLH}]}{[\text{Ag}^+][\text{LH}^+]} = \frac{[\text{AgLH}]^P + [\text{AgLH}]^S}{[\text{Ag}^+][\text{LH}^+]} \quad (6.20)$$

$[\text{AgLH}]^P$ en $[\text{AgLH}]^S$ stellen de concentratie voor van het AgLH-deeltje waar de complexering langs de primaire respectievelijk secundaire kant van het ligand gebeurt waardoor het proton langs de secundaire respectievelijk primaire kant komt.

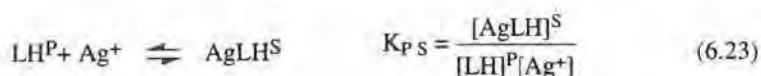
Op het niet-gecomplexeerde ligand kan het proton ofwel op de primaire plaats ($= [\text{LH}]^P$) ofwel de secundaire plaats ($= [\text{LH}]^S$) zitten:

$$[\text{LH}^+] = [\text{LH}]^P + [\text{LH}]^S \quad (6.21)$$

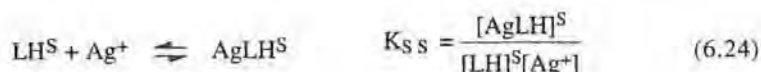
De volgende evenwichten zijn bij complexering mogelijk:

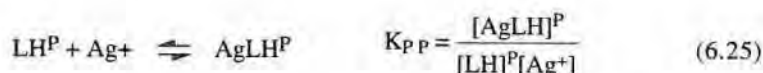


en



maar ook deze waarbij het proton als het ware gesubstitueerd wordt door Ag^+ en 'verplicht' wordt te binden met de andere aminefunctie:





waardoor er een evenwicht tussen AgLH^{S} en AgLH^{P} bestaat:



$$\text{zodat} \quad K_{\text{S S}} = K_{\text{S P}} / K^* \quad (6.27)$$

$$\text{en} \quad K_{\text{P P}} = K^* K_{\text{P S}} \quad (6.28)$$

Substitutie van 6.21, 6.22, 6.23, 6.24 en 6.25 in vergelijking 6.20 levert:

$$K_{111}(\text{MEN}) = \frac{K_{\text{P S}} K_{\text{S S}}}{K_{\text{S S}} + K_{\text{P S}}} + \frac{K_{\text{S P}} K_{\text{P P}}}{K_{\text{P P}} + K_{\text{S P}}} \quad (6.29)$$

Substitutie van 6.27 en 6.28 in vergelijking 6.29 levert verder:

$$K_{111}(\text{MEN}) = \frac{K_{\text{P S}} K_{\text{S P}}}{K^* \left(\frac{K_{\text{S P}}}{K^*} + K_{\text{P S}} \right)} + \frac{K_{\text{S P}} K^* K_{\text{P S}}}{K_{\text{S P}} + K^* K_{\text{P S}}} \quad (6.30)$$

Uitwerken geeft:

$$K_{111}(\text{MEN}) = K_{\text{P S}} K_{\text{S P}} \left(\frac{1 + K^*}{K_{\text{S P}} + K^* K_{\text{P S}}} \right) \quad (6.31)$$

$$\text{of} \quad K^* = \frac{K_{\text{P S}} K_{\text{S P}} - K_{111}(\text{MEN}) K_{\text{S P}}}{K_{111}(\text{MEN}) K_{\text{P S}} - K_{\text{P S}} K_{\text{S P}}} \quad (6.32)$$

$$\text{Nu is} \quad [\text{AgLH}]^{\text{P}} = \alpha [\text{AgLH}] \quad (6.33)$$

$$\text{en} \quad [\text{AgLH}]^{\text{S}} = (1 - \alpha) [\text{AgLH}] \quad (6.34)$$

$$\text{zodat} \quad K^* = \frac{[\text{AgLH}]^{\text{P}}}{[\text{AgLH}]^{\text{S}}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (6.35)$$

K_{SP} kan bij benadering gelijkgesteld worden aan $K_{111}(\text{EN})$ en K_{PS} gelijk aan $K_{111}(\text{SDIMEN})$ zodat het mogelijk wordt bij benadering de fracties van voorkomen uit vergelijkingen 6.32 en 6.35 te berekenen.

Deze waarden invullen levert:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{10^{1.78} 10^{2.46} - 10^{2.30} 10^{2.46}}{10^{2.30} 10^{1.78} - 10^{1.78} 10^{2.46}} \quad (6.37)$$

wat een $\alpha = 0.88$ geeft. Dit betekent dat in 88 % van de AgLH-deeltjes het Ag(I) gebonden is langs de primaire aminefunctie en voor 12 % langs de secundaire aminefunctie.

Een dergelijke berekening werd eveneens uitgevoerd voor de andere asymmetrische liganden (tabel 6.18).

<i>asymmetrische liganden</i>	<i>fractie van voorkomen van Ag(I)-N-binding</i>	
MEN	0.88: primair	0.12: secundair
ADIMEN	0.95: primair	0.05: tertiair
TRIMEN	0.61: secundair	0.39: tertiair
MTN	0.85: primair	0.15: secundair
ADIMTN	0.94: primair	0.06: tertiair
TRIMTN	0.61: secundair	0.39: tertiair

Tabel 6.18: fractie van voorkomen van de tautomere AgLH-deeltjes.

Het LH^+ -deeltje kan als een monoamine beschouwd worden waarbij de complexen $\text{Ag}(\text{LH})$ en $\text{Ag}(\text{LH})_2$ gevormd worden. Dit is vooral duidelijk bij de propyleendiaminen waar K_{111} kleiner is dan K_{122} , een eigenschap typisch voor het Ag(I)-monoamine systeem. Als we de analogie met de monoaminen volledig doortrekken komt $K_{111}(\text{diamine})$ overeen met $K_1(\text{monoamine})$, K_{122} met K_2 en tenslotte K'_{122} met β_2 . De waarden voor K_{111} bij de propyleendiaminen zijn van dezelfde grootte als de eerste complexeringsstap voor een secundair monoamine (diethylamine $\log \beta_1 = 3.1$). Deze waarde daalt systematisch bij stijgende methylsubstitutie tot een waarde van dezelfde grootte als bij een tertiair monoamine (trimethylamine $\log \beta_1 = 1.7$). We zouden voor TN normaal een waarde verwachten van dezelfde grootte orde als een primair monoamine ($\log \beta_1 = 3.4$) want dit ligand bezit geen sterisch hinderende methylgroepen. Waarschijnlijk is het achterblijvende proton op het ligand in staat het complex lichtjes te destabiliseren door een $\text{Ag}^+ \leftarrow \text{L}-\text{H}^+$ -repulsie-interactie. Het bestaan van deze interactie werd reeds door Ohtaki et al.⁵⁸⁻⁵⁹ gesuggereerd. De bovenvermelde K_{111}/K_{122} -

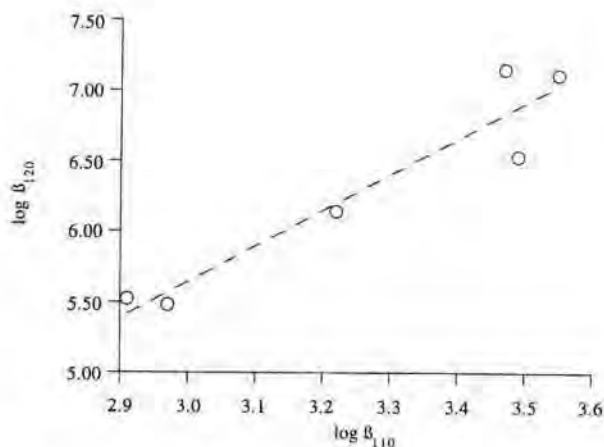
verhouding is geïnverteerd voor de N-methylethyleendiaminen die het $\text{Ag}(\text{LH})_2$ -complex vormen. Dit kan verkaard worden door rekening te houden met de kortere ethyleenketen in vergelijking met de propyleenketen en de daardoor automatische verhoogde $\text{Ag}^+ \leftarrow \text{L}-\text{H}^+$ -repulsie-interactie. Deze interactie samen met de toename in sterische hindering door methylsubstitutie, verhindert uiteindelijk zelfs de vorming van $\text{Ag}(\text{LH})_2$.

PN en MPN gedragen zich meer volgens EN en MEN. Methylsubstitutie op de ethyleenketen heeft blijkbaar een kleinere invloed op de complexering dan substitutie op de terminale aminogroepen, zoals verwacht kon worden.

6.2.2.4.3 De niet-geprotoneerde complexen AgL , AgL_2 , Ag_2L_2 en Ag_2L_3

Het deeltje AgL wordt niet gevonden bij TN, MTN, SDIMTN, EN, MEN, PN en MPN. Het is opvallend dat het AgL deeltje bij de andere liganden goed gedefinieerd wordt wanneer Ag_2L_2 aan belang begint te verliezen (en dus een kleiner maximaal voorkomen heeft). De grote waarde van de vormingsconstante voor het dimeer deeltje Ag_2L_2 kan een reden zijn voor het niet vormen van het deeltje AgL . De dimerisatieconstante K_d zou interessante informatie kunnen opleveren over het gelijktijdig bestaan van deze twee deeltjes. Het probleem hierbij is dat men over β_{110} -waarden moet beschikken om de overeenkomstige K_d -waarden te berekenen.

Wanneer we $\log \beta_{110}$ t.o.v. $\log \beta_{120}$ uitzetten voor die complexeringssystemen die wel tegelijk de deeltjes AgL en AgL_2 vormen, blijkt er min of meer een lineaire relatie te bestaan (figuur 6.30).



Figuur 6.30: $\log \beta_{110}$ t.o.v. $\log \beta_{120}$.

met vergelijking:

$$\log \beta_{110} = 0.4 \log \beta_{120} + 0.76 \quad (R = 0.95)$$

zodat een schatting voor K_d mogelijk wordt.

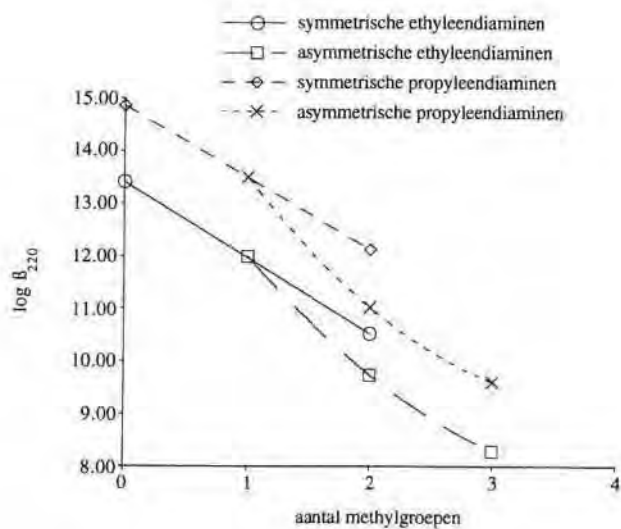
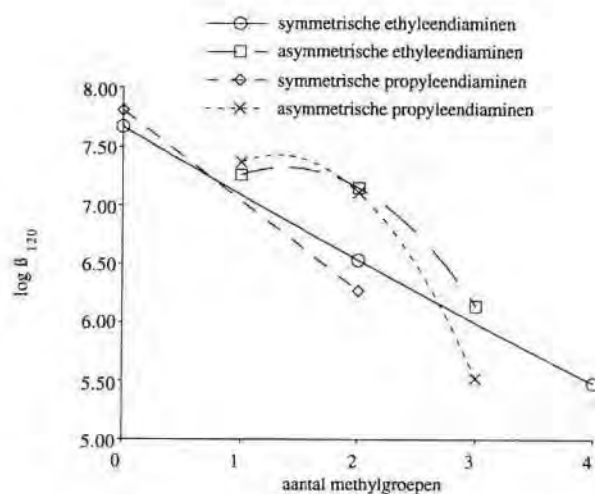
	$\log \beta_{110}$	$\log K_d$		$\log \beta_{110}$	$\log K_d$
EN	[3.8]	[5.7]	TN	[3.9]	[7.1]
MEN	[3.7]	[4.6]	MTN	[3.7]	[6.1]
ADIMEN	3.47	2.80	ADIMTN	3.55	3.92
SDIMEN	3.49	3.54	SDIMTN	[3.3]	[5.5]
TRIMEN	2.97	1.85	TRIMTN	2.91	3.79

Tabel 6.19: schattingen voor de dimerisatie constante K_d . Tussen vierkante haakjes staan geschatte waarden.

Uit tabel 6.19 blijkt duidelijk dat de geschatte waarden voor K_d vrij groot zijn. Dit betekent dat het evenwicht van reactie 6 sterk verschoven is naar de dimere kant. Het bevestigt dat het bijna onmogelijk is om de vormingsconstante voor AgL te bepalen in aanwezigheid van het dimere complex, of m.a.w. dat de aanwezigheid van AgL onbeduidend is.

Een gelijkaardige systematische daling van de vormingsconstanten bij stijgende methylsubstitutie voor het complex AgLH wordt waargenomen bij de vormingsconstanten van AgL , AgL_2 en Ag_2L_2 en dit zowel bij de propyleen- als bij de ethyleendiaminen. De vormingsconstanten voor AgL_2 en Ag_2L_2 zijn in figuur 6.31 en in figuur 6.32 uitgezet i.f.v. het aantal methylgroepen. Een paar feiten springen dadelijk in het oog:

1. De vormingsconstanten van Ag_2L_2 voor de propyleendiaminen zijn steeds groter dan voor de ethyleendiaminen.
2. Het parallelle verloop van de vormingsconstanten van Ag_2L_2 van de asymmetrische ethyleen- en propyleendiaminen en van de symmetrische ethyleen- en propyleendiaminen is opvallend. Bij nadere inspectie blijken de resultaten zich te groeperen in twee reeksen.



Figuur 6.31 en 6.32: $\log \beta_{120}$ en $\log \beta_{220}$ i.f.v. het aantal gesubstitueerde methylgroepen.

Een eerste reeks wordt gevormd door die liganden die geen tertiaire aminefunctie bevatten. De relatie van deze reeks met het aantal methylgroepen is lineair en bevat ook het asymmetrische MEN respectievelijk MTN. De tweede reeks bestaat uit de liganden die wel een tertiaire aminefunctie bevatten.

3. Bij de vormingsconstanten van AgL_2 voor de propyleendiaminen is er een inversie bij de overgang van ADIMTN naar SDIMTN waar te nemen. Bij lage methylsubstitutie (TN, MTN) zijn de stabiliteitsconstanten voor de propyleendiaminen groter dan hun ethyleenequivalenten en bij hogere substitutie (TRIMTN, TETMTN) zijn deze kleiner.

4. De tendens van $\log \beta_{220}$ en $\log \beta_{120}$ is niet hetzelfde bij ADIMEN en SDIMEN en bij ADIMTN en SDIMTN. De vormingsconstante voor AgL_2 van het asymmetrische dimethylgesubstitueerde ligand is groter dan van het symmetrische. Maar voor de vorming van Ag_2L_2 is de asymmetrische β_{220} kleiner dan de symmetrische β_{220} -waarde.

Indien we aannemen dat Ag_2L_2 van TN een cyclische structuur bezit kan volgens Cassol et al.⁷⁶⁻⁷⁷ het eerste feit verklaard worden doordat de 12-ring meer de lineaire N-Ag-N configuratie kan benaderen en dus stabiel is dan de 10-ring met EN. Een andere verklaring is dat de $\text{Ag}^+ \longleftrightarrow \text{Ag}^+$ repulsie in de 12-ring kleiner is dan in de 10-ring door de lichtjes grotere afstand tussen de metaalionen. Dit idee zou ook de verhoogde stabiliteit van de propyleendiaminen t.o.v. de ethyleendiaminen bij een lineaire structuur kunnen verklaren.

Zoals reeds opgemerkt in punt 6.2.2.3.1 kunnen we uit de verhouding $\log \beta_{220}/\beta_{110}$ een schatting maken of het deeltje Ag_2L_2 een lineaire of/en cyclische structuur bezit. Gebruikmakend van tabellen 6.13 - 15 en de schattingen van $\log \beta_{110}$ (tabel 6.20) levert dit:

<i>amine</i>	<i>log (β_{220}/β_{110})</i>	<i>amine</i>	<i>log (β_{220}/β_{110})</i>
EN	[3.5]	TN	[3.8]
MEN	[3.2]	MTN	[3.6]
ADIMEN	2.8	ADIMTN	3.1
SDIMEN	3.0	SDIMTN	[3.7]
TRIMEN	2.6	TRIMTN	3.3

Tabel 6.20: lineaire of cyclische structuur voor Ag_2L_2 ?

Uit tabel 6.20, rekening houdend met de 20 % tegenwerkende entropie-effect kunnen we besluiten dat het cyclische dimeer Ag_2L_2 waarschijnlijk in overmaat zal gevormd worden voor TN, MTN, SDIMTN en EN. We verwachten een evenwaardig voorkomen van de

lineaire en cyclische structuur bij MEN, TRIMTN, ADIMTN en SDIMEN. Bij ADIMEN en TRIMEN zal de lineaire structuur de overhand hebben.

De indeling in twee reeksen bij de tweede observatie is misschien te correleren met het feit dat geen (meetbare) vorming van Ag_2L_2 plaatsvindt bij TETMEN en TETMTN. Het is blijkbaar onmogelijk het deeltje te vormen wanneer twee tertiaire aminefuncties aanwezig zijn. De aanwezigheid van één tertiaire aminefunctie zal deze complexvorming waarschijnlijk bemoeilijken zodat de stabiliteitsconstanten van TRIMEN, ADIMEN en TRIMTN, ADIMTN kleiner zullen zijn dan die van de liganden die de tertiaire functie niet bezitten.

Het derde feit is te herleiden tot de vaststelling dat de $\log \beta_{110}$ -constanten voor SDIMTN, TRIMTN en TETMTN kleiner zijn dan hun ethyleendiamine analogen. Waarom dit zo is, is nog niet duidelijk. Figuur 6.32 kan ook gebruikt worden als verklaring waarom de curve van de asymmetrische propyleendiaminen snel naar beneden duikt bij stijgende methylsubstitutie. De $\log \beta_{120}$ -waarde voor TETMTN geschat door extrapolatie van de symmetrische propyleendiaminen zou lager zijn dan 5, wat lager is dan de constante voor TETMEN ($\log \beta_{120} = 5.48$).

Het vierde feit kan verklaard worden door gebruik te maken van evenwicht (6) en de corresponderende constante K_{22} . Dit evenwicht beschrijft de neiging van het deeltje Ag_2L_2 om het stabielere AgL_2 te vormen. Zowel ADIMTN als ADIMEN hebben de hoogste waarden in tabel 6.16. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de combinatie van een tertiaire en primaire aminefunctie op het ligand. De tertiaire aminefunctie zal dimerisatie tegenwerken vermoedelijk door sterische hindering. Dit wordt aangetoond door het feit dat zowel TETMTN en TETMEN geen dimere complexen bezitten, terwijl de primaire functie steeds de sterkste bindingen vormt.

Algemeen kan men stellen dat de modellen gevonden voor TN en EN vergelijkbaar zijn met het model dat Van Poucke⁷² voor het Ag(I) -EN systeem in 0.5 M KNO_3 beschreef (Hoofdstuk 2).

Het Ag_2L_3 -complex komt slechts voor bij twee liganden: ADIMEN en MPN. Op dit moment weten we nog niet of dit louter toevallig is, of dat het een fenomeen is dat toegeschreven kan worden aan liganden die vicinale methylgroepen bezitten.

6.2.2.4.4 De complexen AgL_2H en $\text{Ag}_2\text{L}_2\text{H}$

Deze deeltjes worden nooit dominant in de complexering en dienen vermoedelijk beschouwd te worden als intermediaire deeltjes tussen AgLH , AgL_2H_2 en Ag_2L_2 en AgL_2 . Dit wordt duidelijk als we de deeltjesdistributie van de complexen van MEN met Ag(I) met $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ -verhouding gelijk aan $1/2$ in figuur 6.14 bekijken. Er zijn te weinig waarden om zinvolle conclusies rond deze deeltjes te kunnen vormen.

6.3 Referenties

1. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Fresenius J.Anal.Chem.*, **345**, 473, (1993)
2. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, **102**, 3, (1993)
3. A.O. Christie, D.J. Crisp, *J.Appl.Chem.*, **17**, 11, (1967)
4. D.H. Everett, W.F.K. Wynne-Jones, *Proc.Roy.Soc. (London)*, **177A**, 499, (1941)
5. R.G. Bates, G. D. Pinching, *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, **42**, 419, (1949)
6. P. Gans, A. Sabatini, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1195, (1985)
7. P. Gans, *Manual Superquad*, january, 1989
8. G. Anderegg, *Acta Chem.Scand.*, **A34**, 74, (1980)
9. T.N. Briggs, J.E. Stuehr, *Anal.Chem.*, **46**, 1517, (1974)
10. G. Arena, E. Rizzarelli, *Talanta*, **26**, 1, (1979)
11. M. Meloun, J. Havel, *Computation of Solution Equilibria*, pp. 98, Ellis Horwood Ltd.(1988)
12. D.B. Rorabacher, C.A. Melendez-Cepeda, *J.Am.Chem.Soc.*, **93**, 6071, (1971)
13. M. Maeda, G. Nakagawa, *J. Phys.Chem.*, **87**, 121, (1983)
14. K. Szabo, I. Nagypal, *Talanta*, **30**, 801, (1983)
15. E. Casassas, R. Tauler, *J.Chim.Phys.*, **82**, 1067, (1985)
16. F. Debreczeni, I. Nagypal, *Inorg.Chim.Acta*, **72**, 61, (1983)
17. H.S. Harned, B.B. Owen, *J.Am.Chem.Soc.*, **52**, 5079, (1930)
18. J.A.S. Sophianopoulos, Ph.D. Diss., Perdue Univ., (1960) (interpolatie), *Diss.Abstr.*, 21, 1754, (1961).
19. N. Nakasuka, K. Makimura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **54**, 3749, (1981)
20. C. Cox, D.H. Everett, *J.Chem.Soc.(B)*, 1373, (1968)
21. H. Sigel, A.D. Zuberbühler, *Anal.Chim.Acta*, **255**, 63, (1991)
22. A.D. Headley, *J.Org.Chem.*, **56**, 3688, (1991)
23. F.M. Jones, E.M. Arnett, *Prog.Phys.Org.Chem.*, **11**, 263, (1974)
24. J. Hansson, *Svensk.Kem.Tidskr.*, **67**, 256, (1955)
25. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Fresenius J.Anal.Chem.*, **347**, 145, (1993)
26. J. Bjerrum, P. Andersen, *Kgl.Danske Videnskab.Math-Fys.Medd.*, **22**, 1, (1945)
27. H. Creyf, *Studie van de Cd(II) complexen van enkele mono- en diaminen*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1974)
28. H.S. Creyf, L.C. Van Poucke, *Thermochim.Acta*, **4**, 485, (1972)
29. B. Magyar, G. Schwarzenbach, *Acta Chem.Scand.*, **A32**, 943,(1978)
30. F. Debreczeni, J. Polgar, *Inorg.Chim.Acta*, **71**, 195, (1983)
31. R. Näsänen, P. Meriläinen, *Suomen Kem.*, **B36**, 97, (1963)
32. R. Näsänen, M. Koskinen, *Suomen Kem.*, **B43**, 34, (1970)

33. R. Näsänen, M. Koskinen, Suomen Kem., B39, 122, (1966)
34. R. Näsänen, M. Koskinen, Suomen Kem., B40, 25, (1967)
35. R. Näsänen, M. Koskinen, Suomen Kem., B40, 124, (1967)
36. R. Näsänen, Suomen Kem., B34, 4, (1961)
37. R. Näsänen, M. Koskinen, Acta Chem.Scand., 18, 1337, (1967)
38. R. Näsänen, M. Koskinen, Suomen Kem., B38, 81, (1965)
39. M. Koskinen, K. Kollin, Suomen Kem., B45, 114, (1972)
40. R. Näsänen, P. Tilus, Suomen Kem., B44, 178, (1971)
41. R. Näsänen, P. Tilus, Finn.Chem.Lett., 263, (1974)
42. J.G. Kirkwood, F.W. Westheimer, J.Phys.Chem., 6, 506, (1938)
43. P. Paoletti, R. Barbucci, A. Vacca, J.Chem.Soc.(A), 310, (1971)
44. Y. Yanagihura, T. Yano, H. Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 554, (1972)
45. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, J.Coord.Chem., (1993), in press, nr 1
46. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *The Determination and Use of Stability Constants*, VCH publishers, New York, (1988).
47. C.F. Baes, R.E. Mesmer, *Hydrolysis of Cations*, p 124, Wiley, New York, (1976).
48. R. Keim, A. Bohne-Neuber, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Silber*, Teil B I, p 122-124, Springer Verlag, New York, (1975)
49. R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants, Volume 4 Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York, (1975)
50. D.J. Crombie, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, Anal.Chim.Acta, 80, 1, (1975)
51. R.A. Durst, B.T. Duhart, Anal.Chem., 42, 1002, (1970)
52. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous solution*, doctoraatsthesis, Copenhagen, (1941), Herdruk: Haase & sons, Copenhagen, (1957)
53. R. Hancock, J.Chem.Soc.Dalton, 416, (1980)
54. L.C. Van Poucke, Z. Eeckhaut, Bull.Soc.Chim.Belg., 81, 363, (1972)
55. I. Granberg, W. Forsling, Acta Chem.Scand., A36, 819, (1982)
56. J. Yperman, J. Mullens, J.P. François, L.C. Van Poucke, Talanta, 31, 735, (1984)
57. J. Yperman, J. Mullens, J.P. François, L.C. Van Poucke, Inorg.Chem., 22, 1361, (1983)
58. H. Ohtaki, K. Cho, Bull.Chem.Soc.Jpn., 50, 2674, (1977)
59. H. Ohtaki, Y. Ito, J.Coord.Chem., 3, 131, (1973)
60. H. Irving, H.S. Rossotti, J.Chem.Soc., 3397, (1953)
61. I. Leden, Z.Phys.Chem., A188, 160, (1941)
62. D.J. Leggett, Am.Lab., 14, 29, (1982)
63. R. Keim, R. Heibel, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Silber*, Teil B6, p 1-50, Springer Verlag, New York, (1975)
64. M. Maeda, G. Nakagawa, J.Phys.Chem., 87, 121, (1983)
65. J. Bjerrum, J.Chem.Rev., 46, 381, (1950)

66. L.D. Hansen, D.J. Temer, *Inorg.Chem.*, 10, 439, (1971)
67. J. Halpern, J.B. Milne, *Actes 2e Congr.Intern.Catalyse*, Paris, (1961)
68. G. Popa, C. Luca, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 17, 335, (1968)
69. R.J. Bruehlman, F.H. Verhoek, *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 1401, (1948)
70. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *J.Coord.Chem.*, (1993), in press, nr 2
71. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Inorg.Chim.Acta*, submitted
72. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Anal.Chim.Acta*, 282, 471, (1993)
73. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, poster nr. 437,
29th International Conference on Coordination Chemistry, Lausanne, Zwitserland, juli, (1992)
74. L.C. Van Poucke, *Talanta*, 23, 161, (1976)
75. J. Tombeux, *Thermodynamische studie van de Ag(I) complexen van enkele zwavelhoudende aminen en zwavelhoudende aminocarbonzuren*, doctoraatsthesis, R.U.G., (1976)
76. A. Cassol, P. Di Bernardo, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1781, (1988)
77. A. Cassol, P. Di Bernardo, *J.Chem.Soc.Farad.Trans. I*, 2445, (1989)

7. De verdunningsmethode^{1-4,13-17}

7.1 Inleiding

Uit de massabalansen van een ternair systeem volgt dat een ondubbelzinnige bepaling van de juiste samenstelling van de complexen in oplossing pas kan geschieden wanneer ALLE vrije concentraties, dus ook de vrije ligandconcentratie, gekend zijn. De rechtstreekse meting van de vrije ligandconcentratie is potentiometrisch meestal niet mogelijk, vooral wanneer het om organische liganden gaat. Men is dan verplicht deze langs een indirecte weg te bepalen.

Bij eenvoudige systemen, zoals mononucleaire niet-geprotoneerde complexvorming, kan men langs zuiver mathematische weg een vergelijking opstellen, die [L] geeft zonder dat er enige kennis van de stabiliteitsconstanten vereist is. Via hulpfuncties, zoals de Leden-functie, kan men dan de stabiliteitsconstanten bepalen.

In het vorige hoofdstuk hebben we, bij de complexering van Ag(I) met de alifatische diaminen, [L] indirect bepaald met behulp van het minimalisatieprogramma SUPERQUAD. Hierbij werden met behulp van C_H , C_L , C_M , pM, pH, de gekende protoneringsconstanten, de metaalhydrolyseconstanten, de pK_w en met een welbepaald opgelegd model, de stabiliteitsconstanten β_{pqr} en de vrije ligandconcentraties tegelijk bepaald. Het kan voorkomen dat verschillende modellen vergelijkbare minima vertonen zodat een sluitend bewijs voor het model niet kan gegeven worden.

Het zou dus zeer interessant zijn indien we de vrije ligandconcentratie konden bepalen onafhankelijk van een opgelegd model.

Er bestaan twee technieken om de vrije ligandconcentratie van ternaire systemen te bepalen.

De eerste techniek is bekend als de Free-Ion-Concentration-In-Solution-methode, afgekort de F.I.C.S.-strategie⁵. Deze werkwijze is gebaseerd op pH-metingen gebruikmakend van de vergelijkingen:

$$-\log[L] = -\log[L]_0 - \int_{pH_0}^{pH} \left(\left(\frac{\partial C_H}{\partial C_L} \right)_{pH, C_M} d pH \right)_{C_L} \quad (7.1)$$

$$-\log[M] = -\log[M]_0 - \int_{pH_0}^{pH} \left(\left(\frac{\partial C_H}{\partial C_M} \right)_{pH, C_L} d pH \right)_{C_M} \quad (7.2)$$

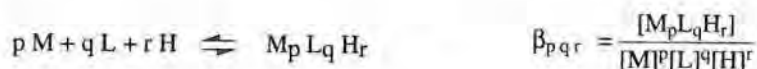
Deze vergelijkingen hebben historisch gezien een hele ontwikkeling achter de rug (Hedström⁶, Österberg⁷, Sarkar en Kruck⁸, McBryde⁹). De techniek werd daarom vroeger ook wel de H.O.S.K.-techniek genoemd, refererend naar de auteurs die de relevante vergelijkingen ontwikkeld hebben. Avdeef¹⁰ heeft op basis van zes eenheids-Jacobiaan-determinanten met elementen $\ln[M]$, $\ln[L]$, $\ln[H]$, C_M , C_H en C_L , naar analogie met de Hedström-afleidingen voor een twee componenten systeem, de definitieve vergelijkingen bewezen. De techniek werd rekenkundig uitgewerkt in het programma STBLTY¹² en experimenteel toegepast op het systeem Cu^{2+} -ethyleendiamine¹¹⁻¹².

Indien men experimenteel pM-waarden kan bekomen, is het systeem nauwkeuriger gedefinieerd en kan men de zogenaamde 'verdunningsmethode' gebruiken. Deze techniek werd door Van Poucke et al.¹³⁻¹⁴ theoretisch ontwikkeld en experimenteel uitgetest op de complexering van N-methyl gesubstitueerde 4-H- en 4-methyldiethyleentriaminen¹⁵⁻¹⁷ met Ag(I) in nitraatmilieu. Deze experimenten zijn echter zeer langdurig en eentonig. Een procedure voor een volledige automatisatie van de experimenten zou daarom bijzonder nuttig zijn. Deze titratietechniek leent zich vrij goed tot automatisatie. In dit werk wordt een eerste aanzet gegeven tot een volledige automatisatie van zowel de uitvoering van de experimenten als van de verwerking van de gegevens.

7.2 Theoretische achtergrond

We schetsen hier even de theoretische achtergrond van de verdunningsmethode en bespreken kort de vergelijkingen nodig om de verdunningsmethode uit te voeren.

Het evenwicht tussen een metaalion, een proton en een ligand wordt meestal uitgedrukt door:



Het ligand is vaak een polyprotisch zuur met j dissocieerbare protonen.



Metaalhydrolyse is een competitieve reactie die tijdens de complexering ook kan optreden en moet bijgevolg mee in rekening gebracht worden:



De verdunningsmethode is gebaseerd op een aantal vergelijkingen afgeleid uit differentiatie van de Gibbs-functie en deze te combineren met de Duhem-Margules-relatie. Voor een gedetailleerde afleiding van de volgende vergelijkingen verwijzen we naar Yperman et al.¹⁷ en Van Poucke et al.¹⁴.

De 'Complexity Sum' C_S (ook bekend als de Sillén Sum¹⁸) wordt bepaald door de volgende vergelijkingen op te lossen, gebruikmakend van de geschikte experimentele gegevens:

$$C_S = \sum_i [M_p L_q H_r]_i \quad (7.3)$$

$$C_S = C - [M] - [L] - [H] - [OH] - \sum_j (LH_j) \quad (7.4)$$

$$C - C_0 = -2.303 \left[\int_{h_0}^h \left(\frac{\partial \log[H]}{\partial v} \right)_{m,l,h} dv \right]_{m,l,v} \quad (7.5)$$

$$C - C_0 = C_M \ln \frac{[M]}{[M]_0} + C_L \ln \frac{[L]}{[L]_0} + \int_{\ln[H]_0}^{\ln[H]} C_H d \ln[H] \quad (7.6)$$

met: m, l en h het totaal aantal mol metaal, ligand en proton,

v het totaal volume,

C de totale concentratie van alle deeltjes voor een gegeven titratiepunt.

C_0 komt overeen met een titratiepunt waar er geen complexering optreedt,

C_M, C_L en C_H zijn de totale concentraties aan metaal, ligand en proton,

$[M], [L]$ en $[H]$ zijn de vrije concentraties aan metaal, ligand en proton

Het subscript '0' duidt op een titratiepunt waar geen complexering optreedt. Deze punten worden eveneens gebruikt voor de interne kalibratie van de elektroden. Wanneer $[M], [H], C_L, C_M, C_H$, de pK_W , de pK_A -waarden van het ligand en de mogelijke metaalhydrolyseconstanten gekend zijn, kan men voor ieder titratiepunt C_0, C, C_S en dus $[L]$ bepalen.

Men kan een idee van de samenstelling van de complexen in oplossing bekomen door de gemiddelde stechiometrische coëfficiënten: $\bar{p}$ (gemiddeld aantal gebonden

metaalionen per complex), $\bar{q}$ (gemiddeld aantal gebonden liganden per complex) en $\bar{r}$ (gemiddeld aantal gebonden protonen of hydroxiden per complex), te berekenen via de volgende vergelijkingen:

$$\bar{p} = [C_M - [M] - \sum_k p \beta_{p0-r} [M]^p [H]^{-r}] / C_S \quad (7.7)$$

$$\bar{q} = [C_L - [L] - \sum_j q \beta_{0qr} [L]^q [H]^r] / C_S \quad (7.8)$$

$$\bar{r} = [C_H - [H] + [OH] - \sum_k -r \beta_{p0-r} [M]^p [H]^{-r} - \sum_j r \beta_{0qr} [L]^q [H]^r] / C_S \quad (7.9)$$

Wanneer pH, pM en pL gekend zijn, worden de massabalansen van een ternair systeem een reeks lineaire vergelijkingen van de vorm $A.X = B$, want ieder titratiepunt levert drie lineaire vergelijkingen:

$$\sum_i p \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r = C_M - [M] - \sum_k p \beta_{p0-r} [M]^p [H]^{-r} \quad (7.10)$$

$$\sum_i q \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r = C_L - [L] - \sum_j q \beta_{0qr} [L]^q [H]^r \quad (7.11)$$

$$\sum_i r \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r = C_H - [H] + [OH] - \sum_j r \beta_{0qr} [L]^q [H]^r - \sum_k -r \beta_{p0-r} [M]^p [H]^{-r} \quad (7.12)$$

Dit heeft het voordeel dat bij het berekenen van de stabiliteitsconstanten voor een gegeven model geen initiële waarden voor de constanten nodig zijn, vermits deze rechtstreeks bepaald kunnen worden door een matrixinversie-operatie.

7.3 Experimentele opstelling

De experimentele opstelling wordt beschreven in figuur 7.1. Een Apple II GS microcomputer stuurt de Metrohm Sample Changer 637, de vier automatische Schott T100 pistonbureten en de automatische roerder, leest de twee digitale precisie Radiometers pHM 64/84 af, controleert de klep voor het doorborrelen van een inert gas door en boven de oplossing en de kleppen die de nodig zijn voor het droogblazen met N₂

en het spoelen van de elektroden met bigedestilleerd water. De volledige opstelling is in een gethermostatiseerde kast ($25.0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) geplaatst. De kast bevindt zich in een gethermostatiseerde ruimte ($22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). De PC is gekoppeld aan de buretten, de potentiometers via een multiplexer en de monsterwisselaar door middel van I/O 32 kaarten¹⁹⁻²¹.

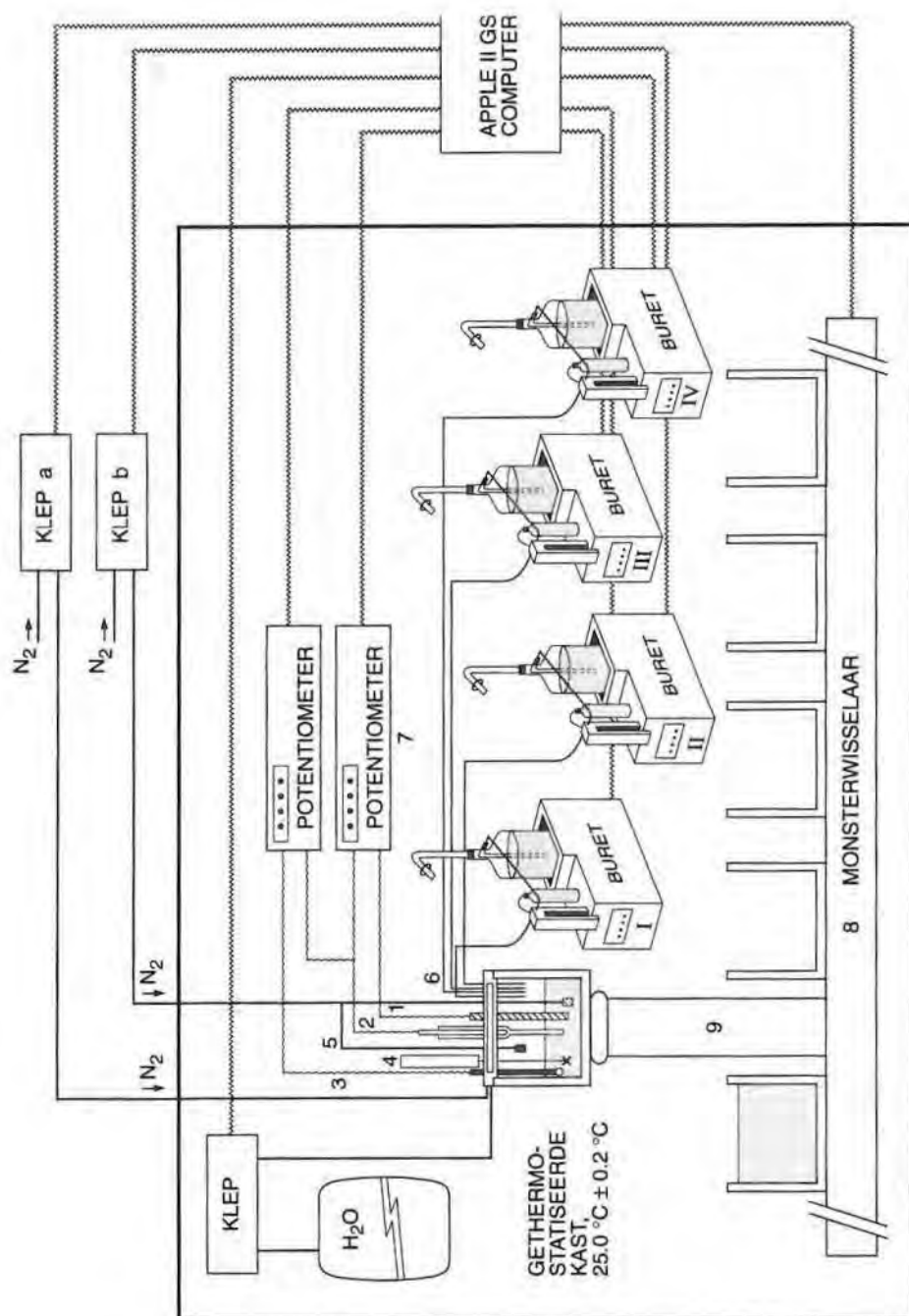
De monsterwisselaar bestaat uit drie delen: een transportband, een carroussel en een lift. De experimentele meetprocedure is als volgt. Per titratie is een set van drie bekers nodig. De eerste twee bekers dienen voor het grondig spoelen en drogen van de elektroden. In de derde beker, bestaande uit bruin glas om lichteffecten te voorkomen, gebeuren de interne kalibratie van de elektroden en de eigenlijke metingen. Om een thermisch evenwicht tussen de bekers en de gethermostatiseerde kast te verzekeren worden de meetbekers enkele uren voor het opstarten van de experimenten op de transportband geplaatst.

Een speciaal aangepaste dubbelwandige houder boven de lift bevat vier antidiffusie buretpunten, een Argentale referentie-elektrode (INGOLD 363-S7) in een zoutbrug (Schott-Geräte B511) met 1.5 M KNO_3 oplossing, de glaselektrode (INGOLD pH 0-14 U262-S7) en de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -elektrode (ORION 94-16). In de dubbelwandige houder zijn aan de onderkant kleine concentrische openingen rond de gasleidingen, de buretpunten en de elektroden aangebracht nodig voor het afspoelen en droogblazen.

Het sturingsprogramma is in UCSD-Pascal geschreven en bevat Assembler-subroutines. De geautomatiseerde opstelling kon gerealiseerd worden dankzij een samenwerking met laatstejaars studenten industrieel ingenieur²² elektronica in het kader van hun eindwerken.

De nummers gebruikt in figuur 7.1 stellen de volgende punten voor:

- 1 de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -elektrode
- 2 de referentie-elektrode in een zoutbrug
- 3 de glaselektrode
- 4 automatische roerder
- 5 gas bubbler
- 6 de anti-diffusieburetpunt van
 - I) automatische buret met sterke base-oplossing
 - II) automatische buret met metaaloplossing
 - III) automatische buret met ligandoplossing
 - IV) automatische buret met indifferent electrolytoplossing
- 7 de precisie potentiometers
- 8 de automatische monsterwisselaar
- 9 de lift van de monsterwisselaar



Figuur 7.1: experimentele opstelling voor de verdunningsmethode.

7.4 Experimentele voorwaarden

De C_{Ag}/C_{L} -verhoudingen onderzocht in de verhoudingsmethode varieerden van 2/1 tot 1/8. De 1/2-verhouding werd uitgekozen om in de verdunningsmethode te testen omdat dit een gemiddelde van de twee extreme verhoudingen is en daardoor representatief leek te zijn. De stock oplossingen voor de buretten zijn:

Buret I (5 ml opzet):	0.1 M KOH + 1.0 M KNO_3
Buret II (20 ml opzet):	0.01 M $AgNO_3$ + 0.99 M KNO_3
Buret III (20 ml opzet):	0.01 M $LH_2(NO_3)_2$ + 0.002 M HNO_3 + 0.978 M KNO_3
Buret IV (50 ml opzet):	1.0 M KNO_3

De beginoplossing van iedere titratie bevat 10 ml van buret II, 20 ml van buret III, 10 ml van buret IV, x ml van buret I en (5-x) ml van buret IV. x is een waarde tussen 0 en 5 ml. De x-waarden worden zo gekozen dat het potentiaalverschil van de glaselektrode en van de Ag/Ag_2S -elektrode voor twee opeenvolgende titratieoplossingen kleiner is dan 15 mV. Dit stelt natuurlijk in de pH-sprong van het sterk zuur naar het eerste buffergebied van het ligand voor de glaselektrode problemen. Simulaties hebben aangetoond dat de afwijkingen in de berekende pL-waarden kleiner zijn dan 0.002 pL-eenheden zolang de dh-waarden (vgl. 7.5) zo gekozen worden dat de ΔpH tussen twee opeenvolgende verdunningscurven kleiner is dan 0.2 - 0.3 pH-eenheden¹⁴. Dit betekent dat grote fouten op de berekende pL-waarden in de pH-sprong onvermijdelijk zijn. Bovendien zullen de gemeten pH-waarden zelf ook grote experimentele fouten bevatten. De 10 ml van buret IV wordt toegevoegd om zeker te zijn dat alle elektroden op de meest ideale wijze contact maken met de oplossing. Vooraleer de sterke base wordt toegevoegd, wordt een interne kalibratie van de glaselektrode en de Ag/Ag_2S -elektrode uitgevoerd. Dit is mogelijk door de aanwezigheid van een overmaat HNO_3 , immers bij een dergelijke lage pH is er geen complexering. De verkregen oplossing wordt vervolgens verdund met KNO_3 (buret IV) in stappen van 5 ml totdat een totaal volume van 165 ml bereikt wordt. Vandaar de naam 'verdunningsmethode'. Ongeveer 10 tot 12 titraties kunnen op één dag uitgevoerd worden alvorens de elektroden een vertraagde antwoordtijd vertonen. Iedere titratie duurt ongeveer 40 minuten.

Het afspoelen en afdrogen van de elektroden bleek aanvankelijk onvoldoende te zijn. Contaminatie van opeenvolgende oplossingen werd aangetoond door slecht reproduceerbare potentialen bij identieke experimenten. Daarom werd de glazen beker na de meetbeker met bigedestilleerd water gevuld om het spoelen in het algemeen efficiënter te maken. Met deze werkwijze kon potentiometrisch aangetoond worden dat de overdracht van zilverionen van de ene verdunningstitratie naar de andere kleiner was dan

de experimentele fout ($< 0.1\%$). Het contaminatiegedrag voor ligand en proton is waarschijnlijk van dezelfde grootte orde.

7.5 Ontwikkeling van enkele programma's voor de verdunningsmethode: ANAL_DILUT, STACAL3 en SIMUL_DILUT

Het programma ANAL_DILUT, geschreven in Fortran 77, lost vergelijkingen 7.3 tot 7.6 op om de Sillén Sum en de vrije ligandconcentratie te kunnen berekenen. Met deze waarden kunnen de gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ berekend worden via de vergelijkingen 7.7 tot 7.9. Verschillende subroutines om numeriek afgeleiden te berekenen werden getest, maar de 'smoothing' en differentiatie subroutine van Gorry²³, gebaseerd op het Savitzky-Golay algoritme²⁴ voor equidistante gegevens, bleek de beste resultaten op te leveren. De integralen werden berekend met een algoritme gebaseerd op de trapezoïdale methode. Standaard inputfiles voor SUPERQUAD²⁵⁻²⁷ en voor STACAL3 werden eveneens gegenereerd door dit programma.

De waarden van de stabiliteitsconstanten uit de gegevens van de verdunningsmethode werden berekend met het lineair-regressie-programma STACAL3. Het voordeel van dit programma in vergelijking met een niet-lineair-regressie-programma is de afwezigheid van een arbitrair convergentie criterium. Zo wordt het mogelijk om op een efficiënte en snelle manier een aanzienlijk aantal modellen te testen. Er zijn bovendien geen initiële schattingen voor de stabiliteitsconstanten nodig, en het gevaar dat slechte schattingen voor het model de optimalisatie procedure naar een lokaal minimum leiden wordt vermeden.

STACAL3 lost vergelijkingen 7.10 tot 7.12 op, gebruikmakend van een aangepaste versie van Bevington's subroutine REGRES²⁸. STACAL3 is zo ontworpen dat het systematisch alle mogelijke combinaties van M, L, H of OH test voor een gegeven aantal mogelijke complexen.

STACAL3 heeft dus de volgende gegevens nodig:

- de vrije en totale concentraties van alle titratiepunten van alle massabalansen
- de protoneringsconstanten van het complexerend ligand
- de pK_w van het medium
- de mogelijke metaalhydrolyseconstanten
- de stechiometrische coëfficiënten van de te onderzoeken deeltjes

De beste modellen worden in STACAL3 geselecteerd op basis van de volgende testen:

- de gereduceerde χ^2 : $\chi_{red}^2 = (\sum (Y_i^{exp} - Y_i^{theor})^2 / \sigma_i^2) / \text{aantal vrijheidsgraden}$ (7.13)

met Y^{theor} de gefitte Y-waarde en Y^{exp} de experimenteel bekomen Y-waarde.

- de multipele lineaire correlatiecoëfficiënt R_{mul} : $R_{mul}^2 = \sum (b_j s_{jy}^2 / s_y^2)$ (7.14)

waarbij b_j de voorgetallen zijn van de vergelijking $Y = \sum b_j X_j$ (vgl. 7.10 tot 7.12).

s_{jy}^2 is de sample covariantie: $s_{jy}^2 = (\sum [(X_j - \bar{X}_j) (Y_i - \bar{Y})]) / (N-1)$ en

s_y^2 is de variantie: $s_y^2 = (\sum [Y_i - \bar{Y}]^2) / (N-1)$.

- De kristallografische R factor: $R_{fac} = \sqrt{ \sum w_i (Y_i^{exp} - Y_i^{theor})^2 / \sum w_i (Y_i^{exp})^2 }$ (7.15)

- De deeltjesdistributie, waarbij we arbitrair aannemen dat een zinvol complex minstens 3 % voor moet komen.

In eerste instantie, kregen alle meetpunten eenheidsgewichten: $\sigma_i = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Er werd eveneens een simulatieprogramma SIMUL_DILUT geschreven dat de experimentele titratiecurven uit de verdunningsmethode kon simuleren. Dit programma had een dubbele bedoeling. In de eerste plaats om te testen of de pL-waarden berekend door ANAL_DILUT betrouwbaar zijn. Ten tweede om voorbeeld input-files voor STACAL3 te genereren zodat gecontroleerd kon worden of STACAL3 de correcte modellen terugvindt. Het was dus mogelijk een elementaire foutenanalyse uit te voeren, en te controleren in welke omstandigheden slechte [L] en C_s -waarden bekomen worden. SIMUL_DILUT maakt o.a. gebruik van de SUPERQUAD subroutines CCCS en CCFR om de vrije concentraties te berekenen aan de hand van de massabalansen en de gekende stabiliteitsconstanten.

7.6 Het testsysteem Ag(I) - N-methylethyleendiamine

De complexering van Ag(I) met alle N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen werd bestudeerd met de verdunningsmethode. De chronologische volgorde van de experimenten is: EN, TETMEN, TRIMEN, SDIMEN, ADIMEN en MEN. Het is relevant om dit te vermelden daar de titratietechniek voortdurend experimenteel verbeterd en verfijnd werd. De meest betrouwbare resultaten werden met MEN bekomen en zullen hier dan ook uitvoerig besproken worden. De bekomen conclusies werden verwerkt bij de analyse van de gegevens van de verdunningsmethode met de andere N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen.

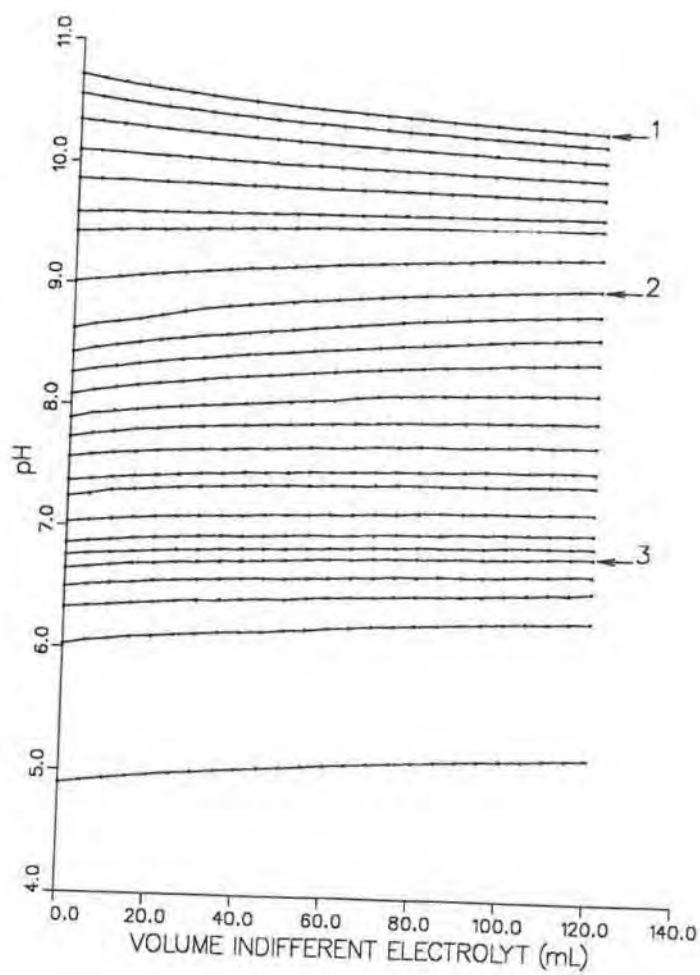
De experimentele gegevens van de toepassing van de verdunningsmethode op de complexering van MEN met Ag(I) zijn weergegeven in figuren 7.2 en 7.3. De volle lijnen verbinden de punten die verkregen worden in één verdunningstitratie. Om de gegevens iets te verduidelijken zijn 3 titraties afzonderlijk gemarkeerd:

(1) $h = -0.20$ mmol, (2) $h = 0.14$ mmol, (3) $h = 0.36$ mmol.

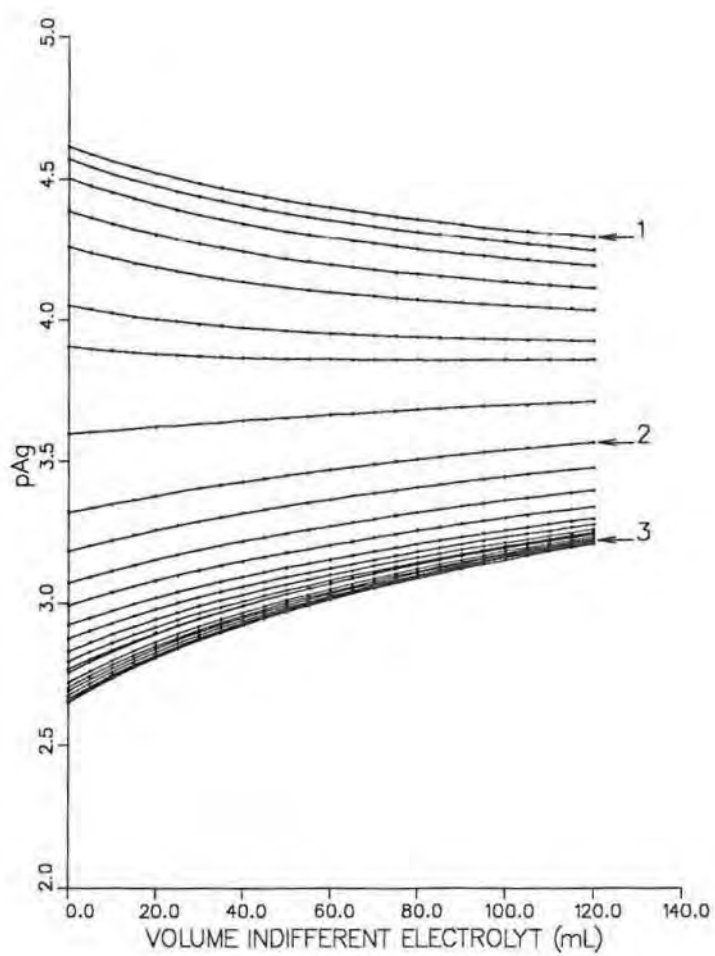
De gegevens van de figuren 7.2 en 7.3 worden op een meer conventionele wijze weergegeven in de figuren 7.4 en 7.5. De typische complexeringstitratiecurven (hoofdstuk 6) zijn nu beter herkenbaar. Drie volle lijnen verbinden de punten met hetzelfde toegevoegd volume indifferent elektrolyt: 0.0 ml, 60.0 ml en 120.0 ml.

De drie individuele titraties, gemarkeerd in de figuren 7.2 en 7.3, worden drie verticale punt-lijnen in de figuren 7.4 en 7.5. Uit figuur 7.5 blijkt duidelijk dat hoe kleiner de spreiding van de gegevens is, hoe minder Ag^+ gecomplexed is. Op figuur 7.4 is in de buurt van $pH = 9.5$ een isohydrisch punt waar te nemen. Verdunning van de protonmassabalans heeft dus geen invloed op de pH. In figuur 7.3 wordt tussen $pAg = 3.6$ en 3.8 een vergelijkbare isometallische curve verwacht. Vermoedelijk wordt het verdunningseffect van de zilvermassabalans gecompenseerd door het ontbinden van een polynucleair complex. Het feit dat het om minstens één polynucleair complex en geen mononucleair complex gaat, wordt aangetoond doordat in het zwakke complexeringsgebied, waar enkel mononucleaire complexen verwacht worden, geen daling van de pAg wordt waargenomen.

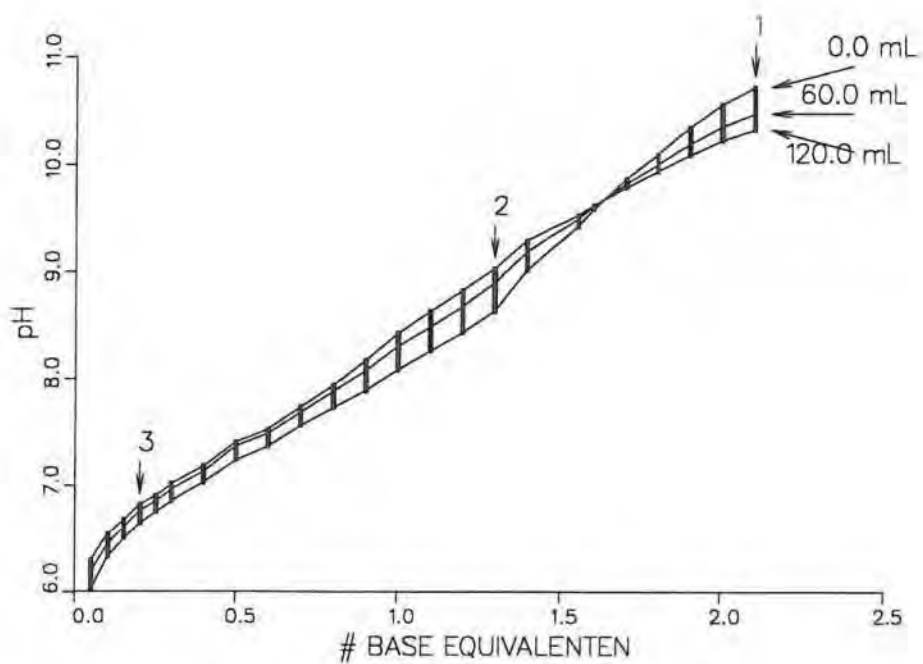
De complexering begint pas op te treden wanneer het eerste proton van het ligand geneutraliseerd is. Op de contourplot van de Sillén Sum (figuur 7.6) is te zien dat deze daalt naarmate het toegevoegd volume indifferent elektrolyt stijgt, en stijgt naargelang de oplossingen basischer worden.



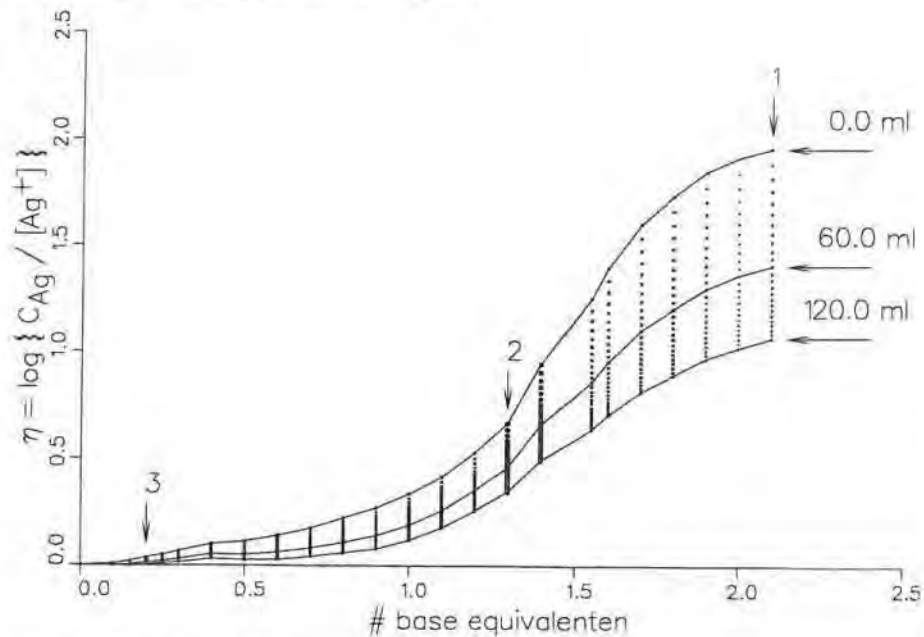
Figuur 7.2: pH-gegevens van Ag(I)-MEN



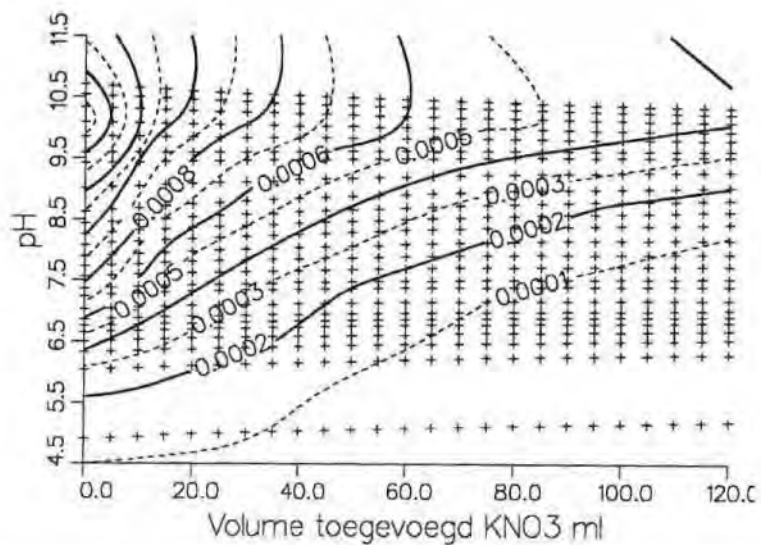
Figuur 7.3: pAg-gegevens van Ag(I)-MEN.



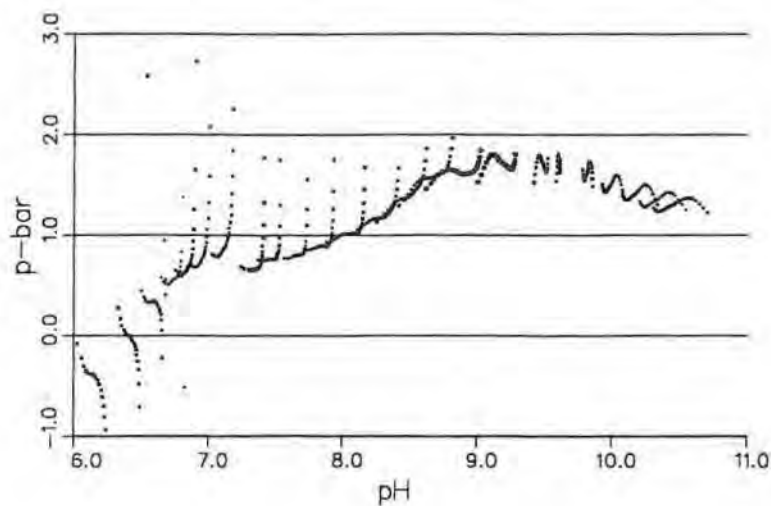
Figuur 7.4: pH vs. # base-equivalenten van Ag(I)-MEN.



Figuur 7.5: η -functie vs. # base-equivalenten van Ag(I)-MEN.



Figuur 7.6: contourplot van de Sillén Sum; pH vs. volume toegevoegd volume KNO_3 (ml).



Figuur 7.7: experimenteel bepaalde $\bar{p}$ -waarden, vs. pH en van de individuele titraties.

Wanneer we de gemiddelde stechiometrische coëfficiënten uitrekenen voor alle punten dan blijken verschillende tendensen in de resultaten voor te komen. In figuur 7.7 zijn de $\bar{p}$ -waarden voor alle experimentele punten uitgezet i.f.v. pH.

Het eerste opvallende fenomeen is dat het gebied waar de complexering laag is, zeer onbetrouwbare resultaten voor $\bar{p}$ oplevert, wat reeds vroeger werd vastgesteld¹⁷. Dit is eveneens het geval met de $\bar{q}$ - en $\bar{r}$ -curven.

Uit vergelijking 7.4 kan men afleiden dat bij geringe complexering de Sillén Sum een grote fout zal hebben door de additiviteit van de fouten van de individuele termen. Door de error-propagatie regel toe te passen op vgl. 7.4 en de covariantie termen te negeren kan de variantie van de Sillén Sum voor een zilver-diamine-systeem benaderd worden door²⁸:

$$\sigma_{C_S}^2 = \sigma_C^2 + \sigma_{[Ag^+]}^2 + \sigma_{[L]}^2 + \sigma_{[H^+]}^2 + \sigma_{[OH^-]}^2 + \sigma_{[LH^+]}^2 + \sigma_{[LH_2^{2+}]}^2 \quad (7.16)$$

Indien we aannemen dat de standaardafwijking van een potentiaalmeting met de glaselektrode 0.2 mV is, wordt de variantie van een $[H^+]$ -meting:

$$\sigma_{[H^+]}^2 = \left(\frac{\partial [H^+]}{\partial E_{glas}} \right)^2 \sigma_{E_{glas}}^2 = \left(\frac{\partial 10^{(E-E_0)/59.2}}{\partial E_{glas}} \right)^2 \sigma_{E_{glas}}^2 = \left(\frac{\ln 10}{59.2} [H^+] \right)^2 (0.2)^2 = 0.008^2 [H^+]^2 \quad (7.17)$$

Op analoge wijze kan aangetoond worden dat :

$$\sigma_{[OH^-]}^2 = 0.008^2 [OH^-]^2 \quad (7.18)$$

Vermits de potentiaalmeting van de Ag/Ag₂S-elektrode met een gelijkaardige Radiometer gebeurt, geldt eveneens:

$$\sigma_{[Ag^+]}^2 = 0.008^2 [Ag^+]^2 \quad (7.19)$$

Als we aannemen dat er bij het integreren en differentiëren van de gegevens om $[L]$ te berekenen geen extra fouten worden toegevoegd kan naar analogie met de vorige vergelijkingen gesteld worden dat:

$$\sigma_{[L]}^2 = 0.008^2 [L]^2 \quad (7.20)$$

$\sigma_{[LH^+]}^2$ en $\sigma_{[LH_2^{2+}]}^2$ kunnen op hun beurt benaderd worden via de error-propagatie techniek. Vermits $[LH^+] = \beta_{011}[L][H^+]$ zal de variantie:

$$\sigma_{[LH^+]}^2 = \beta_{011}^2 0.008^2 [L]^2 \sigma_{[H^+]}^2 + \beta_{011}^2 0.008^2 [H]^2 \sigma_{[L]}^2 + 2\sigma_{[L],[H^+]} 0.008^2 \beta_{011} [H^+][L] \quad (7.21)$$

Als we aannemen dat de covariantie term $\sigma_{[L],[H^+]}$ gelijk is aan 0 wordt dit na substitutie van σ_L^2 en σ_H^2 en na vereenvoudiging:

$$\sigma_{[LH^+]}^2 = 2 \beta_{011}^2 0.008^2 [L]^2 [H]^2 \quad (7.22)$$

Op een analoge wijze kan eveneens $\sigma_{[LH_2^{2+}]}^2$ berekend worden, indien de covariantie term gelijkgesteld wordt aan 0:

$$\sigma_{[LH_2^{2+}]}^2 = 5 \beta_{012}^2 0.008^2 [L]^2 [H]^4 \quad (7.23)$$

σ_C^2 is een constante fout en afhankelijk van de fouten die optreden bij de bereiding van de individuele oplossingen. De standaardafwijking op de concentratie van een oplossing wordt meestal geschat tussen 0.1 en 1 % van de totale concentratie.

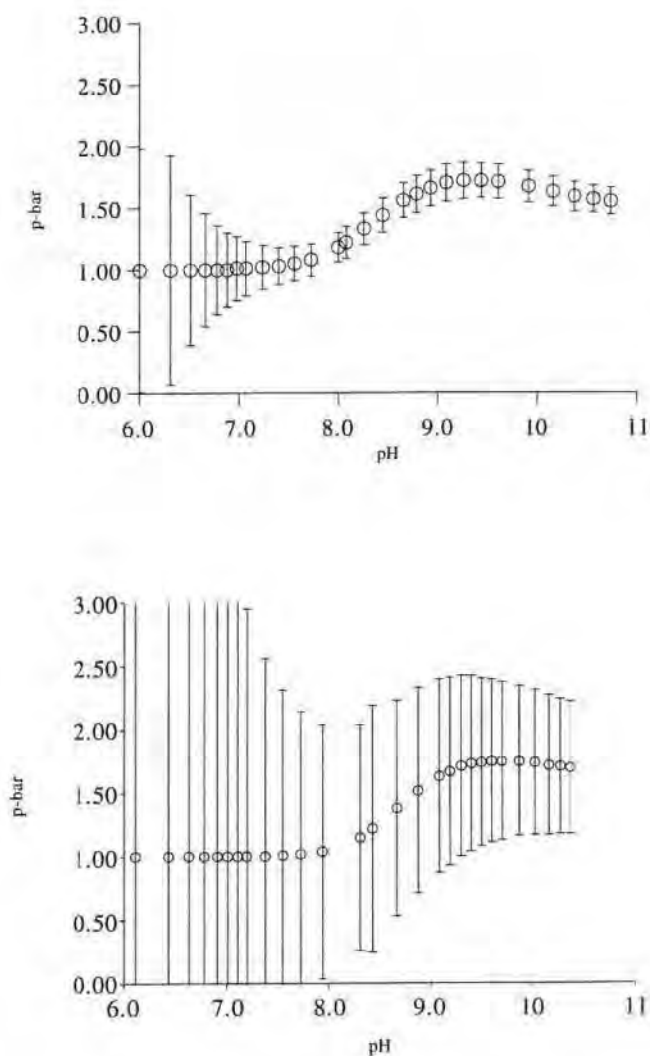
Globaal kunnen we stellen dat we door al de vereenvoudingen een minimale variantie op C_S berekenen.

Met deze kennis is het mogelijk een schatting te maken van de fouten op de stechiometrische coëfficiënten. Nemen we als voorbeeld $\bar{p}$ (vgl. 7.7).

De variantie wordt benaderd, bij verwaarlozing van de metaalhydrolyseconstanten, door:

$$\frac{\sigma_{\bar{p}}^2}{\bar{p}^2} = \frac{\sigma_{C_{Ag^+}}^2 + \sigma_{[Ag^+]}^2 + 2\sigma_{[Ag^+], C_{Ag^+}}}{(C_{Ag} - [Ag^+])^2} + \frac{\sigma_{C_S}^2}{C_S^2} - 2 \frac{\sigma_{C_S, (C_{Ag} - [Ag^+])}}{C_S(C_{Ag} - [Ag^+])} \quad (7.24)$$

Gemakkelijkheidshalve worden de covariantietermen weer gelijkgesteld aan 0 zodat:



Figuur 7.8 a en 7.8 b: gesimuleerde $\bar{p}$ -curven voor de complexering van MEN met Ag(I) in $C_{Ag} / C_L = 1/2$ -verhouding. In figuur 7.8a zijn de $\bar{p}$ -waarden uitgerekend bij 0 ml verdunning gebruikmakend van stabiliteitsconstanten uit tabel 6.12 en de eerder vermelde experimentele omstandigheden met het programma SIMUL_DILUT. Figuur 7.8 b is bij 120 ml verdunning berekend. De onzekerheidsintervallen zijn 2 maal de berekende standaardafwijking.

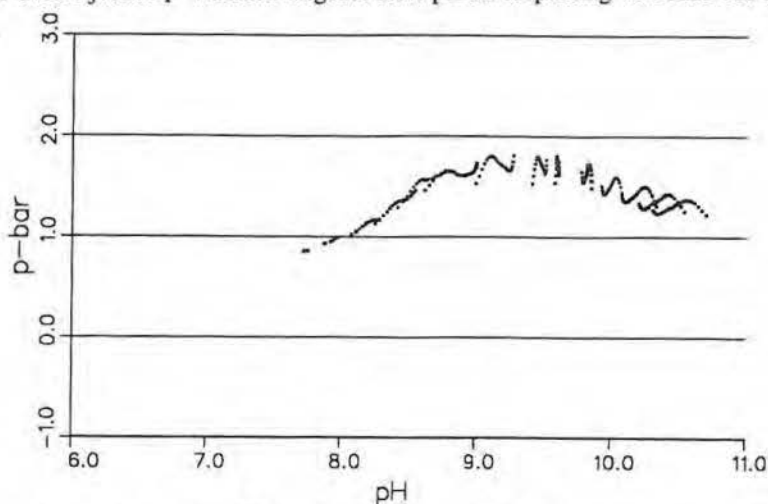
$$\sigma_p^2 = \bar{p}^2 \left(\frac{\sigma_{C_{Ag^+}}^2 + \sigma_{[Ag^+]}^2}{(C_{Ag} - [Ag^+])^2} + \frac{\sigma_{C_S}^2}{C_S^2} \right) \quad (7.25)$$

Gelijkaardige vergelijkingen kunnen opgesteld worden voor de andere stechiometrische coëfficiënten. In figuur 7.8 a en b zijn twee $\bar{p}$ -curven gesimuleerd aan de hand van het complexeringsmodel van Ag(I)-MEN gevonden in de verhoudingsmethode.

De geassocieerde fouten zijn berekend met vgl. 7.25 in de veronderstelling dat $\sigma_C^2 = (10^{-4} \text{ M})^2$. Uit beide figuren kan men afleiden dat de onzekerheid op de $\bar{p}$ -waarden het grootst is in het pH gebied < 8 en dat de onzekerheid bij verdunning stijgt.

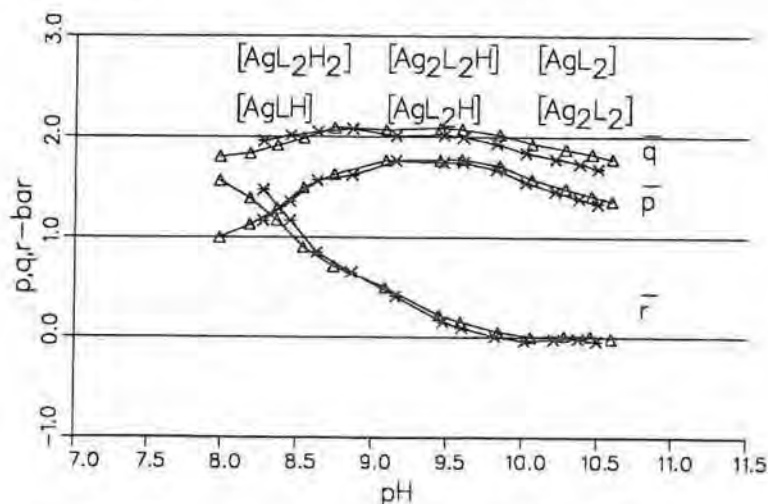
Een tweede waarneming uit figuur 7.7 zijn de opvallend grote afwijkingen die gevonden worden op de begin- en eindpunten van iedere titratiecurve. Dit is te herleiden naar het feit dat het bijzonder moeilijk is om daar accurate afgeleiden te berekenen²⁹.

Dat de gemiddelde stechiometrische coëfficiënten bijzonder gevoelig zijn voor kleine fouten werd vroeger reeds door Yperman¹⁷ en Avdeef¹² vastgesteld. Om enkel die gegevens te analyseren die het meest betrouwbaar leken, werden twee ruwe 'cut-off'-waarden gebruikt bij het berekenen van de gemiddelde stechiometrische coëfficiënten. [L]-waarden bekomen uit datapunten met een Sillén Sum kleiner dan $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ of waarbij de relatieve complexeringsfunctie $\eta (= \log (C_{Ag} / [Ag^+]))$ kleiner is dan 0.2 werden niet gebruikt om de stabiliteitsconstanten met STACAL3 te berekenen. In figuur 7.9 zijn de overblijvende $\bar{p}$ -waarden uitgezet i.f.v. pH na toepassing van deze cut-off-waarden.



Figuur 7.9: overblijvende experimentele $\bar{p}$ -waarden van de verschillende verdunningstitraties vs. pH na toepassing van de cut-off-waarden.

In figuur 7.10 zijn de experimentele $\bar{p}$ -, $\bar{q}$ - en $\bar{r}$ -curven vs. pH na gebruik van de cut-off-waarden voor twee verschillende totale concentraties aan metaal en ligand weergegeven om zo een idee te krijgen van de belangrijkste deeltjes die gevormd worden in oplossing. De mogelijke complexen zijn ook op de figuur gegeven overeenkomstig hun verschijningsgebied.



Figuur 7.10: gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ vs. pH.

(Δ) $C_{Ag} = 0.001426$ M, $C_L = 0.002857$ M

(*) $C_{Ag} = 0.001050$ M, $C_L = 0.002105$ M

Uit de figuur blijkt dat in het pH gebied 9.5 tot 10.5, $\bar{p} = 1.4 - 1.7$, $\bar{q} = 2.0 - 1.8$ en $\bar{r}$ schommelt rond 0. Dit wijst naar het polynucleaire complex Ag_2L_2 en het mononucleair deeltje AgL_2 die tegelijk aanwezig zijn. In de buurt van pH = 8.5 is $\bar{p} = 1.3$, $\bar{q} = 1.9$ en $\bar{r} = 1$ wat op de vorming van AgL_2H , Ag_2L_2H en $AgLH$ duidt en bij een nog lagere pH (<8.0) worden AgL_2H_2 en $AgLH$ verwacht. Polynucleaire complexvorming begint rond pH = 8.0. $\bar{r}$ wordt nooit lager dan 0 wat een indicatie is voor de afwezigheid van zilverhydroxy-ligand-complexen in deze verhouding.

Nochtans worden twee hydroxy-ligand-deeltjes aan de lijst van mogelijke deeltjes toegevoegd, gezien sommige onderzoekers³⁰⁻³¹ via pH-metrische experimenten gemengde ligand-hydroxy-complexen ($AgLOH$) gevonden hebben voor het systeem $Ag(I)$ -EN.

De modellen bestaande uit alle combinaties van de volgende 11 complexen werden met STACAL3 onderzocht: $AgLH$, AgL_2H_2 , AgL_2 , AgL , AgL_2H , Ag_2L_2 , Ag_2L , Ag_2L_3 , Ag_2L_2H , $AgL(OH)$ en $AgL_2(OH)$. Het theoretisch aantal mogelijke modellen loopt zo op tot 2047 ($= 2^{11} - 1$). Het testen van al deze modellen met STACAL3 duurde slechts 3 uur

op de CDC-mainframe. Met SUPERQUAD zou dit dagen hebben geduurd. Geen enkel succesvol model bevat een ligand-hydroxy-complex, wat de $\bar{r} \geq 0$ bevestigt.

De vormingsconstanten, standaardafwijkingen en G.O.F.-waarden van de 4 beste modellen zijn weergegeven in tabel 7.1. Alhoewel modellen 2, 3 en 4 meer deeltjes bevatten, toont tabel 7.1 aan dat er geen beter minimum gevonden wordt. Het significante verschil in χ^2_{red} tussen model 1 en de andere modellen maakt de keuze van het beste model eenvoudig. De beste beschrijving van de complexering kan toegeschreven worden aan model 1 in deze $C_{\text{Ag}} / C_{\text{L}}$ -verhouding en dit concentratiegebied.

deeltje	model 1	%	model 2	%	model 3	%	model 4	%
AgLH	12.68(7)	25					12.62(9)	22
AgL ₂ H ₂	25.48(7)	16	25.77(3)	28	25.73(2)	29	25.50(7)	17
AgL ₂	7.30(3)	27	7.32(3)	29	7.33(3)	29	7.33(3)	29
AgL ₂ H	16.83(7)	8	16.83(9)	20	16.89(7)	9	16.91(7)	10
Ag ₂ L ₂	12.05(1)	79	11.94(4)	64	11.94(1)	64	11.95(4)	65
Ag ₂ L ₂ H			19.72(2)	7				
AgL			4.0(1)	8	4.0(1)	22	4.0(1)	20
Ag ₂ L					6.548	4		
χ^2_{red}	6.79×10^{-9}		7.30×10^{-9}		7.45×10^{-9}		7.49×10^{-9}	
R _{mul}	0.991		0.990		0.990		0.992	
R _{fac}	0.0856		0.0887		0.0896		0.0898	

Tabel 7.1: een overzicht van de vier beste modellen gevonden met STACAL3. De stabiliteitsconstanten zijn getabeleerd voor ieder model met de standaardafwijkingen op het laatste cijfer tussen haakjes, gevolgd door de maximale % aanwezigheid van het deeltje over het hele titratiegebied.

Dezelfde gegevens worden ook met SUPERQUAD geanalyseerd. De pH- en pAg-gegevens kunnen hier op twee verschillende wijzen behandeld worden:

- als een verzameling van constant-volume-titraties (CVT) gebruikmakend van de coulometrische optie in SUPERQUAD.
- als een verzameling van verdunningstitraties bij een constante-proton-massabalans (CPM).

Bovendien heeft men de keuze om de gegevens te wegen. Omdat gewichten berekend worden uit afgeleiden van de titratiecurven naar de onafhankelijke variabele die men kiest, zullen de gewichten voor dezelfde titratiepunten verschillen. De onafhankelijke variabele hangt af van de wijze waarop de gegevens geanalyseerd worden: bij CVT is σ_y

afhankelijk van de buret die KOH toevoegt en bij CPM is σ_v afhankelijk van de buret die KNO₃ toevoegt.

De resultaten van de beste modellen, de modellen met de laagste S-waarden zijn weergegeven in tabel 7.2. Enkele aspecten trekken vrijwel onmiddellijk onze aandacht.

Gewichten toekennen volgens de verdunningstitratie van CPM of eenheidsgewichten gebruiken levert bijna identieke vormingsconstanten en standaardafwijkingen op. Dit is enigszins te verwachten, want uit figuur 7.3 en 7.4 blijkt dat pH en pAg-waarden maximaal 0.5 log-eenheden tijdens de verdunning veranderen zodat alle punten bijna gelijke gewichten toegewezen krijgen. Dit is niet het geval wanneer de gegevens geanalyseerd worden bij CVT. De hoge S-waarden, die bekomen worden wanneer de gegevens op deze wijze geanalyseerd worden, doen het voorkomen van systematische fouten in de gegevens vermoeden. Dit is niet zo verrassend, gezien het grote aantal manipulaties nodig om de verdunningstechniek uit te voeren.

Bovendien mag men niet uit het oog verliezen dat SUPERQUAD oorspronkelijk niet ontwikkeld is om dergelijke gegevens te analyseren. Welke manier van analyse men bij SUPERQUAD ook kiest, minstens één aspect gaat automatisch verloren. Indien de gegevens geanalyseerd worden volgens CPM wordt het bestaan van buffergebieden niet in rekening gebracht, en bij CVT wordt er geen rekening gehouden met de verdunningsaspecten. Beide aspecten worden wel impliciet in rekening gebracht, wanneer de pL-waarden door ANAL_DILUT met vergelijkingen 7.5 en 7.6 berekend worden.

De vier verschillende berekeningsmethoden van SUPERQUAD leveren bijna hetzelfde model en dezelfde vormingsconstanten op. In vergelijking met de resultaten van STACAL3 waar de beperkte pH en pAg-gegevens gebruikt zijn (met cut-off-waarden) wordt AgLH door SUPERQUAD uit het model verwijderd door een te grote standaardafwijking op de constante. Dit is te begrijpen omdat het pH- en pAg-gebied waar dit deeltje dominant is bijna volledig verwijderd wordt door de cut-off-waarden.

Het is misschien interessant te vermelden dat SUPERQUAD (met of zonder cut-off-waarden) Ag₂L₂H verkiest boven het andere deeltje AgL₂H, terwijl STACAL3 dit laatste verkiest.

De beste modellen voor de complexering van Ag(I)-MEN uit de verdunningsmethode en de verhoudingsmethode zijn goed vergelijkbaar, niettegenstaande de verdunningsmethode over een groot concentratiegebied is uitgevoerd, maar voor slechts één C_{Ag}/C_L -verhouding experimenteel verkend werd, terwijl de verhoudingsmethode een vrij beperkt concentratiegebied omvat maar verschillende verhoudingen.

• **constante protonmassabalans (gewogen optie):**

$\sigma_v = 0.01 \text{ mL}$, $\sigma_{pAg} = 0.004$, $\sigma_{pH} = 0.004$

beperkte pH en pAg-gegevens

deeltje	log β_{pqr}	St.Dev.	%
AgL ₂ H ₂	25.75	0.02	29
AgL ₂	7.52	0.01	38
Ag ₂ L ₂ H	20.12	0.04	16
Ag ₂ L ₂	12.03	<0.01	78
S= 5.81			

alle pH en pAg-gegevens

deeltje	log β_{pqr}	St.Dev.	%
AgLH	11.8	0.1	3
AgL ₂ H ₂	25.80	0.02	32
AgL ₂	7.53	<0.01	38
Ag ₂ L ₂ H	19.77	0.07	8
Ag ₂ L ₂	12.04	<0.01	80
S= 6.14			

• **constant volume (gewogen optie):**

$\sigma_v = 0.002 \text{ mL}$, $\sigma_{pAg} = 0.004$, $\sigma_{pH} = 0.004$

beperkte pH en pAg-gegevens

deeltje	log β_{pqr}	St.Dev.	%
AgL ₂ H ₂	25.77	0.02	30
AgL ₂	7.53	<0.01	38
Ag ₂ L ₂ H	20.05	0.04	14
Ag ₂ L ₂	12.03	<0.01	79
S= 4.91			

alle pH en pAg-gegevens

deeltje	log β_{pqr}	St.Dev.	%
AgLH	11.97	0.06	5
AgL ₂ H ₂	25.75	0.02	30
AgL ₂	7.54	<0.01	38
Ag ₂ L ₂ H	19.70	0.07	7
Ag ₂ L ₂	12.04	<0.01	80
S= 4.86			

• **constante protonmassabalans = constant volume (eenheidsgewichten)**

beperkte pH en pAg-gegevens

deeltje	log β_{pqr}	St.Dev.	%
AgL ₂ H ₂	25.75	0.02	29
AgL ₂	7.52	0.01	38
Ag ₂ L ₂ H	20.11	0.04	16
Ag ₂ L ₂	12.03	<0.01	79
S= 1.38			

alle pH en pAg-gegevens

deeltje	log β_{pqr}	St.Dev.	%
AgLH	11.8	0.1	3
AgL ₂ H ₂	25.80	0.02	32
AgL ₂	7.53	<0.01	38
Ag ₂ L ₂ H	19.77	0.07	8
Ag ₂ L ₂	12.04	<0.01	80
S= 1.45			

Tabel 7.2: de beste modellen afkomstig van gegevens uit de verdunningsmethode bekomen met de mogelijke analysetechnieken van SUPERQUAD.

$\text{Ag}_2\text{L}_2\text{H}$ werd niet gevonden in de verdunningsmethode gebruikmakend van STACAL3. Dit is te begrijpen daar het procentueel voorkomen van dit deeltje in een 1/2-verhouding vrij laag is.

7.7. Resultaten van de andere N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen

De pH en pAg-gegevens bekomen door toepassing van de verdunningsmethode op de andere N-methyl gesubstitueerde ethyleendiaminen zijn in de hierna volgende figuren 7.11 tot en met 7.20 weergegeven. Bij ieder ligand wordt eveneens een typische stochiometrische curve ($\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$), afgesneden volgens bovenvermelde cut-off-waarden, getoond. Tenslotte wordt het beste model, berekend met STACAL3, vergeleken met de waarden en de samenstelling gevonden, wanneer we de constanten, bekomen uit de verhoudingsmethode, gebruiken om de verdunningstitraties in identieke experimentele omstandigheden ($C_{\text{Ag}} / C_{\text{L}} = 1/2$, enz.) te simuleren.

Zoals reeds eerder vermeld werd is de kwaliteit van de experimentele gegevens niet overal gelijk zodat enige voorzichtigheid bij de interpretatie van de resultaten geboden is. Bij het vergelijken van de constanten tussen de twee technieken mag men niet uit het oog verliezen dat er bij de berekening van de constanten met STACAL3 eenheidsgewichten gebruikt werden, terwijl dit niet het geval was met SUPERQUAD. Bovendien kunnen sterke correlaties tussen de complexen eveneens een belangrijke rol spelen (hoofdstuk 5). Cumulatieve fouten die voorkomen bij de integratie- en differentiatie-procedures om $[\text{L}]$ te berekenen zullen ongetwijfeld eveneens een rol spelen. Een systematische foutenanalyse van de procedures toegepast op de gegevens van de verdunningsmethode kan extra informatie opleveren en dient in de toekomst uitgewerkt te worden. Field en McBryde³² hadden bij een kritische evaluatie en vergelijking van de H.O.S.K.-procedure met andere meer bekende technieken op eenvoudige gesimuleerde systemen (Cu^{2+} - EN) reeds vastgesteld dat grotere standaardafwijkingen en afwijkingen op de constanten werden waargenomen bij de H.O.S.K.-techniek als gevolg van de integratie-, differentiatie- en interpolatieprocedures. De gegevens moeten dus nog een factor nauwkeuriger zijn om identieke constanten te bekomen. Wat men wint aan zekerheid van het model, verliest men blijkbaar aan accuraatheid van de constanten.

Er zijn enkele tendensen in de hier gevonden resultaten waar te nemen:

Het komt verschillende keren voor (TETMEN, TRIMEN) dat STACAL3 $\text{Ag}(\text{LH})_2$ verkiesst boven AgLH . Dit laatste werd steeds door SUPERQUAD gevonden. De ruwe cut-off-waarden zijn hiervoor verantwoordelijk. Zoals eerder vermeld werd, worden de

meetpunten waar AgLH belangrijk is, door de cut-off-waarden verwijderd. Dit fenomeen beïnvloedt de andere constanten doordat deze de residuele datapunten van de constanten die onder deze cut-off waarden vallen, proberen op te nemen. Dit uit zich in feit dat dergelijke constanten van STACAL3 meestal een grotere waarde hebben dan die van de verhoudingsmethode.

Aan de systematische daling van het operationeel pAg-gebied bij stijgende methylsubstitutie is duidelijk te zien dat het bruikbare gebied voor het berekenen van accurate stechiometrische coëfficiënten bijzonder klein wordt bv.: 1 tot 1.5 pH-eenheid voor TRIMEN en TETMEN. Bovendien worden naar analogie met de verhoudingsmethode de experimentele punten waarbij $[Ag^+][OH^-] > 10^{-7.3}$ niet betrokken in de berekeningen.

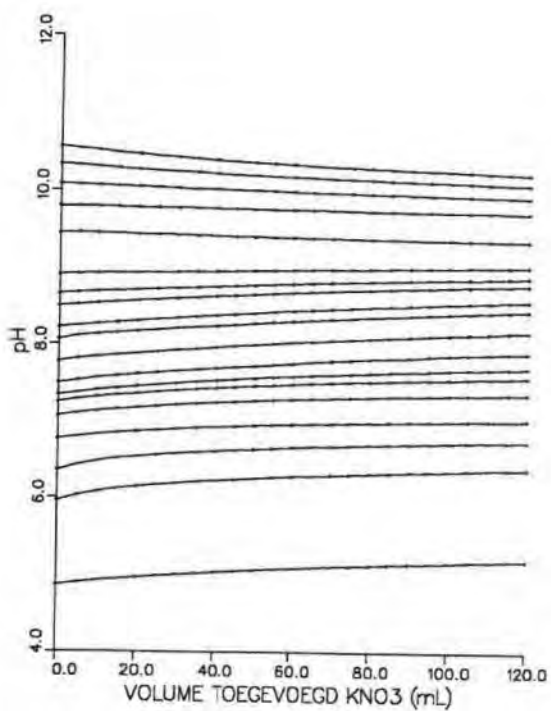
Het is belangrijk hier opnieuw te vermelden dat de verdunningsmethode systematisch werd verbeterd in functie van de tijd. De resultaten met Ag(I) en MEN tonen aan dat de omstandigheden van uitvoeren van de verdunningsmethode met behulp van de automatische opstelling duidelijk onder controle waren en dat de experimenten in de meest ideale omstandigheden werden uitgevoerd. Dit resulteerde in betrouwbare stabiliteitsconstanten daar de bekomen resultaten volledig vergelijkbaar waren met de verhoudingsmethode. Anderzijds tonen de experimentele resultaten van Ag(I)-EN (fig. 7.11- 7.12) en Ag(I)-MEN aan dat de techniek zich ideaal voor deze systemen leent gezien een vrij groot pAg-gebied kan bestreken worden, waardoor de gevormde complexen goed gedefinieerd zijn. Door het feit dat het systeem Ag(I)-EN het eerste experimenteel bestudeerde systeem was, zijn de resultaten echter minder betrouwbaar. Uitgevoerd op eenzelfde wijze als Ag(I)-MEN zouden de resultaten de verhoudingsmethode bevestigd hebben.

De experimenten met Ag(I)-SDIMEN en Ag(I)-ADIMEN tonen reeds een veel kleiner operationeel pAg-gebied aan, wat uiteraard tot minder complexvorming leidt en dus tot minder goed bepaalde stabiliteitsconstanten. Het kiezen van een andere C_{Ag}/C_L -verhouding lijkt dan voor de hand maar is echter geen garantie voor het bekomen van beter gedefinieerde complexen. Concentratieverhoging is andere mogelijkheid, maar dan kunnen neerslag-fenomenen een belangrijke rol spelen.

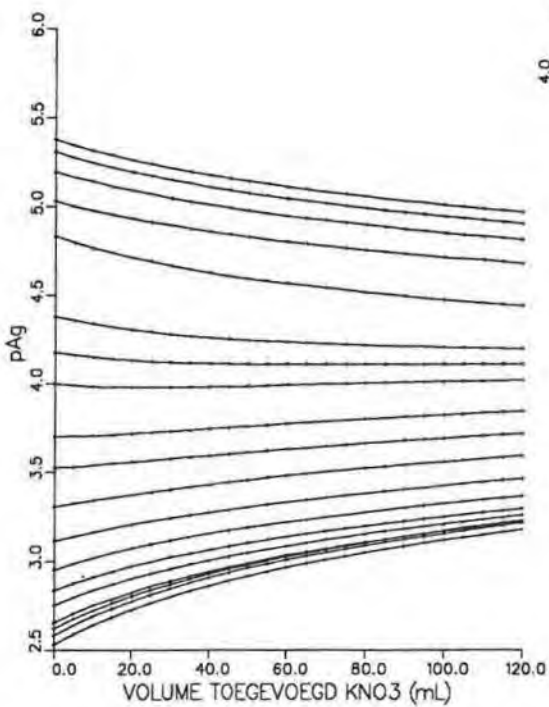
De systemen Ag(I)-TRIMEN (fig. 7.17-7.18) en Ag(I)-TETMEN (fig. 7.19-7.20) bestrijken een zeer beperkte pAg-gebied zodanig dat de complexvorming weinig uitgesproken is en onherroepelijk leidt tot slecht gedefinieerde stabiliteitsconstanten. Dergelijke systemen zijn dan ook minder geschikt om met de verdunningsmethode bestudeerd te worden. Niettegenstaande dit, zijn de gevormde complexen met hun overeenkomstige stabiliteitsconstanten een goede modelindicatie.

EN

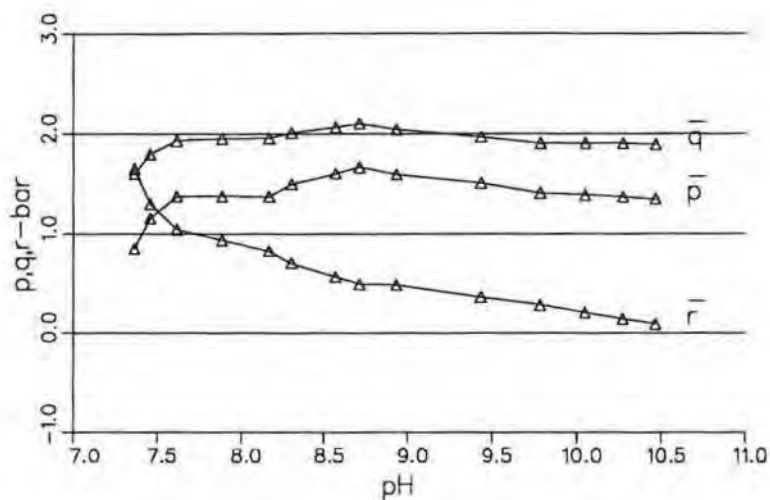
a. pH-gegevens



b. pAg-gegevens



Figuur 7.11 a en b: pH en pAg-gegevens van EN - Ag(I): $m = 0.1032$ mmol, $l = 0.1994$ mmol en h varieert van 0.3988 tot - 0.0017 mmol.



Figuur 7.12: gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ vs. pH.

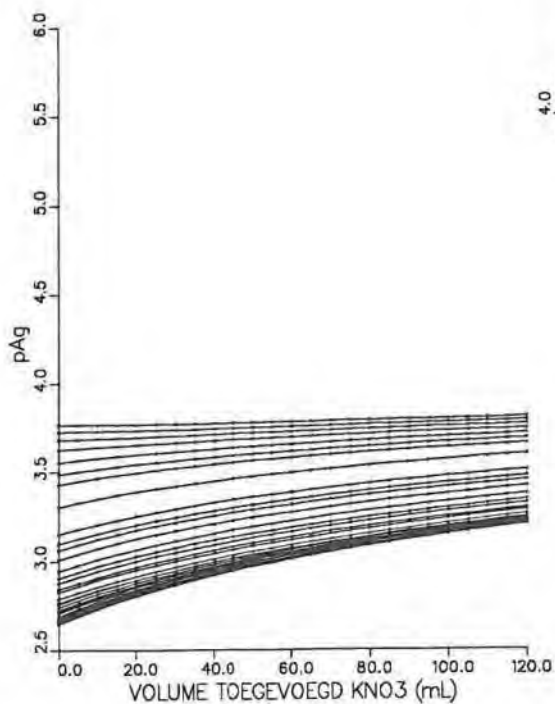
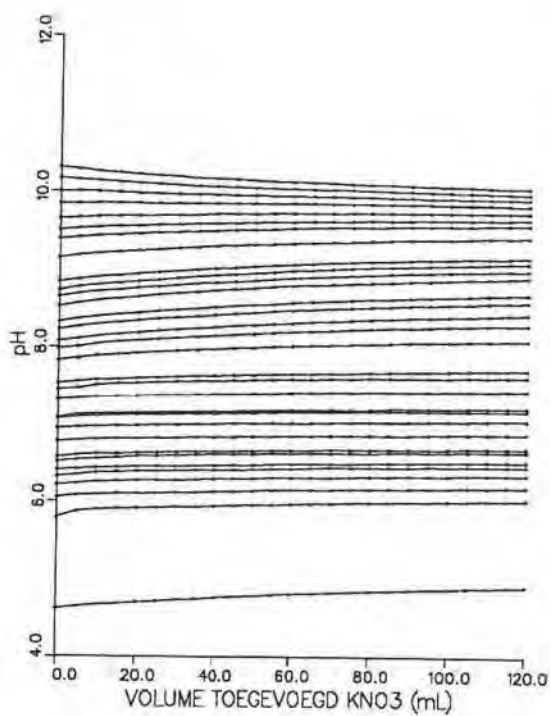
(Δ) $C_{Ag} = 0.001876 \text{ M}$; $C_L = 0.003626 \text{ M}$

Verdunningsmethode:			Verhoudingsmethode: $C_{Ag} / C_L = 1/2$	
STACAL 3			SUPERQUAD	max %
AgLH	12.8(1)	22	12.63(*)	21
Ag(LH) ₂	25.83(7)	18	25.39(*)	13
AgL ₂	8.15(5)	27	7.67(*)	18
AgL ₂ H	18.18(3)	27	16.59(5)	< 3
Ag ₂ L ₂	13.69(6)	78	13.41(*)	93
Ag ₂ L ₂ H			20.20(*)	5
χ^2_{red}	2.2×10^{-8}		* = < 0.01 log-eenheden	
R _{mul}	0.983			
R _{fac}	0.120			

Tabel 7.3: vergelijking van de resultaten van de twee technieken.

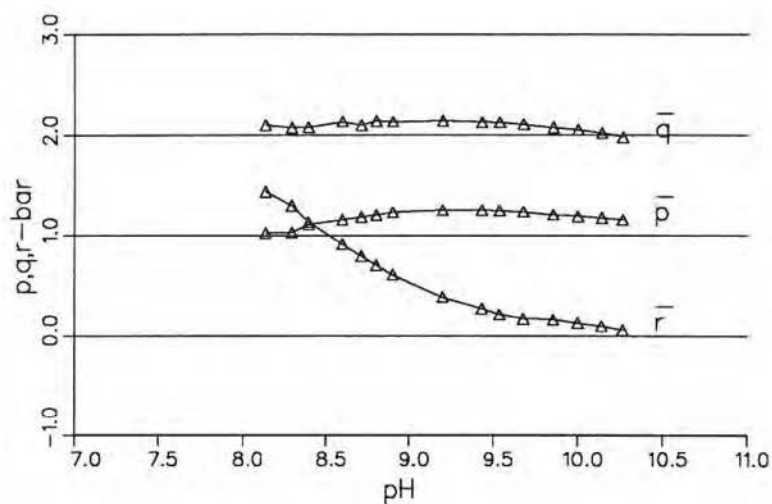
ADIMEN

a. pH-gegevens



b. pAg-gegevens

Figuur 7.13 a en b: pH en pAg-gegevens van ADIMEN - Ag(I): $m = 0.1004 \text{ mmol}$, $l = 0.1999 \text{ mmol}$ en h varieert van 0.3998 tot -0.0002 mmol .



Figuur 7.14: gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ vs. pH .

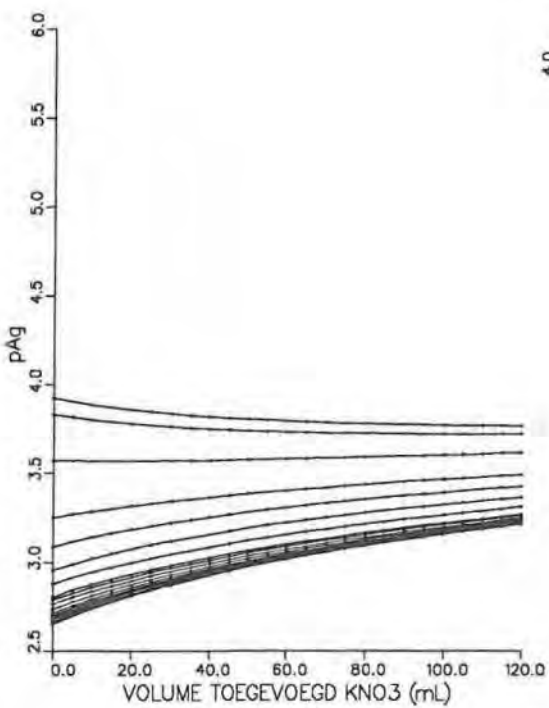
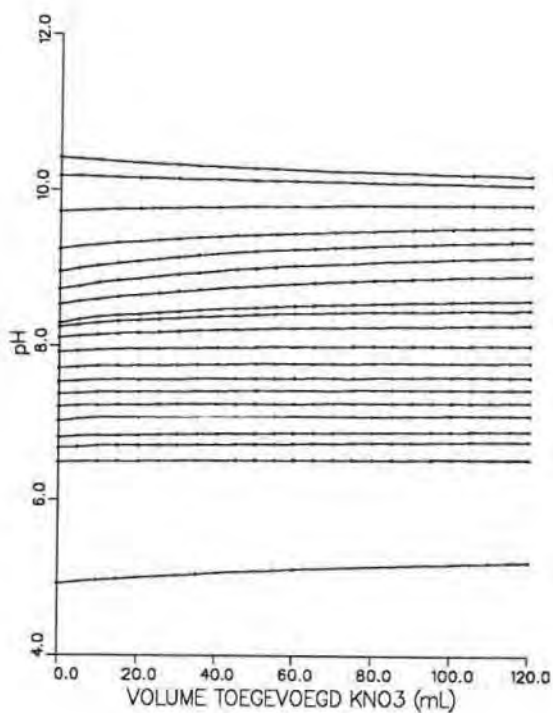
(Δ) $C_{Ag} = 0.001825\text{ M}$; $C_L = 0.003634\text{ M}$

Verdunningsmethode:			Verhoudingsmethode: $C_{Ag} / C_L = 1/2$	
STACAL 3			SUPERQUAD	max %
AgL	3.1(3)	11	3.47(2)	25
AgLH			11.78(*)	16
Ag(LH) ₂	24.41(5)	18	23.57(2)	4
AgL ₂	7.21(4)	53	7.15(*)	55
AgL ₂ H	16.38(3)	28	15.92(1)	15
Ag ₂ L ₂	10.15(2)	18	9.74(3)	10
Ag ₂ L ₃	13.2(1)	16	13.09(3)	12
χ^2_{red}	6.30 x 10 ⁻⁹		* = < 0.01 log-eenheden	
R _{mul}	0.992			
R _{fac}	0.085			

Tabel 7.4: vergelijking van de resultaten van de twee technieken.

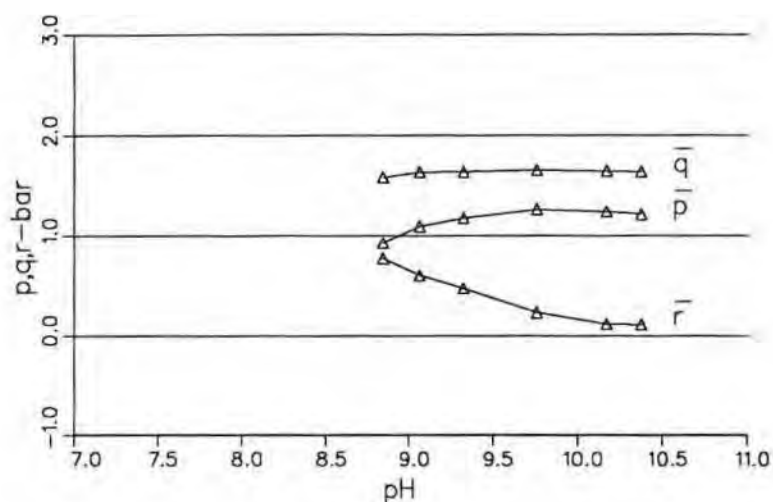
SDIMEN

a. pH-gegevens



b. pAg-gegevens

Figuur 7.15 a en b: pH en pAg-gegevens van SDIMEN - Ag(I): $m = 0.1004$ mmol, $l = 0.2002$ mmol en h varieert van 0.4004 tot 0.0203 mmol



Figuur 7.16: gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ vs. pH.

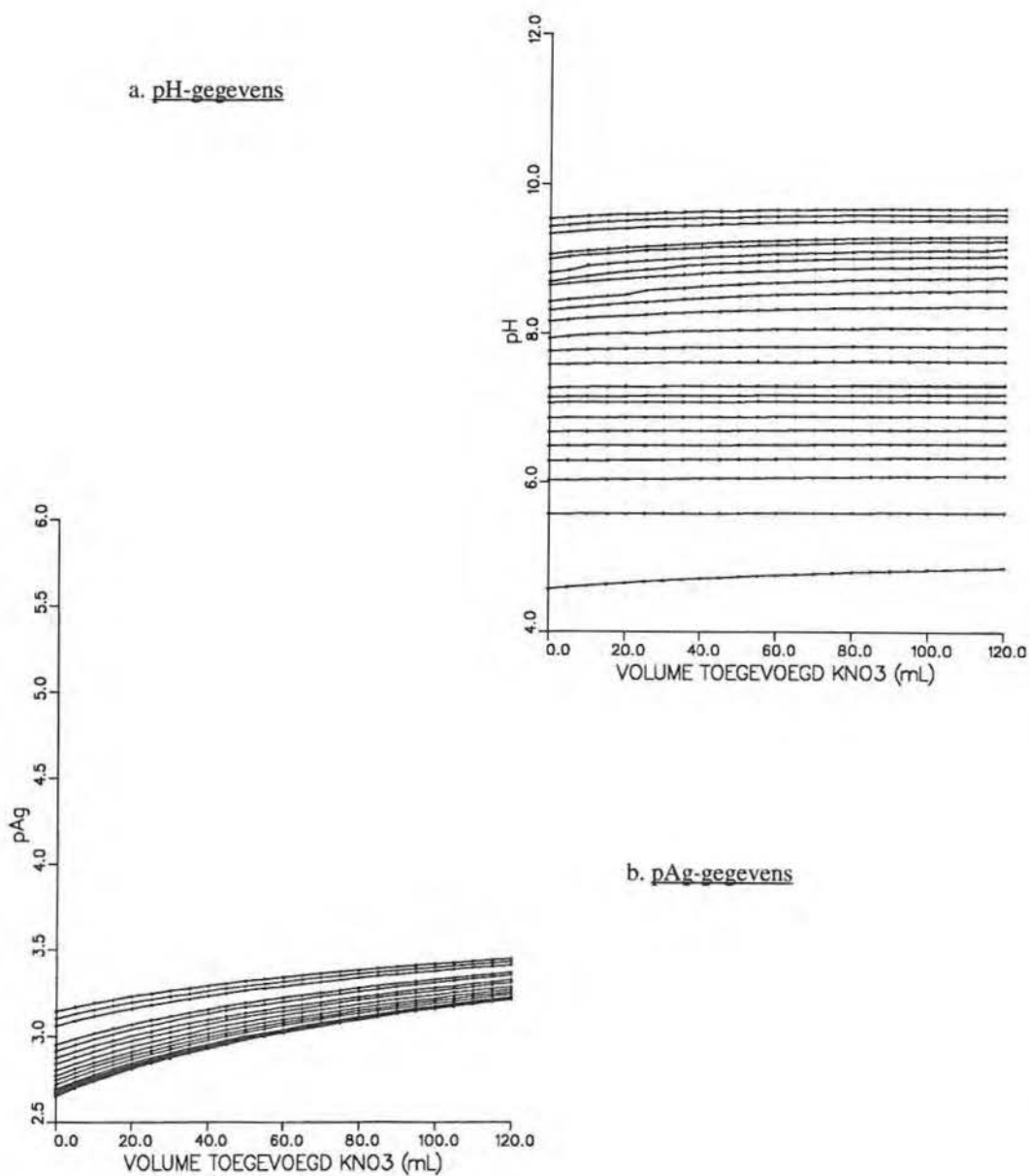
(Δ) $C_{Ag} = 0.001673\text{ M}$; $C_L = 0.003336\text{ M}$

Verdunningsmethode:			Verhoudingsmethode: $C_{Ag} / C_L = 1/2$	
STACAL 3			SUPERQUAD	max %
AgL	3.4(1)	21	3.49(3)	28
AgLH			12.09(*)	11
Ag(LH) ₂	25.24(5)	15		
AgL ₂	6.80(3)	27	6.53(*)	21
AgL ₂ H	16.67(4)	19	15.69(7)	3
Ag ₂ L ₂	10.62(5)	46	10.52(1)	55
χ^2_{red}	4.21 x 10 ⁻⁹		* = < 0.01 log-eenheden	
R _{mul}	0.993			
R _{fac}	0.073			

Tabel 7.5: vergelijking van de resultaten van de twee technieken.

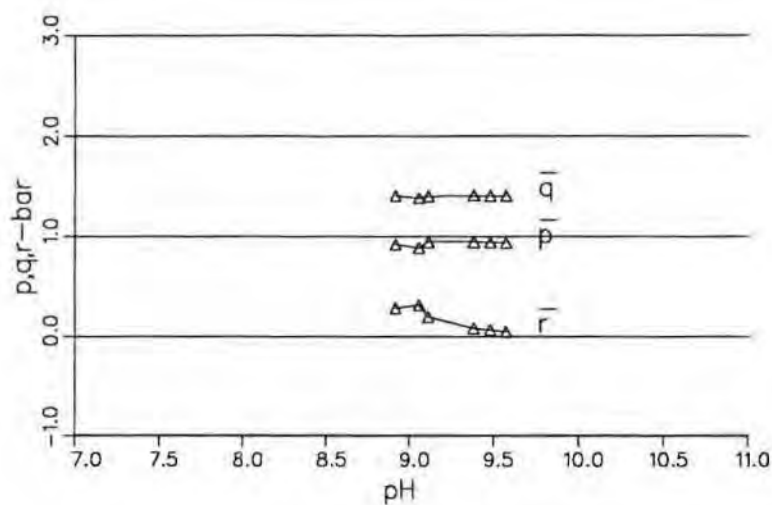
TRIMEN

a. pH-gegevens



b. pAg-gegevens

Figuur 7.17 a en b: pH en pAg-gegevens van TRIMEN - Ag(I): $m = 0.1001$ mmol, $l = 0.2001$ mmol en h varieert van 0.4002 tot 0.0666 mmol.



Figuur 7.18: gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ vs. pH.

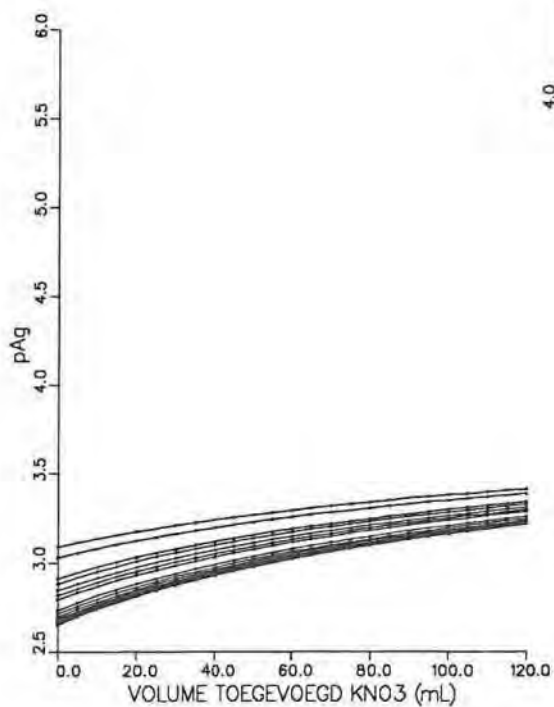
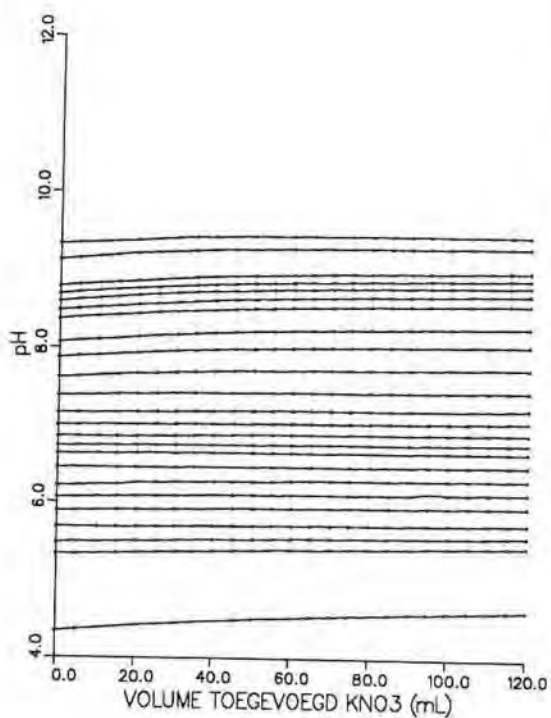
(Δ) $C_{Ag} = 0.001668 \text{ M}$; $C_L = 0.003232 \text{ M}$

Verdunningsmethode:			Verhoudingsmethode: $C_{Ag} / C_L = 1/2$	
STACAL 3		max %	SUPERQUAD	max %
AgL	3.24(2)	34	3.22(*)	39
AgLH			11.07(*)	<3
Ag(LH) ₂	23.7(2)	4		
AgL ₂	6.39(3)	29	6.14(*)	24
AgL ₂ H	15.0(3)	6		
Ag ₂ L ₂			8.29(5)	4
χ^2_{red}	3.08 x 10 ⁻⁹		* = < 0.01 log-eenheden	
R _{mul}	0.992			
R _{fac}	0.088			

Tabel 7.6: vergelijking van de resultaten van de twee technieken.

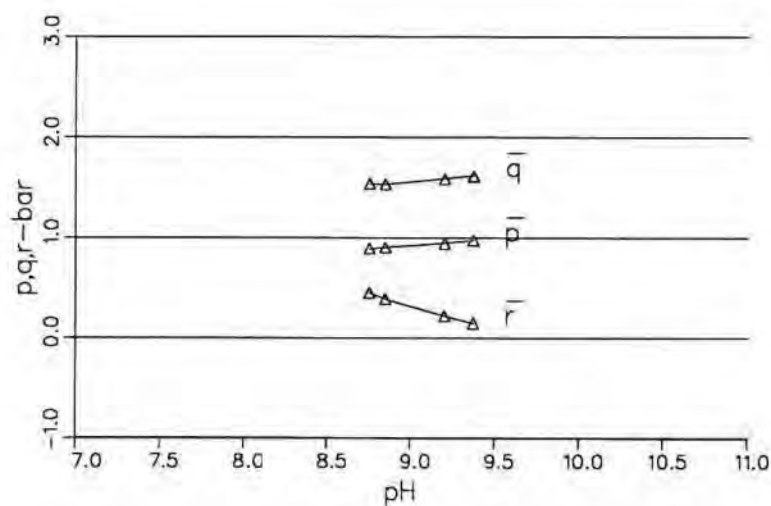
TETMEN

a. pH-gegevens



b. pAg-gegevens

Figuur 7.19 a en b: pH en pAg-gegevens van TETMEN - Ag(I): $m = 0.1061$ mmol, $l = 0.2008$ mmol en h varieert van 0.4016 tot 0.0616 mmol



Figuur 7.20: gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ vs. pH.

(Δ) $C_{Ag} = 0.001668 \text{ M}$; $C_L = 0.003335 \text{ M}$

Verdunningsmethode:			Verhoudingsmethode: $C_{Ag} / C_L = 1/2$	
STACAL 3			SUPERQUAD	max %
AgL	2.75(7)	20	2.97(*)	44
AgLH			10.25(1)	<3
Ag(LH) ₂	23.0(2)	7		
AgL ₂	6.03(4)	35	5.48(*)	18
AgL ₂ H	14.7(1)	11		
χ^2_{red}	5.40 x 10 ⁻⁹		* = < 0.01 log-eenheden	
R _{mul}	0.992			
R _{fac}	0.110			

Tabel 7.7: vergelijking van de resultaten van de twee technieken.

7.8 Besluit

De resultaten bekomen met de verschillende methoden komen niet perfect overeen, alhoewel de belangrijkste deeltjes toch vrij goede overeenkomsten vertonen. De verdunningstechniek lijkt desondanks veelbelovend, al was het maar dat men op een zeer objectieve manier de gegevens snel en efficiënt kan benaderen. De gemiddelde stechiometrische coëfficiënten zijn zeer nuttig en vormen een solide basis voor het bouwen van accurate modellen. Het techniek blijft echter nog in een zeer experimenteel stadium door de vele manipulaties zodat we, voorlopig toch, de constanten bepaald met de verhoudingsmethode als de meest accurate beschouwen.

7.9 Referenties

1. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Anal.Chim.Acta*, **282**, 471, (1993)
2. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Inorg.Chim.Acta*, submitted
3. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, poster nr. 437,
29 th International Conference on Coordination Chemistry, Lausanne, Zwitserland, juli, (1992)
4. R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, Eerste Vlaamse Jongerencongres van de
Chemie, Voordracht: *Automatische potentiometrische bepaling van vrije ligandconcentraties
tijdens complexeringstitraties*, Leuven, mei, (1992)
5. R. Guevremont, D.L. Rabenstein, *Can.J.Chem.*, **57**, 466, (1979)
6. B. Hedström, *Acta Chem.Scand.*, **9**, 613, (1955)
7. R. Österberg, *Acta Chem.Scand.*, **14**, 471, (1960)
8. B. Sarkar, T.P.A. Kruck, *Can.J.Chem.*, **51**, 3541, (1973)
9. W.A.E. McBryde, *Can.J.Chem.*, **51**, 3572, (1973)
10. A. Avdeef, K.N. Raymond, *Inorg.Chem.*, **18**, 1605, (1979)
11. A. Avdeef, *Inorg.Chem.*, **19**, 3081, (1980)
12. A. Avdeef in D.J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation
Constants*, Hoofdstuk 9, Plenum Press, New York, (1985)
13. L.C. Van Poucke, *Inorg.Nucl.Chem.Lettr.*, **8**, 801, (1972)
14. L.C. Van Poucke, J. Yperman, J.P. François, *Inorg.Chem.*, **19**, 3078, (1980)
15. J. Yperman, J. Mullens, J.P. François, L.C. Van Poucke, *Inorg.Chem.*, **22**, 1361, (1983)
16. J. Yperman, J. Mullens, J.P. François, L.C. Van Poucke, *Talanta*, **31**, 735, (1984)
17. J. Yperman, *Potentiometrisch en Calorimetrisch onderzoek van het zuur-base gedrag en van de
complexvorming met Ag(I) van een aantal N- methylgesubstitueerde-diethyleentriaminen*,
doctoraatsthesis, U.I.A., (1981)
18. L.G. Sillén, *Acta Chem.Scand.*, **15**, 1981, (1961)
19. J. Yperman, R. Carleer, G. Reggers, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *J.A.O.A.C.Inter.*, in press
20. J. Yperman, A. De Backer, A.Vos, D. Franco, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Anal.Chim.Acta*,
273, 511, (1993)
21. B.B. Majchrowicz, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Anal.Chem.*, **63**, 760, (1991)
22. E. Schreurs, R. Greunlix, eindwerk Industrieel Ingenieur, IHRH, (1990)
23. P.A. Gorry, *Anal.Chem.*, **62**, 570, (1990)
24. A. Savitzky, M. Golay, *Anal.Chem.*, **36**, 1627, (1964)
25. P. Gans, A. Sabatini, *Inorg.Chim.Acta*, **79**, 219, (1983)
26. P. Gans, A. Sabatini, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1195, (1985)
27. P. Gans, *Data Fitting in the Chemical Sciences*, Hoofdstuk 10, Wiley, Chichester, (1992)
28. P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill,
New York, (1969)

29. A. Kahn, Anal.Chem., 60, 369, (1988)
30. H. Ohtaki, K. Cho, Bull.Chem.Soc.Jpn., 50, 2674, (1977)
31. H. Ohtaki, Y. Ito, J.Coord.Chem., 3, 131, (1973)
32. T.B. Field, W.A.E. McBryde, Can.J.Chem., 56, 1202, (1978)

8. SAMENVATTING

In dit werk werden het zuur-base-gedrag en de complexeringseigenschappen van 26 alifatisch gesubstitueerde mono- en diaminen met Ag(I) in 1 M KNO₃ bij 25°C potentiometrisch d.w.z. via pH en pAg-metingen, onderzocht.

In eerste instantie werden de constanten van de binaire systemen bepaald nl. de operationele pK_W, de protoneringsconstanten van de aminen en de zilverhydrolyse constanten.

Tijdens de studie van de protoneringsconstanten¹⁻² van de alifatisch gesubstitueerde monoaminen werd een alternatieve berekeningstechniek ontwikkeld die ons in staat stelt de zuurconstanten en massabalansen van licht verontreinigde monoprotische zuren te berekenen ondanks de sterke correlatie tussen de parameters. De gevonden pK_A-waarden voor de monoaminen volgen dezelfde sequenties als in waterig milieu zonder indifferent elektrolyt. Bij de studie van de zuurconstanten van de 14 N-methyl gesubstitueerde ethyleen- en propyleendiaminen⁴ bleek dat de $\Delta pK_A (= pK_{A2} - pK_{A1})$ functie is van het aantal gesubstitueerde methylgroepen en van de symmetrie van de substitutie. De zilverhydrolyseconstanten bepaald in 1 M KNO₃ komen goed overeen met deze gevonden in de literatuur wanneer rekening gehouden wordt met de overeenkomstige pK_W.

De complexering van Ag(I) met primaire, secundaire en tertiaire, methyl en ethyl gesubstitueerde monoaminen³ waren de eerste tertiaire systemen die werden bestudeerd. Naast de bepaling van de stabiliteitsconstanten van de verwachte mononucleaire complexen AgL en AgL₂, zijn er indicaties voor het bestaan van een AgL₂OH - deeltje, wanneer het ligand een primair monoamine is.

De complexering van de N-methyl gesubstitueerde ethyleen- en propyleendiaminen met Ag(I) werd bestudeerd gebruikmakend van de verhoudingsmethode⁶⁻⁷ waarbij de onderzochte metaal/ligand verhoudingen varieerden van 2/1 tot 1/8. De stabiliteitsconstanten werden bepaald met het niet-lineaire-regressie-programma SUPERQUAD. Het complexeringsgedrag van deze liganden kon verklaard worden door de vorming van de deeltjes : AgL, AgLH, Ag(LH)₂, AgL₂H, Ag₂L₂H, AgL₂ Ag₂L₂ en Ag₂L₃. Er werden geen gemengde ligand-hydroxy-complexen vastgesteld. Voor de meeste constanten bleken er opnieuw relaties te bestaan tussen de stabiliteit van het deeltje en het aantal methyl gesubstitueerde groepen en hun symmetrie. Er konden parallellen

maar ook verschillen gevonden worden tussen het complexeringsgedrag van de N - methyl gesubstitueerde propyleendiaminen en de ethyleendiamine-analogen.

De stabiliteitsconstante voor een gegeven deeltje en het aantal gevormde deeltjes dalen bij stijgende methylsubstitutie. De neiging om dimere of hogere polymere complexen te vormen daalt eveneens bij stijgende substitutie vermoedelijk als een gevolg van de stijgende sterische hindering.

Tenslotte werd de verdunningsmethode^{5,7-10}, een alternatieve complexerings-titratie-techniek reeds vroeger ontwikkeld en manueel uitgetest in dit labo, volledig geautomatiseerd. Er werd een geïntegreerd softwarepakket voor de uitvoering hiervan ontwikkeld. Met deze techniek is het mogelijk om via pAg en pH-metingen de overeenkomstige pL-waarden te berekenen zonder enige veronderstelling rond het complexeringsmodel te maken. Met de gekende pH, pAg en pL-waarden kan men de gemiddelde stechiometrische coëfficiënten $\bar{p}$, $\bar{q}$ en $\bar{r}$ van de mogelijke complexen bepalen. Het model en de overeenkomstige stabiliteitsconstanten worden via een eigen ontwikkeld lineaire-kleinste-kwadraten programma STACAL3 bepaald.

De techniek werd uitgetest op het complexeringsgedrag van de 6 N-methyl gesubstitueerde diaminen. De resultaten van N-methylethyleendiamine met Ag(I) werden uitvoerig besproken en vergeleken met andere berekeningstechnieken.

Publicaties :

1. *Potentiometric determination of the dissociation constants of weak acids in 1 mol.dm⁻³ KNO₃: pK_A 's of aliphatic acyclic monoamines*, R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke Fresenius J.Anal.Chem., **343**, 473-474, (1993)
2. *The determination of pK_A values of monoprotic weak acids contaminated with minor impurities* R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke Bull.Soc.Chim.Belg., **102**, 3-12, (1993)
3. *A potentiometric study on the complexation of aliphatic acyclic monoamines with Ag(I) in 1 M KNO₃*, R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke J.Coord.Chem., (1993), in press
4. *Potentiometric determination of protonation constants of N-methyl substituted ethylene and propylene diamines in 1 mol.dm⁻³ KNO₃* R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke Fresenius J.Anal.Chem., **347**, 145, (1993)

5. *Fully automated potentiometric determination of free ligand concentration during complexation titrations: the system Ag(I) with N-methylethylenediamine*
R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke
Anal.Chim.Acta, 282, 471-484, (1993)
6. *Ag(I) - N-methyl substituted 1,3 diaminopropane complexes in 1 mol.dm⁻³ KNO₃*
R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke
J.Coord.Chem., (1993), in press
7. *A potentiometric study on the complexation of Ag(I) with N-methyl substituted ethylenediamines in 1 mol.dm⁻³ KNO₃*
R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke
Submitted to Inorg.Chim.Acta

Posters en abstracts :

8. *Potentiometric study of the complexation of N-methyl substituted ethylene and propylene diamines with Ag⁺ in 1 N [NO₃⁻]*
29th International Conference on Coordination Chemistry, Lausanne, juli 1992, poster nr. 437
R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke
9. *Fully automated potentiometric determination of free ligand concentration when no suitable ligand sensors are available*
29th International Conference on Coordination Chemistry, Lausanne, juli 1992, poster nr. 438
R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke
10. *Automatische potentiometrische bepaling van vrije ligandconcentraties tijdens complexeringstitraties*
1^{ste} Vlaams Jongerencongres van de Chemie, Leuven, mei 1992
R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke

Appendix A: de werking van GRIDLS

Het multiparameter-fit deel van de programma's E0TIT en AG2S is gebaseerd op Bevingtons minimalisatiesubroutine GRIDLS¹. In GRIDLS wordt iedere parameter gevarieerd om zo een minimum in het 'grid' of χ^2 -hyperoppervlak te vinden.

Nemen we aan dat $y(x)$ een niet-lineaire functie is van een aantal parameters a_i en een juiste beschrijving is voor het gedrag van x_i . x_i wordt de onafhankelijk variabele genoemd en de gemeten $y(i)^{\text{exp}}$ heet dan de afhankelijke variabele. Er wordt aangenomen dat de fout op $x(i)$ relatief veel kleiner is dan op $y(i)$. Een maat voor de 'goodness-of-fit' van de functie $y(x_i)$ voor de experimentele puntenkoppels (x_i, y_i) is de χ^2 .

Deze wordt gedefinieerd door:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[y_i - y(x_i)]^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{A.1})$$

met σ_i de onzekerheid op het data punt y_i .

Een goede schatting voor σ_i kan benaderd worden door de errorpropagatie-formule¹ toe te passen. Indien $z = f(x, y)$ dan wordt σ_z benaderd door:

$$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 + \sigma_y^2 \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 + 2\sigma_{xy}^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (\text{A.2})$$

met σ_{xy}^2 = covariantie-term. Deze covariantie-term is gelijk aan 0 wanneer x en y niet gecorreleerd zijn.

Als voorbeeld nemen hier de fout op de potentiaalmeting van de Ag/Ag₂S-elektrode (§4.5.4) tijdens de 'zilver titraties' om het doodvolume te schatten. De te optimaliseren parameters zijn E_0 (Ag/Ag₂S) en V_d (doodvolume). De gekende variabelen zijn V_0 , V_i , C_{Ag}^α en C_{Ag}^β . De symbolen werden besproken in §4.5.4.

$$\sigma_{E_{\text{Ag/Ag}_2\text{S}}}^2 = \sigma_V^2 \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

met $\sigma_V = 0.002$ ml voor een 5 ml Schott T100 buret

$$\text{en} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right) = 59.16 \times 0.434 \left[\frac{V_0 (C_{Ag}^{\beta} - C_{Ag}^{\alpha})}{(C_{Ag}^{\alpha} V_0 + (V_i - v_d) C_{Ag}^{\beta}) (V_0 + V_i - v_d)} \right] \quad (\text{A.4})$$

Het is opvallend dat E_0 niet voorkomt in de vergelijking zodat men kan stellen dat de twee parameters waarschijnlijk niet gecorreleerd zullen zijn.

De procedure van de 'gridsearch' is als volgt:

- Er wordt een eerder gespecificeerde verandering Δa_j aan de startparameter a_j toegevoegd, waarbij het teken zo gekozen wordt dat de χ^2 vermindert.
- Dit proces blijft doorgaan tot χ^2 begint te stijgen.
- Er wordt verondersteld dat de verandering van χ^2 in de buurt van het minimum kan benaderd worden door een parabolische functie van de parameters a_j . De laatste 3 waarden van a_j worden gebruikt om het minimum van de parabool te vinden.

$$a_j(3) = a_j(2) + \Delta a_j = a_j(1) + 2\Delta a_j \quad (\text{A.5})$$

$$\chi^2(3) > \chi^2(2) \leq \chi^2(1) \quad (\text{A.6})$$

Het minimum van de parabool wordt gegeven door ^{1,2}:

$$a_j(\text{min}) = a_j(3) - \Delta a_j \left[\frac{\chi^2(3) - \chi^2(2)}{\chi^2(3) - 2\chi^2(2) + \chi^2(1)} + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{A.7})$$

- χ^2 wordt zo voor iedere parameter geminimaliseerd.
- Het proces wordt herhaald totdat de χ^2 van de laatste iteratie een verwaarloosbare hoeveelheid verandert.

Het gebruik van de procedure GRIDLS is te rechtvaardigen om drie redenen:

1. Er zijn goede startparameters van het systeem gekend zowel in het programma EOTIT als bij AG2S.
2. Indien de parameters niet of bijna niet gecorreleerd zijn, zal de iteratieprocedure snel een minimum vinden.
3. De standaardafwijkingen op de parameters bekomen uit GRIDLS blijken veel realistischer te zijn dan wanneer deze berekend worden uit variantie-covariantie-matrix van de parameters. Bijvoorbeeld de standaardafwijking op de E_0 van de glaselektrode bepaald met GRIDLS is ongeveer 0.1 en 0.2 mV. Er werden soms standaardafwijkingen

van 0.02 mV genoteerd wanneer deze berekend werden vanuit de variantie-covariantie-matrix van de parameters. Dit is 5 keer kleiner dan de resolutie van de potentiometer.

Referenties:

1. P.R. Bevington, *Data reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, (1969)
2. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, (1986)

Appendix B: invloed van de dampspanning op de pK_A -waarden van de alifatische monoaminen

De meeste alifatische monoaminen vertonen een hoge dampspanning in waterige oplossing zodat tijdens titratie van het overeenkomstige ammoniumzout met een sterke base een fractie van het ligand in de gasfase kan verdwijnen. De bedoeling van deze berekening is een schatting te maken van dit effect op de gemeten pK_A -waarde.

We gebruiken de Henry-vergelijking als het vertrekpunt voor deze berekening. Deze vergelijking beschrijft het evenwicht van een substantie in de gasfase en de vloeibare fase en wordt meestal uitgedrukt (in molfractie schaal) als:

$$P_L = K \cdot X_L \quad (B.1)$$

waarbij P_L de partiële dampspanning (in mm Hg), K de Henryconstante van de substantie in kwestie en X_L de molfractie is. De Henryvergelijking is gekend als een goede beschrijving voor verdunde oplossingen (< 0.1 M).

Er wordt een oplossing van een sterk zuur CHX en een ammoniumzout met concentratie C_{HA} en volume V_0 getitreerd met een sterke base C_B (V_i). Het totale volume (oplossing + gasfase) van de titratiecel is ongeveer 175 ml (V_{cel}).

Om de berekeningen niet onnodig ingewikkeld te maken worden de volgende vereenvoudigingen aangenomen:

- De partiële dampdruk afkomstig van de monoaminen boven de oplossing kan beschreven worden door de ideale gaswet:

$$P_L V_L = n_L R T \quad (B.2)$$

$$R = 0.08205 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T = 298.15 \text{ K}, V_L \text{ (liter)}, P_L \text{ (atm)}$$

$$\bullet \text{ Molfractie } X_L = \frac{n_L^{opl}}{n_{H_2O} + \sum n_{species}} \approx \frac{n_L^{opl}}{n_{H_2O}} \quad (B.3)$$

- De ionaire interacties in oplossing tussen het ligand en het indifferent elektrolyt KNO_3 zijn verwaarloosbaar. Er wordt verondersteld dat er geen reacties met de monoaminen in de gasfase plaatsvinden.

$$\text{Het totale aantal mol ligand} = n_{\text{gasfase}} + n_{\text{L}^{\text{opl}}} + n_{\text{LH}^{\text{opl}}} \quad (\text{B.4})$$

n_{gasfase} = het aantal mol amine in de gasfase boven de oplossing

$n_{\text{L}^{\text{opl}}}$ = het aantal mol vrij amine in oplossing

$n_{\text{LH}^{\text{opl}}}$ = het aantal mol geprotoneerd amine in oplossing

$$\text{zodat } C_{\text{HA}} V_0 = \frac{K V_{\text{gas}}}{R T n_{\text{H}_2\text{O}}} [L]_{\text{opl}} (V_0 + V_i) + [L]_{\text{opl}} (V_0 + V_i) (1 + \beta_{011} [\text{H}^+]) \quad (\text{B.5})$$

$$\text{Als } Z = \frac{K V_{\text{gas}}}{R T n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{B.6})$$

$$\text{met } V_{\text{gas}} = V_{\text{cel}} - V_0 - V_i \quad (\text{B.7})$$

$$\text{en } C'_{\text{HA}} = C_{\text{HA}} \frac{V_0}{(V_0 + V_i)} \quad (\text{B.8})$$

$$\text{kan (vgl. B.5) omgevormd worden tot } C'_{\text{HA}} = [L]_{\text{opl}} (Z + 1 + \beta_{011} [\text{H}^+]) \quad (\text{B.9})$$

$$\text{of } [L]_{\text{opl}} = C'_{\text{HA}} / (Z + 1 + \beta_{011} [\text{H}^+]) \quad (\text{B.10})$$

$$\text{Het protonmassabalans is gelijk aan: } C'_H = ([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}) + \beta_{011} [L]_{\text{opl}} [\text{H}^+] \quad (\text{B.11})$$

Substitutie van vergelijking (B.10) in vergelijking (B.11) levert een derde graadsvergelijking in $[\text{H}^+]$ op:

$$[\text{H}^+]^3 \beta_{011} + [\text{H}^+]^2 (1 + Z + \beta_{011} (C'_{\text{HA}} - C'_H)) - [\text{H}^+] (C'_H (1 + Z) + K_w \beta_{011}) - K_w (1 + Z) = 0 \quad (\text{B.12})$$

$[\text{H}^+]$ kan opgelost worden via een Newton-Raphson-iteratie. Als startwaarde wordt $[\text{H}^+]$ gekozen bij verwaarlozing van de gasfase.

Vervolgens wordt er terug gerekend via de $\bar{n}_H$ -functie: $\bar{n}_H = \frac{C_H - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_L}$ en

$\beta_{011} = \frac{\bar{n}_H}{(1 - \bar{n}_H) [\text{H}^+]}$ zodat dadelijk het pK_A -verschil per titratiepunt kan geëvalueerd

worden. Het programma DAMP werd geschreven om deze vergelijkingen op te lossen. De resultaten zijn verkort in tabel B.1 weergegeven.

ligand	$K(\text{mm Hg})^{-1/4}$	pK _A zonder gasfase	pK _A met gasfase	verschil
Ammoniak	750	9.440	9.439	0.001
Methylamine	430	10.880	10.879	0.001
Ethylamine	430	10.884	10.883	0.001
Dimethylamine	610	11.028	11.027	0.001
Diethylamine	890	11.232	11.231	0.001
Trimethylamine	3600	10.065	10.060	0.005
Triethylamine	5200	10.973	10.966	0.007

Tabel B.1: effect van de dampspanning op de pK_A-waarden.

Besluit

Alle titraties vertonen een systematisch lagere pK_A-waarden wanneer de gasfase in rekening gebracht wordt. Voor ammoniak, de alifatische mono- en digesubstitueerde monoaminen is het effect kleiner of van vergelijkbare grootte als de potentiometrische meetfout. Bij de trigesubstitueerde monoaminen echter begint het effect significant te worden. We vermoeden dan ook dat de pK_A-waarden van dergelijke moleculen slechts met een accuraatheid van ongeveer 0.01 log-eenheden bepaald kunnen worden als een rechtstreeks gevolg hiervan.

Correcties hiervoor doorvoeren voor de complexering van de trigesubstitueerde monoaminen met Ag(I) heeft geen zin, daar slechts een zeer kleine fractie van het ligand (metaal/ligand verhouding varieert van 1/50 tot 1/100) zal wegreageren als complex (zie hoofdstuk 6) en dus geen invloed op de dampfase boven de oplossing zal hebben.

Referenties:

1. D.H. Everett, W.F.K. Wynne-Jones, Proc.Roy.Soc., **177A**, 499, (1941)
2. W.A. Felsing, B.A. Philips, J.Am.Chem.Soc., **58**, 1973, (1936)
3. B.P. Dailey, W.A. Felsing, J.Am.Chem.Soc., **61**, 2080, (1939)
4. F.M. Jones, E.M. Arnett, Prog.Phys.Org.Chem., **11**, 263, (1974)

Appendix C: overzicht van de belangrijkste programma's

Alle programma's zijn geschreven of aangepast om in dubbel precisie in Fortran '77 op een CYBER CDC 930 te werken. De tekenprogramma's zijn ontwikkeld gebruikmakend van de grafische DISSPLA subroutine bibliotheek en werken op een Tektronix scherm - 4107 of emulator (VISTACOM voor IBM-compatibelen en VERSATERM voor MacIntosh-systemen). Alle programma's zijn verkrijgbaar op aanvraag.

Programma's ontwikkeld door andere onderzoeksgroepen:

• ACBA

Bron: G. Arena, E. Rizzarelli, S. Sammartano, C. Rigano, Talanta, 26, 1, (1979)

Doel: verfijning van de parameters van een potentiometrische zuur-base titratie.

Zie § 5.3.3 en § 6.1.1.1.2.

• SUPERQUAD

Bron: aangekocht bij P. Gans, Leeds University, U.K.

Voor beschrijving en toepassing zie § 5.3.3 en hoofdstuk 6.

Doel: bepaling van de stabiliteitsconstanten aan de hand van de minimalisatie van de 'error-square sum' van de gemeten elektrodepotentialen.

• SPE

Bron: een toegevoegde diskette bij het boek van A.E. Martell en R.J. Motekaitis,

Determination and Use of Stability Constants, VCH Publishers Inc., New York, (1988).

Doel: deeltjesdistributie bepalen voor een 2 fase-systeem (vast en oplossing) aan de hand van een gegeven reeks massabalansen, stabiliteitsconstanten en oplosbaarheidsprodukten.

Zie § 6.1.2.

• SPEPLOT

Bron: een toegevoegde diskette bij het boek van A.E. Martell en R.J. Motekaitis,

Determination and Use of Stability Constants, VCH Publishers Inc., New York, (1988).

Doel: de volgens SPE uitgerekende deeltjesdistributie grafisch visualiseren. Het programma werd vertaald van GW-Basic naar Fortran '77 en werd aangepast met de DISSPLA-subroutines. Zie § 6.1.2.

Eigen ontwikkelde programma's:

• EOTIT

Doel: een sterk zuur - sterke base titratie via een Gran-plot, een E_0 -analyse en een multiparameter-fit analyseren om de pK_W , de junctiepotentialen, carbonaatcontaminatie, de E_0 van het glaselektrodekoppel en de sterke base-concentratie te evalueren.

Toepassing: Zie § 4.5.2.2

• ANAL_KA

Doel: analyseert zwak monoprotisch zuur - sterke base titraties via de $\bar{n}_H$ -vergelijking, de Briggs & Stuehr-procedure en het ACBA-programma met de bedoeling de zuiverheid en de samenstelling te controleren.

Toepassing: zie § 6.1.1.1.2 en tabel 6.1 - 6.2.

• KA_CONT

Doel: genereert en visualiseert het minimumoppervlak van de zwak zuur - sterke base titratieparameters

Toepassing: zie § 6.1.1.1.2 en figuur 6.1.

• KA_PRIM

Doel: past vergelijking 6.4 - 6.7 toe om de meest realistische oplossingen voor het minimum-oppervlak te vinden.

Toepassing: zie § 6.1.1.1.2, tabel 6.3 a - b en figuur 6.2 - 6.3.

• DAMP

Doel: berekent de invloed van de dampspanning op de pK_A -waarden van de monoaminen.

Toepassing: zie appendix B.

• MONONUCL

Doel: berekent aan de hand van de $\bar{n}$ en de Irving-Rossotti-vergelijking de stabiliteitsconstanten voor $N = 1$ en $N = 2$. Indien de pAg -waarden ook gekend zijn, wordt de Leden-functie voor $N = 1$ en $N = 2$ eveneens uitgerekend.

Toepassing: zie § 5.2.1, § 6.2.1.2 en tabel 6.8.

- **SIMUL_RES**

Doel: berekent aan de hand van de massabalansen en stabiliteitsconstanten de theoretische waarden voor een gegeven titratiepunt en vergelijkt deze met de experimentele gegevens. De vrije concentraties worden berekend met de SUPERQUAD subroutines CCCS en CCFR. SIMUL_BETA, een afgeleide versie van SIMUL_RES, berekent en visualiseert een deeltjesdistributie voor een één-fase-systeem.

Toepassing: zie § 6.2.2.2 en figuren 6.12 - 6.25.

- **SIMUL_DILUT**

Doel: kan verdunningstitraties uit de verdunningsmethode simuleren.

Toepassing: zie § 7.5 en figuur 7.8 a.

- **ANAL_DILUT**

Doel: berekent aan de hand van pH en pAg-gegevens uit de verdunningsmethode de vrije ligandconcentraties via vergelijkingen 7.3 - 7.6. De gemiddelde stechiometrische coëfficiënten worden eveneens uitgerekend.

De afgeleiden worden berekend via het Golay-algoritme. De integralen via een trapezoidale techniek.

Toepassing: zie § 7.2 - 7.5.

- **STACAL3**

Doel: lineaire-regressie-programma voor de berekening van stabiliteitsconstanten van een ternair systeem aan de hand van de pK_W , de zuurconstanten van het ligand, de massabalansen en de vrije concentraties van de deelnemende deeltjes. Alle mogelijke combinaties voor een gegeven reeks van stechiometrische coëfficiënten worden uitgetest.

Toepassing: zie § 7.5.

