

Polarographische Untersuchung der Nickel- und der Zinkkomplexe der Adipinsäure

Von

J. K. Gupta und **C. M. Gupta**

Chemische Laboratorien der Universität von Rajasthan, Jaipur (Indien)

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1968)

Die Nickel- und Zinkkomplexe der Adipinsäure werden polarographisch untersucht. Es zeigt sich, daß Zink reversibel reduziert wird, wogegen Nickel eine irreversible Stufe ergibt. Die Stabilitätskonstanten des Zink—Adipinsäurekomplexes werden nach *DeFord* und *Hume* berechnet. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Zink- und die Nickelstufe wird untersucht. Zink und Nickel werden in Gegenwart vieler störender Kationen halbquantitativ bestimmt.

The said complexes have been studied by polarography. Zn is found to be reversibly reduced while Ni gives an irreversible wave. Stability constants of the Zn complex are calculated by *DeFord* and *Hume* method. Effect of pH on Zn and Ni wave are reported. Estimations of Zn or Ni are carried out separately or in presence of interfering cations.

Trotz des in jüngster Zeit großen Interesses für Koordinationschemie wurde bisher nur wenig über die Komplexe von Zink und Nickel mit Carbonsäuren gearbeitet.

*Bailer*¹ berichtete über die Komplexierung von Nickel mit Dithiobenzoesäure, *Giovannu d'Amore*² über die Milchsäurekomplexe mit Zink und Nickel. *Ulrey*³ untersuchte Ni⁺² in acetathaltigen Lösungen und *Osamu Takano*⁴ die

¹ *J. C. Bailer*, Chem. of coordin. Cpds., Reinhold, New York 1956, 56.

² *Giov. D'Amore* und *Paola Curro*, Atti Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Nat. 10 (3), 229 (1964).

³ *Harris E. Ulrey*, J. Electrochem. Soc. **113**, 479 (1964).

⁴ *Osamu Takano* und *Shoichi Arikawa*, Himeji Kogyo Daigaku Kenkyu Hoboku No. **17 A**, 43—48 (1964).

Komplexierung dieses Ions mit Bernsteinsäure. *Nigam*⁵⁻⁷ veröffentlichte Angaben über die Komplexierung des Ni^{+2} mit Thioäpfelsäure und Thio-salicylsäure, *Nageswara Rao*⁸ befaßte sich ausführlich mit der Komplexbildung von Zink mit Aminosäuren.

Weil es keine Angaben über das polarographische Verhalten von Zink in Gegenwart von Adipinsäure gab und solche Untersuchungen gut in den Rahmen unseres polarographischen Arbeitsprogrammes⁹⁻¹⁵ passen, haben wir — wahrscheinlich als erste Autoren — die Zink- und die Nickelkomplexe der Adipinsäure polarographisch untersucht.

In dieser Arbeit veröffentlichen wir die Werte der Komplexbildung von Adipinsäure mit Ni^{+2} und Zn^{+2} . Außerdem führen wir halbquantitative Bestimmungen dieser Ionen in Gegenwart verschiedener Kationen mit einer Genauigkeit von 1—2% durch.

Experimenteller Teil

Es werden p. a. Reagentien verwendet. Die Lösungen von Ni^{+2} und Zn^{+2} werden mit doppelt destill. Wasser bereitet. KNO_3 wird als Leitsalz zugesetzt. Zur Maximaunterdrückung werden 0,001% Gelatine zugesetzt. Als Komplexbildungsmittel wurde das Natriumsalz der Adipinsäure verwendet. Die Messungen wurden bei $28 \pm 1^\circ \text{C}$ in einer H-förmigen Zelle mit einer Agar-Agar Brücke, die mit KNO_3 gesättigt war, durchgeführt. Die Halbstufenpotentiale wurden gegen eine gesätt. Kalomelektrode (*GKE*) gemessen. Wir verwendeten einen nichtautomatischen Polarographen mit Scalamp Galvanometer. Zur Entlüftung der Lösungen verwendeten wir gereinigten Wasserstoff. Die Kapillare hatte folgende Eigenschaften:

$$m^{2/3} = 1,565, t^{1/6} = 1,231.$$

Der pH-Wert wurde mit *m/10*-NaOH und *m/10*-HCl eingestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reduktion von Zink in 0,1*m*-Adipinsäure erhält man eine einzelne scharfe Stufe. Um zu überprüfen, ob die Stufe diffusionskontrolliert ist, wurden mehrere Polarogramme bei verschiedenen Quecksilberdrucken aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse und der Wert des

⁵ *H. L. Nigam*, Indian J. Chem. **4**, 472 (1966).

⁶ *H. L. Nigam*, Indian J. Chem. **5**, 48, 120 (1967).

⁷ *H. L. Nigam*, Indian J. Chem. **3**, 443 (1965).

⁸ *G. Nageswara Rao*, J. Electroanal. Chem. **9**, 364 (1965).

⁹ *C. M. Gupta*, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 223 (1967).

¹⁰ *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, J. Indian Chem. Soc. **44**, 526 (1967).

¹¹ *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, Talanta **15**, 274 (1968).

¹² *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, J. Electroanal. Chem. (im Druck).

¹³ *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, Indian J. Chem. (im Druck).

¹⁴ *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, J. Electroanal. Chem. (im Druck).

¹⁵ *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, J. Indian Chem. Soc. (im Druck).

Temperaturkoeffizienten (1,3%) zeigen, daß die Reaktion tatsächlich diffusionskontrolliert ist.

Tabelle 1

Höhe in cm	Diffusionsstrom in Skalenteilen	i_a/\sqrt{h}
78,8	55,75	6,033
70,1	57,25	6,182
62,7	48,00	6,039

Um zu überprüfen, ob die Elektrodenreaktion reversibel ist, trugen wir $\log \frac{i}{i_a - i}$ gegen U auf und fanden einen linearen Anstieg von 32 mV; d. h., daß zwei Elektronen an der Elektrodenreaktion teilnehmen.

Wir nahmen mehrere Polarogramme für wechselnde Metallionkonzentrationen bei konstanter Konzentration von Adipinsäure auf. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

c_{Zn} (mMol/l)	i_a in Skalenteilen	i_a/c
1	39,0	39
0,8	31,0	38,7
0,6	23,5	39,1
0,4	15,5	38,7
0,2	7,5	39,0
0,08	3,0	37,5

Da bei pH-Werten von 4,1 und tiefer das Halbstufenpotential nur von der Metallkonzentration abhängt (Tab. 3), wird offensichtlich in diesen Bereichen kein Komplex gebildet. Bei pH-Werten über 4,1 tritt ein negatives Anwachsen des Halbstufenpotentials auf, was auf Komplexbildung schließen läßt. Bei pH-Werten über 6,38 wird schließlich $Zn(OH)_2$ gefällt; der Komplex ist also nur zwischen den pH-Werten 4,1 und 6,38 beständig.

Zink wird in 0,1m-Adipinsäure bei Spannung der Quecksilbertropfelektrode von $U = -1,000$ Volt gegen GKE reduziert. Erhöht man die Konzentration des Liganden, so verschieben sich durch die Bildung des Komplexes die Halbstufenpotentiale nach negativeren Werten. Die erhaltene Stufe ist reversibel. Der Anstieg der Kurve von $\log \frac{i}{i_a - i}$ gegen U ergab sich zu 32 mV, was zeigt, daß zwei Elektronen reduziert

Tabelle 3

pH	$-U_{1/2}$ gegen <i>GKE</i>	Anstieg mV
1,69	0,9975	33
4,1	0,9975	31
4,62	1,000	30
4,8	1,000	29
5,18	1,0125	31
5,26	1,0125	32
5,37	1,0087	31
5,7	1,01	30
6,38	1,0125	32

werden. Die verwendeten Lösungen enthielten im Liter 0,9 mMol Zn^{+2} und 0,0, 0,5, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 und 0,7 Natriumsalz der Adipinsäure; um die Ionenstärke (2,1) konstant zu halten, wurde KNO_3 zugesetzt. 0,001% Gelatine diente zur Maximaunterdrückung. Die Kurve Halbstufenpotential gegen $-\log C_x$ zeigte, daß sich mehr als nur ein Komplex bildeten. Daher war die Methode von *Lingane* nicht anwendbar. Wir verwendeten die Methode von *DeFord* und *Hume*, um die Stabilitätskonstanten der verschiedenen Komplexarten zu berechnen. Der Wert von $F_0(X)$ wurde aus den experimentellen Daten nach der Formel

$$F_0(X) = \text{antilog} \left[0,435 \frac{n F}{RT} \Delta U_{\frac{1}{2}} + \log \frac{I_s}{I_c} \right]$$

berechnet und die Gleichungen

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - \frac{\beta_0}{f_0}}{C_x f X}$$

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \frac{B_1}{f_1}}{C_x f X}$$

graphisch gelöst. R , T , n und F haben die übliche Bedeutung. $\Delta U_{1/2}$ bedeutet die Verschiebung des Halbstufenpotentials. I_s und I_c sind die Diffusionsstromkonstanten für das freie bzw. das komplexierte Metallion, β_1 , β_2 usw. bedeuten die Gesamtstabilitätskonstanten, f_0 , f_1 , f_2 , f_3 usw. die Aktivitäten des freien Metallions, der ersten, zweiten, dritten usw. Komplexart. Abb. 1 zeigt die verschiedenen $F_j(X)$ -Funktionen in Abhängigkeit von der Konzentration des Liganden. Die Stabilitätskonstanten ergeben sich zu 2,5, 8, 24. Es werden folgende Komplexe gebildet: $Zn(Adp.)^+$, $Zn(Adp.)_2$, $Zn(Adp.)_3^-$. Abb. 2 zeigt die proz. Verteilung der

einzelnen Komplexarten in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration.

Ni^{+2} gibt in einer 0,1*m*-Adipinlösung eine einzelne, scharfe Stufe bei $U = -0,99$ V. Tab. 4 zeigt die

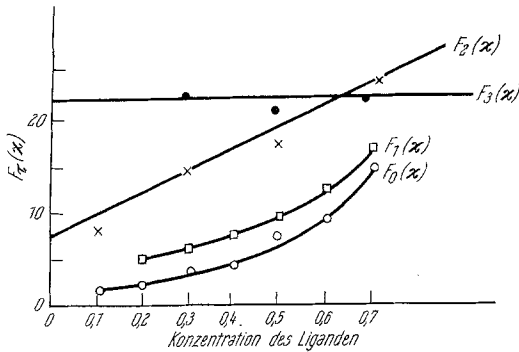


Abb. 1

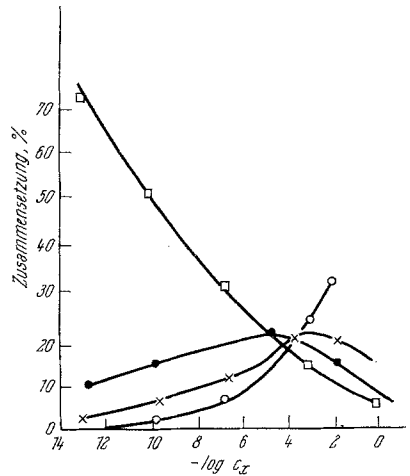


Abb. 2

Werte von i_d/\sqrt{h} , aus denen folgt, daß die Reduktion diffusionskontrolliert ist.

Tabelle 4

Höhe, cm	i_d in Skalenteilen	i_d/\sqrt{h}
74,8	79	9,135
70,5	75	8,933
65,0	70	9,311
59,5	67	8,670

$\log i_d/i_a - i$ gegen U hat einen linearen Anstieg von 0,087 V. Der Temperaturkoeffizient ist 1,6%, was ein weiterer Beweis dafür ist, daß die Reduktion des Ni^{+2} an der Quecksilbertropfelektrode irreversibel ist.

Hält man die Konzentration der Adipinsäure mit 0,1*m* konstant und erhöht die Konzentration des Metallions, so ändert sich der Diffusionsstrom mit der Metallionkonzentration. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Kurve: Diffusionsstrom gegen Konzentration.

Mit steigendem pH-Wert verschiebt sich das Halbstufenpotential zu negativeren Werten. Der Komplex ist nur im pH-Bereich zwischen 4 und 6,4 beständig; danach fällt $Ni(OH)_2$ aus. Abb. 4 zeigt den Einfluß des pH-Wertes auf die Stufen.

Wachsende Ligandenkonzentration bei konstantem c_{Ni} bewirkt eine Verschiebung des Halbstufenpotentials zu negativeren Werten und eine

Abnahme des Diffusionsstromes, was Komplexbildung beweist. Der für den Anstieg vor $\log i_a/i_a - i$ gegen U gefundene Wert (0,087 V) zeigt deutlich, daß die Stufe irreversibel ist. Deshalb konnten die Stabilitätskonstanten der Komplexe weder nach *DeFord* und *Hume* noch nach *Lingane* berechnet werden.

Die Halbstufenpotentiale der verschiedenen Metallionen in Ge-

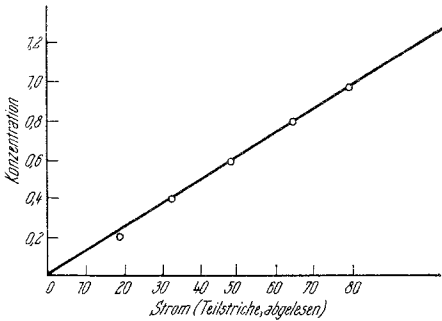


Abb. 3.

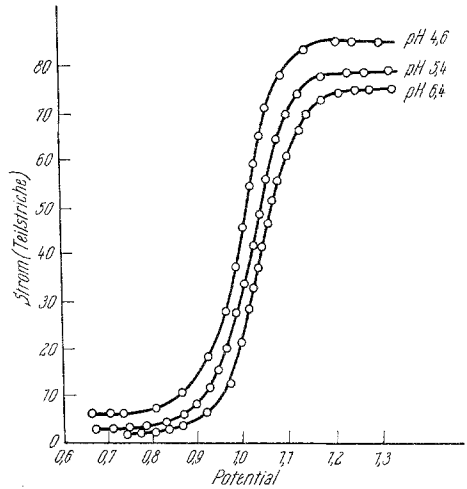


Abb. 4.

genwart von Adipinsäure (0,1*m*) sind in Tab. 5 zusammengestellt. Zink und Nickel wurden mit einer Genauigkeit von 2% in Gegenwart verschiedener Kationen, deren Halbstufenpotentiale in Tab. 5 angeführt wurden, halbquantitativ bestimmt.

Tabelle 5

Metallion	$U_{1,2}$ gegen <i>GKE</i>
Cu^{2+}	+ 0,01
Pb^{2+}	— 0,4422
Tl^+	—
Cd^{2+}	— 0,60
Mo(VI)	— 0,62
W(VI)	nicht reduziert (pH 4)
La^{3+}	nicht reduziert
Nd^{3+}	nicht reduziert
Mn^{2+}	nicht reduziert
Co^{2+}	— 1,21
Al^{3+}	— 1,04

Cu^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Cd^{2+} , Th^{4+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Mn^{2+} stören nicht und daher können neben ihnen Ni^{2+} und Zn^{2+} getrennt bestimmt werden. Nd^{3+} , La^{3+} usw. werden nicht reduziert und stören aus diesem Grunde

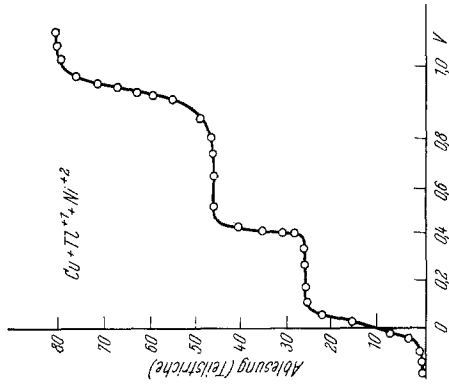


Abb. 7

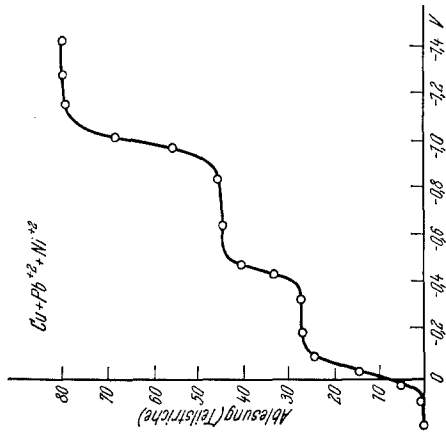


Abb. 6

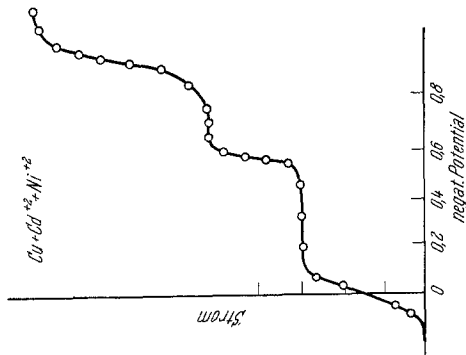


Abb. 5

nicht. Da die einzelnen Stufen der Metallionen (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2}), (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2}), (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2}), (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}), (Cu^{+2} , Tl^{+} , Zn^{+2}), (Cu^{+2} , Tl^{+} , Ni^{+2}) usw. gut getrennt sind (Abb. 5, 6, 7), können halbquantitative Bestimmungen all dieser Dreiergruppen in 0,1*m*-Adipinsäure ziemlich schnell durchgeführt werden.

Weiters wurden analoge Bestimmungen von Cu^{+2} , Pb^{+2} und Ni^{+2} sowie (Cu^{+2} , Tl^{+} und Ni^{+2}) durchgeführt.

Mo(VI) und W(VI) stören die Bestimmung von Ni^{+2} und Zn^{+2} , obwohl Mo(VI) bei einem positiveren Potential und W(VI) unter diesen Bedingungen gar nicht reduziert wird. Das außergewöhnliche Verhalten erklärt sich vielleicht dadurch, daß ein Zusatz von Mo(VI) oder W(VI) bewirkt, daß die der Entladung von Wasserstoff entsprechende Stufe bei einem positiveren Potential auftritt und es so unmöglich macht, den Grenzstrom der Ni^{+2} - und Zn^{+2} -Stufen zu erreichen.

Wenn Ni^{+2} und Zn^{+2} in einem 100fachen molaren Überschuß über Mo(VI) bzw. einem 150fachen molaren Überschuß über W(VI) vorliegen, tritt keine Störung mehr auf. Die frühere Entladung des Wasserstoffs wird vielleicht durch die bei der Komplexierung freiwerdenden Protonen verursacht.

Wir danken der Universität von Rajasthan, Jaipur, für die finanzielle Unterstützung eines von uns (*J. K. G.*) und Professor *R. C. Mehrotra*, D. Sc., F. N. I., Vorstand des Chemistry Departments der Universität von Rajasthan, Jaipur, für seine Ermutigung und die Bereitstellung von Arbeitsplätzen.