

Potentiometrische Untersuchungen an Cu(II)- und Ni(II)-Komplexen mit gemischten Liganden

Von

Vinod Kumari, R. C. Sharma und G. K. Chaturvedi

Aus den Chemical Laboratories des Agra College, Agra, Indien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1973)

*Potentiometric Studies on Mixed Ligand Complexes of Cu(II)
and Ni(II)*

Potentiometric evidences have been cited for the formation of 1:1:1 ternary complexes in the systems: Cu(II)/Ni(II)-glycine-diamines [where diamines = ethylenediamine (*en*), propylenediamine (*pn*), o-phenylenediamine (*phenen*) and 1.8-naphthalenediamine (*naphen*)].

Einleitung

Komplexe von Cu(II) und Ni(II) mit gemischten Liganden, wie Aminosäuren¹⁻⁶ einerseits, und anderen Liganden⁷, wie α, α' -Bipyridyl, o-Phenanthrolin und dessen 5-Nitroderivaten andererseits, sind bereits früher untersucht worden. In der Literatur findet sich jedoch kein Hinweis auf Untersuchungen an ternären Komplexen, die aus Cu(II) oder Ni(II), Glycin und solchen Diaminen wie *en*, *pn*, *phenen* und *naphen* aufgebaut sind. Aus diesem Grunde schien es angebracht, derartige Systeme einer potentiometrischen Untersuchung zu unterziehen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bilden den Inhalt dieser Mitteilung.

Experimenteller Teil

Substanzen und Lösungen

Alle verwendeten Reagentien waren von p. a.-Qualität, ihre Lösungen wurden mit doppelt destill. Wasser hergestellt. Die aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bereiteten Stammlösungen wurden jodometrisch bzw. gravimetrisch (als Nickel-Diacetyldioximkomplex) standardisiert. Die Diamine (*en*, *pn*, *phenen* und *naphen*) wurden in Form ihrer Dihydrochloride eingewogen. Die Konzentrationen aller Lösungen unterlagen einer laufenden potentiometrischen Kontrolle.

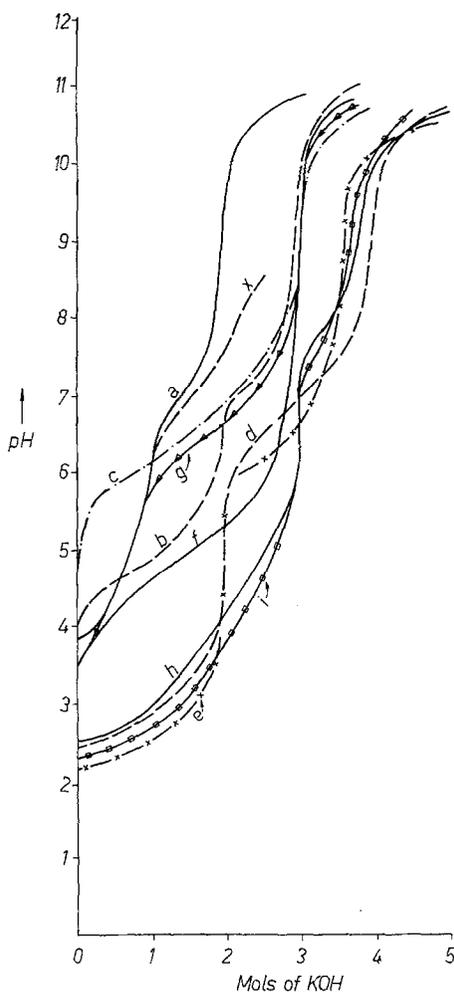


Abb. 1

Abb. 1 und 2. System $M(\text{II})$ — Glycin — Diamin mit $Me(\text{II}) = \text{Cu}(\text{II})$ oder $\text{Ni}(\text{II})$. Diamin—*en*, *pn*, *phenen*, *naphen*. Potentiometrische Titration mit 0,1 M-KOH. 1. 5 ml 0,025 M-Metallnitrat + 5 ml 0,025 M-Glycin + 5 ml M-KNO₃ ad 50 ml [$Me(\text{II})$: gly = 1 : 1, Kurve a]. 2. 5 ml 0,025 M-Metallnitrat + 5 ml 0,025 M-Diamin dihydrochlorid (im Falle *naphen* 25 ml 0,005 M) + 5 ml M-KNO₃ ad 50 ml [$Me(\text{II})$: Diamin = 1 : 1, Kurven b, c, d und e]. 3. 5 ml 0,025 M-Metallnitrat + 5 ml 0,025 M-Glycin + 5 ml 0,025 M-Diamin-dihydrochlorid (25 ml 0,005 M im Falle *naphen*) + 5 ml M-KNO₃ ad 50 ml [$Me(\text{II})$: Glycin : Diamin = 1 : 1 : 1 [Kurven f, g, h, i]

Instrumentelles und Methodisches

Für die pH-metrischen Titrations wurde ein PhilipspH-Meter (PR 9404) bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$ verwendet. Als Eichlösung diente 0,05*m*-Kaliumhydrogenphthalat (pH = 4); auf sie wurden alle Messungen bezogen.

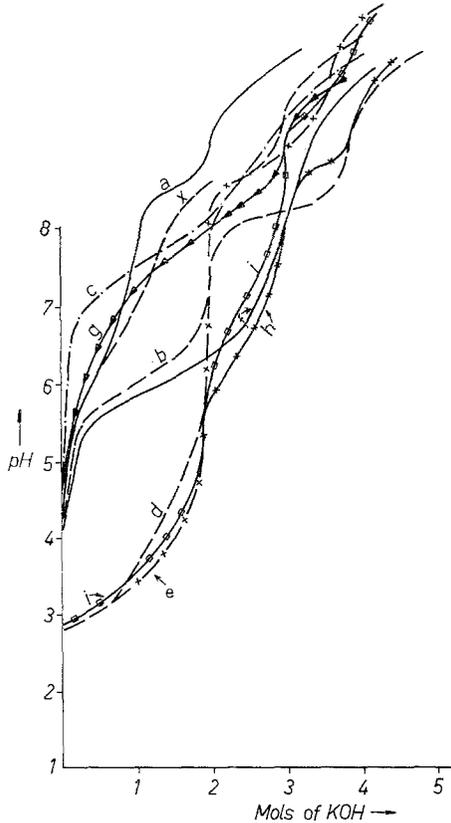


Abb. 2

Folgende Systeme

Me(II)—Glycin—Diamin (Abb. 1 und 2)

wurden mit 0,1*m*-KOH bei derselben Ionenstärke ($I = 0,1$) und demselben Gesamtvolumen (50 ml) titriert:

1. 5 ml 0,025*m*-*Me(II)*-Nitrat + 5 ml 0,025 *m*-Glycin + 5 ml 1*m*-KNO₃, verdünnt auf ein Gesamtvolumen von 50 ml (*Me* : Glycin = 1 : 1, Kurve a).

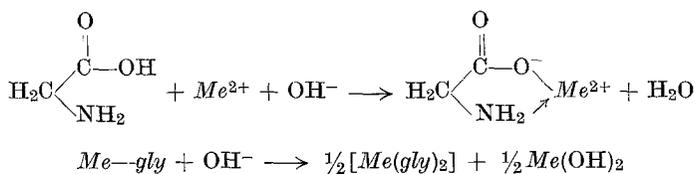
2. 5 ml 0,025*m*-*Me(II)*-Nitrat + 5 ml 0,025*m*-Diamin-Dihydrochlorid (25 ml 0,005*m* im Falle von *naphen*) + 5 ml 1*m*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (*Me* : Diamin = 1 : 1, Kurven b, c, d und e).

3. 5 ml 0,025*m*-*Me(II)*-Nitrat + 5 ml 0,025*m*-Glycin + 5 ml 0,025*m*-

Diamin-Dihydrochlorid (25 ml 0,005*m* im Fall des *naphen*) + 5 ml 1*m*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (*Me*: Glycin : Diamin = 1 : 1 : 1, Kurven f, g, h und i).

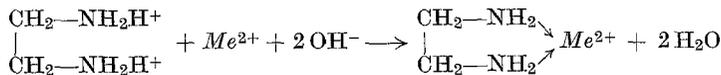
Diskussion

Kurve a (Abb. 1 und 2) gibt den Verlauf der Titration eines binären Systems wieder, das *Me*(II) und Glycin im Verhältnis 1 : 1 enthält. Ein Abfallen der Kurve im Pufferbereich und ein Wendepunkt bei $m = 1$ ($m =$ Zahl der pro Mol Metallion oder Ligand zugesetzten Mole Alkali) weisen auf die anfängliche Bildung eines 1 : 1-Komplexes zwischen *Me*(II) und Glycin hin. Ein weiterer Wendepunkt bei $m = 2$ entspricht wahrscheinlich der Disproportionierung des anfänglich gebildeten binären 1 : 1-Komplexes in den 1 : 2-Komplex und unkomplexiertes *Me*(II) gemäß der Gleichung



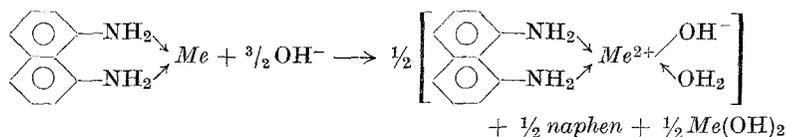
Diese Hypothese wird durch das Auftreten von *Me*(II)-Hydroxid bei $m \approx 2$ gestützt.

Die Kurven b, c, d und e in den Abb. 1 und 2 stellen den Verlauf der pH-metrischen Titration der 1 : 1-*Me*(II)—Diaminsysteme dar. Außer für *pn* weisen diese Kurven zwei Wendepunkte auf. Der erste Wendepunkt bei $m = 2$ zeigt die Bildung eines binären 1 : 1-Komplexes an, die für das *Me*(II)—*en*-System gemäß der Gleichung



verläuft. Der zweite Wendepunkt in diesen Kurven ist möglicherweise durch eine Disproportionierung des anfänglich gebildeten 1 : 1-Komplexes bedingt. Für *en* als Diaminkomponente (Kurve b in den Abb. 1 und 2) geht der Wendepunkt bei $m = 3$ vermutlich auf die Bildung eines 1 : 2-Derivats⁸ zurück, während der Wendepunkt bei $m = 4$ im Falle von *phenen* (Kurve d, Abb. 1 und 2) seine Ursache in einer vollständigen Dissoziation des vorher gebildeten 1 : 1-Komplexes in Metallhydroxid und freies Amin⁹ haben könnte. Das Auftreten eines Wendepunkts bei $m \approx 3,5$ im Fall von *naphen* (Kurve e in den Abb. 1 und 2)

läßt sich auf die Umwandlung des ursprünglich gebildeten binären 1 : 1-Komplexes in seine Hydroxyform gemäß



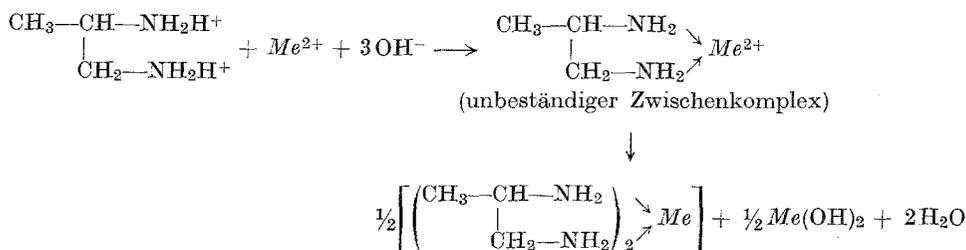
zurückführen. Dieser Reaktionsweg steht im Einklang mit dem Ausfallen des Metallhydroxids.

Die den Verlauf der Titration der 1 : 1-Systeme $Me(II)-pn$ darstellende Kurve c (Abb. 1 und 2) besitzt nur einen einzigen Wendepunkt bei $m \approx 3$. Dies kann bedingt sein durch

a) gleichzeitige Titration des Metalls und des Diaminhydrochlorids, wenn die beiden Komponenten nebeneinander vorliegen, ohne miteinander Komplexbildung einzugehen;

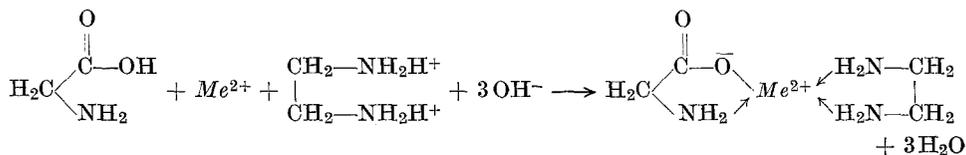
b) sofortige Disproportionierung des primär gebildeten 1 : 1- $Me(II)-pn$ -Komplexes in den entsprechenden 1 : 2-Komplex und Metallhydroxid.

Ein deutlicher Farbumschlag der Metallionen, ohne daß sich bei der Zugabe des Diaminhydrochlorids irgendein Niederschlag zeigt, spricht dafür, daß zunächst ein 1 : 1- $Me(II)-pn$ -Komplex gebildet wird, der sich dann disproportioniert und einen Wendepunkt bei $m \approx 3$ liefert, der allerdings für Ni(II) nicht gut definiert ist. Bildung und Disproportionierung der binären Species lassen sich in der folgenden Weise formulieren:

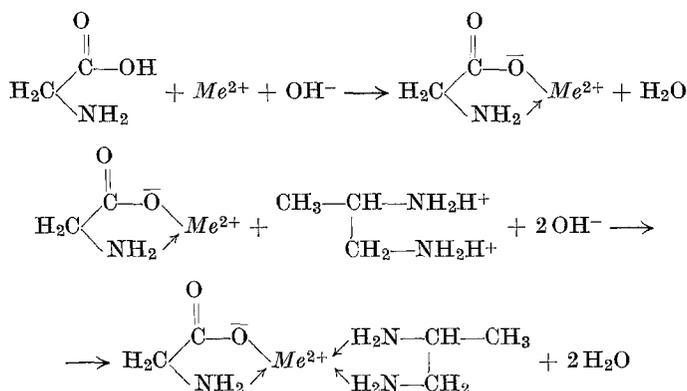


Die Kurven f, g, h und i (Abb. 1 und 2) entsprechen der Titration eines ternären Systems, bestehend aus 1 : 1 : 1 $Me(II)-Glycin-en/pn/naphen/naphen$. Die Abwärtsverschiebung der Kurven f, h und i in Abb. 1 sowie f in Abb. 2 im Vergleich zu den anderen, die Titration der binären Systeme $Me(II)-Glycin$ bzw. $Me(II)-Diamin$ wiedergebenden Kurven, und der einzige hier auftretende gut definierte Wendepunkt bei $m = 3$ lassen sich einer nahezu gleichzeitigen Addition beider Liganden an das zentrale Metallion zuordnen, die zur Ausbildung

einer 1:1:1-Species mit beiden Liganden führt. Als repräsentatives Beispiel soll die Bildung eines solchen Komplexes mit gemischten Liganden am System $Me(II)$ —Glycin—*en*-1:1:1 formuliert werden:



Während der Titration der 1:1:1-Mischsysteme $Me(II)$ —Glycin—*pn* (Kurve g in Abb. 1 und 2) und $Ni(II)$ —Glycin—*phenen/naphen* (Kurven h und i in Abb. 2) treten zwei Wendepunkte auf. Die Kurve g (Abb. 1 und 2) verläuft bis zu $m \approx 1$ nahezu deckungsgleich mit der Kurve a [für $Me(II)$ —Glycin 1:1]; dies ist wahrscheinlich auf eine primäre Bildung eines binären 1:1-Komplexes zwischen $Me(II)$ und Glycin zurückzuführen. Der Wendepunkt bei $m = 3$ zeigt dann die weitere, stufenweise zur Bildung einer ternären 1:1:1-Form führende Addition an diesen anfänglich gebildeten binären Komplex an, die sich folgendermaßen darstellen läßt:



Auf ähnliche Weise geht vermutlich die Bildung des ternären Komplexes in den Systemen $Ni(II)$ —Glycin—*phenen/naphen*-1:1:1 (Kurven h und i in Abb. 2), in den *phenen* bzw. *naphen* scheinbar als erste Liganden eintreten.

In den ternären 1:1:1-Systemen $Me(II)$ —Glycin—*phenen/naphen* (Kurven h und i, Abb. 1 und 2) zeigt sich ein weiterer Wendepunkt bei $m \approx 4$. Das Auftreten dieses Wendepunktes läßt sich dem vollständigen Zerfall der Mischligandenkomplexe unter Bildung von hydratisiertem Metalloxid und freiem Diamin bei hohem pH-Wert zuschreiben. In allen diesen Systemen erfolgt jedoch die Bildung des ternären 1:1:1-

Komplexes. Dafür lassen sich auch noch einige Beobachtungen mehr allgemeiner Art als weitere Argumente heranziehen:

1. Bei der Bildung der Mischligandenkomplexe tritt eine andere Färbung auf als in den binären Systemen.

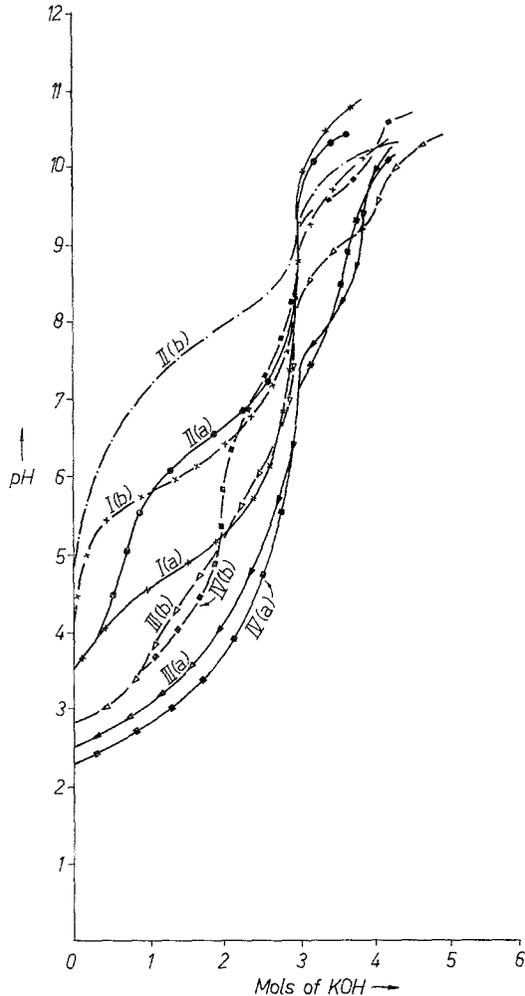


Abb. 3. Ia—IVa: Cu(II)-Systeme; Ib—IVb: Ni(II)-Systeme

2. Bei der stufenweisen Bildung der Komplexe mit gemischten Liganden liegt die den Titrationsverlauf des ternären Systems beschreibende Kurve *unter* der theoretischen, zusammengesetzten Kurve, die sich durch Addition des dem sekundären Liganden entsprechenden

horizontalen Abstands zur 1:1-*Me*(II)—Primärliganden-Kurve beim gleichen pH-Wert im Bereich der Bildung des ternären Komplexes ergeben würde. [Kurve \times , für *Me*(II)—Glycin und *pn* als repräsentatives Beispiel konstruiert.]

Die Kurven Ia—IVa und Ib—IVb in Abb. 3 beziehen sich auf die Systeme Cu(II)—Glycin—Diamin bzw. Ni(II)—Glycin—Diamin mit *en*, *pn*, *phenen* und *naphen* als Diaminkomponente. Die relative Abwärtsverschiebung der Kurven Ia—IVa der Kupferkomplexe¹⁰ im Vergleich zu den entsprechenden Kurven für die Nickelkomplexe im Bereich der Bildung der Mischligandenkomplexe weist darauf hin, daß die Mischkomplexe des Kupfers beständiger als die entsprechenden Nickelkomplexe sind. Dies ist im Einklang mit der *William—Irving*-Reihe für die relative Stabilität der Komplexe verschiedener Metalle.

Die Verfasser sind Herrn Dr. *J. P. Tandon*, Reader in Chemistry an der Rajasthan University, für seine wertvollen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeiten zu Dank verpflichtet. Dank gebührt weiters der Leitung des Agra College für die Erlaubnis zur Benützung der Laboratorien sowie dem UGC für die Gewährung einer Junior Research Fellowship an *V. K.*

Literatur

- ¹ *K. M. Wellman, T. G. Mecca, W. Mungall und C. R. Hare*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3646 (1967).
- ² *Sone Kozo, Utsuno, Sh. und T. Ogura*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 117 (1969).
- ³ *L. F. Chapurina und A. V. Ablov*, J. Neorg. Khim. **14**, 1521 (1969).
- ⁴ *M. M. Petit-Ramel und R. A. Pâris*, Bull. Soc. Chim. France **1969**, 3070.
- ⁵ *R.-P. Martin und R. A. Pâris*, Bull. Soc. Chim. France **1969**, 3170.
- ⁶ *N. E. Jackobs und D. W. Margerun*, Inorg. Chem. **6**, 2038 (1967).
- ⁷ *L. D. Rabindra und D. Dhruvananda*, J. Indian Chem. Soc. **46**, 74 (1969).
- ⁸ *G. K. Chaturvedi und J. P. Tandon*, Z. Naturforsch. **25 b**, 26 (1970).
- ⁹ *G. K. Chaturvedi und J. P. Tandon*, Z. Naturforsch. **23 b**, 303 (1968).
- ¹⁰ *A. E. Martell, S. Chaberek, Jr., R. C. Courkney, S. Westerbach und H. Hyytiäinen*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3036 (1957).

Dr. G. K. Chaturvedi
 Assoc. Professor of Chemistry
 Agra College
 Agra
 India