

Polarographische Untersuchung über die Komplexbildung von Blei mit Äthylendiamin

Von

K. Zwetanov, A. Tonev und K. Kantschev

Aus dem Wissenschaftlichen Forschungsinstitut für NE-Metallurgie, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 21. Februar 1972)

Polarographic Study of Complex Formation of Lead with Ethylenediamine

The complexing of Pb^{++} by ethylenediamine was studied polarographically. It was found that a single complex ion, $Pb[en]_2^{++}$, is formed. The instability constant was found to be $K = (2.63 \pm 0.36) \cdot 10^{-9}$, i.e. $pK = 8.58 \pm 0.45$.

Die Komplexbildung von Pb^{++} mit Äthylendiamin wurde polarographisch untersucht und festgestellt, daß ein einziges Komplexion $Pb[en]_2^{++}$ gebildet wird. Die Unbeständigkeitskonstante wurde zu $K = (2,63 \pm 0,36) \cdot 10^{-9}$ bzw. $pK = 8,58 \pm 0,45$ bestimmt.

In den letzten Jahren wird der Untersuchung von metallischen Aminokomplexen ein bedeutend größeres Interesse entgegengebracht. Dieses nicht zufällige Interesse wird durch charakteristische Besonderheiten der Aminokomplexe, die eine breite Anwendung in der analytischen Chemie und der technologischen Praxis gefunden haben, hervorgerufen. Auf ihrer Basis wurde eine Reihe von analytischen Verfahren zur selektiven Trennung, Maskierung und Bestimmung verschiedener Elemente entwickelt, die in bestimmten Varianten in technologischen Prozessen zum Ausbringen und Trennen wertvoller Komponenten in industriellen Rohstoffen Anwendung finden¹. In der Monographie von Bjerrum² werden die theoretischen Grundlagen der Komplexbildung von Metallen mit Ammoniak und einigen Alkyl- und Arylaminen ausführlich beschrieben und durch eine große Anzahl von Versuchsdaten illustriert. Während die Ammoniak-Komplexe der meisten Metalle im Detail studiert sind, kann man dasselbe von den untersuchten Alkyl- und Arylaminokomplexen nicht behaupten. Daten über eine Reihe von untersuchten Aryl- und Alkylaminokomplexen werden von Jazimirskij

und Wassiljew³ sowie von Bjerrum, Schwarzenbach und Sillén⁴ angeführt.

Es gibt Literaturangaben über Komplexe von Äthylendiamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (*en*)³⁻⁶, mit den Metallen Silber, Cadmium, Kobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Zink, aber es fehlen Angaben über die Komplexbildung mit Blei. Mit der vorliegenden Arbeit haben wir uns als Ziel die polarographische Untersuchung der Komplexbildung von Blei mit Äthylendiamin gestellt.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden mit einem registrierenden Polarograph LP-60 in einer speziell für diesen Zweck konstruierten Zelle bei $22 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Kapillarkonstante der Quecksilbertropfelektrode betrug $m^{2/3} t^{1/6} = 2,96 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Als Vergleichselektrode wurde eine gesätt. Kalomelektrode (*GKE*) mit einer Salzbrücke aus gesätt. KCl-Lösung mit Glasfrittenfilter verwendet. Sauerstoff wurde aus der Lösung durch 5-Min.-Durchblasen mit N_2 (Reinheit 99,999%) beseitigt. Der verwendete N_2 wurde vorher durch eine *en*-Lösung gleicher Konzentration wie jene der untersuchten Lösung geleitet, um eine Veränderung der *en*-Konzentration zu vermeiden. Die Messungen in der polarographischen Zelle erfolgten in reiner Stickstoffatmosphäre. Die Meßgenauigkeit der Potentiale betrug $E_{1/2} = \pm 0,2 \text{ mV}$. Um eine konkurrierende Komplexbildung mit Blei zu vermeiden, wurde als polarographisches Leitsalz eine 0,05M-KClO₄-Lösung verwendet. Bei allen Versuchen betrug die Ionenstärke der Lösungen 0,05M, die Pb-Konzentration $1 \cdot 10^{-4} \text{ gIon/l}$. Die Konzentrationen der Äthylendiamin-Lösungen variierten im Bereich von $4,85 \cdot 10^{-3}\text{M}$ bis 1,36M. Für die Bereitung der Lösungen wurde Äthylendiamin mit einer Reinheit von $> 99,9\%$ verwendet. Die polarographischen Lösungen enthielten 0,001% Gelatine. Die angeführten Werte für $E_{1/2}$ sind Mittelwerte aus vier einzelnen Messungen jedes Versuches.

Das Halbwellenpotential von Blei (Pb^{++}) in 0,05M-KClO₄ (0,001% Gelatine) wurde zu $-0,407 \text{ V}$ gegen die *GKE* ermittelt.

Die Reversibilität des Reduktionsprozesses des Komplexes Pb^{++} mit Äthylendiamin wurde durch Untersuchung der Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{i}{i_d - i}$ und $E_{1/2}$ geprüft.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß der Reduktionsprozeß reversibel ist und eine lineäre Abhängigkeit $E = E_{1/2} - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}$ besteht. Die numerische und graphische Errechnung des Anstiegs der Geraden $E_{1/2} - \lg \frac{i}{i_d - i}$ liefert einen Wert von 0,033 V (theoretisch 0,029 für $n = 2$).

Durch Untersuchung der Abhängigkeit $\Delta E_{1/2} = f(\lg [en])$ wurde der Charakter der Komplexbildung zwischen Blei und Äthylendiamin bestimmt.

Durch numerische und graphische Lösung der Abhängigkeit $\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\Delta \lg [en]} = -p \frac{0,059}{n}$ wurde die Koordinationszahl p ermittelt. Aus der Gleichung

$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{n} \lg K - p \frac{0,059}{n} \lg [en]$ wurde die Unbeständigkeitskonstante der Komplexions errechnet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse liefern die Koordinationszahl $\bar{p} = 1,79$, die genügend gut mit dem theoretischen Wert 2 korrespondiert.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Werte $E_{1/2}$, p und pK von $\Delta \lg [en]$

Ver- such Nr.	C_{en} M	$\lg [en]$	$E_{1/2}$ V	i_a mA	$\Delta \lg [en]$	$\Delta E_{1/2}$	p	pK
1	0	—	—0,407	0,97	—	—	—	—
2	$4,85 \cdot 10^{-3}$	—2,3143	—0,530	0,79	—0,123	—0,123	2,62	10,30
3	$7,30 \cdot 10^{-3}$	—2,1367	—0,541	0,79	—0,134	—0,011	2,13	9,17
4	$9,70 \cdot 10^{-3}$	—2,0132	—0,548	0,86	—0,141	—0,007	1,93	8,79
5	$2,45 \cdot 10^{-2}$	—1,6108	—0,567	1,00	—0,160	—0,019	1,62	8,13
6	$4,80 \cdot 10^{-2}$	—1,3198	—0,580	0,93	—0,173	—0,013	1,54	8,00
7	$7,35 \cdot 10^{-2}$	—1,1337	—0,590	0,96	—0,183	—0,010	1,86	8,42
8	$9,80 \cdot 10^{-2}$	—1,0088	—0,597	1,00	—0,190	—0,007	1,92	8,50
9	$2,25 \cdot 10^{-1}$	—0,6478	—0,612	0,93	—0,205	—0,015	1,43	8,00
10	$4,50 \cdot 10^{-1}$	—0,3468	—0,627	0,90	—0,220	—0,015	1,72	8,19
11	$6,75 \cdot 10^{-1}$	—0,1707	—0,637	0,91	—0,230	—0,010	1,96	8,27
12	1,36	+0,1335	—0,650	0,76	—0,243	—0,008	1,48	8,97

Die statistische Analyse der Versuchsergebnisse der Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\lg [en])$ zeigt, daß die lineare Abhängigkeit der Gleichung $E_{1/2} = (0,645 \pm 0,004) - (0,049 \pm 0,0016) \lg [en]$ entspricht.

Aus den errechneten und statistisch bearbeiteten Versuchsergebnissen wurden die Unbeständigkeitskonstante K des Blei—Äthylendiamin-Komplexes bzw. der pK -Wert bestimmt:

$$K = (2,63 \pm 0,36) \cdot 10^{-9}$$

und

$$pK = 8,58 \pm 0,45.$$

Aus den durchgeführten Untersuchungen und den experimentellen Daten folgt, daß Pb^{++} ein einziges Komplexion mit Äthylendiamin, $Pb[en]_2^{++}$, mit der oben angeführten Unbeständigkeitskonstante bildet.

Literatur

¹ В. С. Шмидт — Экстракция аминами. Атомиздат, Москва, 1970.

² J. Bjerrum, Metal amine formation in aqueous solution, Haase, Copenhagen, 1957.

³ К. Б. Яцимирский, В. П. Вагильев — Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. Академии наук СССР, Москва, 1959.

⁴ *J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén*, Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part I, Organic Ligands, London, The Chemical Soc., Burlington House, 1957.

⁵ *K. Nakamoto*, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. Мир, Москва 1966.

⁶ *D. D. Perrin*, Organic Complexing Reagents; Structure, Behaviour and Application to Inorganic Analysis, Interscience (Wiley) N. Y., London, Sydney, 1964.