

Das polarographische Verhalten der von einigen zweiwertigen Metallionen mit Propylendiamin gebildeten Komplexe

Von

A. K. Maheshwari, D. S. Jain und J. N. Gaur

Chemical Laboratory, University of Rajasthan, Jaipur, India

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1974)

Polarographic Behaviour of the Complexes Formed by Some Divalent Metal Ions with Propylenediamine

Cadmium, lead and copper complexes with propylenediamine have been studied polarographically in sodium perchlorate medium at $\mu = 0.1$ and 30°C . Cadmium and copper form 1:1, 1:2 and 1:3 complex species in solution while lead forms only 1:1 and 1:2 species. *DeFord* and *Hume's* method, as modified by *Irving*, has been applied for the determination of composition and stability constants of the complex species. The percentage distribution of cadmium, lead and copper present in various forms as a function of the logarithm of ligand concentration was calculated.

Propylendiamin wird vielseitig angewendet, wie zum Beispiel in der Medizin, in der Farbstoffindustrie, bei Galvanisierverfahren, als Vulkanisationsbeschleuniger und als analytisches Testreagens. Die von Propylendiamin mit Cu(II)-, Ni(II)- und Cd(II)-Ionen gebildeten Komplexe wurden potentiometrisch von *Irving* et al.¹ untersucht. *Hall* et al.² führten spektrophotometrische Untersuchungen der Cu-Komplexe des Propylendiamins durch, wohingegen *Yano* et al.³ das kernresonanzspektroskopische Verhalten der Metallkomplexe mit Propylendiamin studierten. Die Bildungskonstanten der Cu²⁺- und Cd²⁺-Komplexe mit Propylendiamin wurden von *Bailar*⁴⁻⁵ polarographisch bestimmt.

Die vorliegende Arbeit behandelt das polarographische Verhalten der Cd(II)-, Pb(II)- und Cu(II)-Komplexe des Propylendiamins in perchlorathaltiger Lösung ($M = 0,1$).

Experimenteller Teil

Die Strom—Spannungskurven wurden mit einem manuellen Polarographen aufgenommen. Die Hg-Tropfelektrode hatte folgende Kenndaten: $m = 2,12$ mg/sek und $t = 4,6$ sek (bei $i = 0$). Mit Hilfe eines Haake-Thermostaten wurde die Temperatur auf $30 \pm 0,001$ °C konstantgehalten. Alle Halbstufenpotentiale beziehen sich auf die gesätt. Kalomelektrode. Es wurden p. A.-Chemikalien benutzt; die 1/40molaren-Lösungen von Cd^{2+} , Pb^{2+} und Cu^{2+} wurden aus den Nitraten der entsprechenden Metalle hergestellt und wie üblich⁶ standardisiert.

Weiters wurden Lösungen mit einem Gehalt von 1,0 mMol an Cd^{2+} , Pb^{2+} oder Zn^{2+} und den verschiedensten Konzentrationen an Propylendiamin hergestellt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von Na-Perchlorat auf dem Wert von 0,1 gehalten. Als bei den Pb^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexen Maxima auftraten, benützten wir zu ihrer Unterdrückung Triton X-100 (0,001%). Alle Lösungen wurden vor dem Polarographieren mit reinigstem N_2 gespült. Die Elektrolyse wurde in einer H-förmigen Zelle, die mit einem NaCl-gesätt. Agar-Verschluß versehen war, durchgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

In jedem einzelnen Fall trat eine einzige, gut definierte Stufe auf. Die Kurven i_d gegen \sqrt{h} (h ist die effektive Höhe des Hg-Vorratsbehälters) und i_d gegen die Konzentration des Metallions waren linear und gingen durch den Ursprung, womit gezeigt ist, daß der Strom nur durch Diffusion begrenzt ist. Die Komplexbildung wurde durch die Abnahme des Diffusionsstromes mit steigender Ligandenkonzentration nachgewiesen. Daß der gebildete Komplex größer ist als das entsprechende solvatisierte Metallion, findet seinen Niederschlag im geringen Wert des Diffusionskoeffizienten bzw. im kleinen Wert des Diffusionsstromes bei steigender Ligandenkonzentration.

Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ wird für alle Metallionen mit steigender Propylendiaminkonzentration zu negativen Werten verschoben, wodurch ebenfalls die Komplexbildung dieser Metallionen mit Propylendiamin aufgezeigt wird.

Die Kurven $\log i/(i_d - i)$ gegen E_d e. waren linear mit einem Anstieg von 30 ± 2 mV. Im Fall der Reduktion von einfachen Cu(II)-Ionen ist der Elektrodenprozeß nicht reversibel, wird aber durch Zugabe von Propylendiamin reversibel gestaltet. Das reversible Halbstufenpotential ($E^{r_{1/2}}$) für Cu(II) in NaClO_4 -Lösung wurde nach der Methode von Gelling⁷ bestimmt, indem man das beobachtete Halbstufenpotential

$$E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

gegen i (Stromstärke) auftrug und auf den Wert $i = 0$ extrapolierte.

Tabelle 1. Analyse der $F_j([x])$ -Werte für das System Cd^{2+} —Propylenediamin in wäßr. Milieu

C_x (Mol)	$\frac{E}{V}$ (gegen S.C.E.)	i_d (div.)	$F_0([x]) \times 10^{-7}$	$F_1([x]) \times 10^{-7}$	$F_2([x]) \times 10^{-7}$	$F_3([x]) \times 10^{-7}$
0,0	0,5855	126,0	—	—	—	—
0,05	0,8155	116,0	5,041	100,82	—	—
0,10	0,8410	106,0	38,17	381,70	2 817	—
0,15	0,8535	106,0	102,0	680,00	3 866	—
0,20	0,8670	102,0	298,6	1493,00	6 965	34 225
0,25	0,8750	100,0	562,8	2251,20	8 605	34 020
0,30	0,8815	105,0	882,6	2942,00	9 473	31 243
0,35	0,8880	100,0	1526,0	4360,00	12 171	34 486
0,40	0,8930	99,0	2263,0	5657,50	13 394	33 235
0,45	0,8977	98,0	3279,0	7286,66	15 970	35 266
0,50	0,9015	98,0	4390,0	8780,00	17 360	34 520

Tabelle 2. Analyse der F_j ($[x]$)-Werte für das System Pb^{2+} -Propylendiamin

C_x (Mol)	$\frac{E}{V}$ (gegen S.C.E.)	$\frac{i_d}{\text{div.}}$	F_0 ($[x]$) $\times 10^{-6}$	F_1 ($[x]$) $\times 10^{-6}$	F_2 ($[x]$) $\times 10^{-6}$
0,0	0,3920	70,0	—	—	—
0,05	0,5755	62,0	1,477	29,54	—
0,10	0,5920	62,0	5,240	52,40	—
0,15	0,6030	62,0	12,28	81,86	—
0,20	0,6070	63,5	16,17	80,85	229,2
0,25	0,6112	62,0	22,88	91,52	226,0
0,30	0,6155	62,5	31,56	105,20	234,0
0,35	0,6195	62,0	43,25	123,57	253,0
0,40	0,6215	62,0	50,43	126,07	227,6
0,45	0,6240	61,0	62,10	138,00	228,8
0,50	0,6260	59,0	74,23	148,46	226,9

Tabelle 3. Analyse der F_j ($[x]$)-Werte für das System Cu^{2+} —Propylendiamin

C_x (Mol)	$E_{1/2}$ (V, gegen S.C.E.)	i_a (div.)	F_0 ($[x]$) $\times 10^{-16}$	F_1 ($[x]$) $\times 10^{-17}$	F_2 ($[x]$) $\times 10^{-17}$	F_3 ($[x]$) $\times 10^{-17}$
0,0	— 0,013*	65,5	—	—	—	—
0,05	0,4987	64,0	7,943	15,88	117,3	—
0,10	0,5105	64,5	28,61	28,61	186,1	—
0,15	0,5215	65,5	65,55	43,70	224,6	—
0,20	0,5290	64,0	119,3	59,65	248,2	404,0
0,25	0,5352	65,5	187,6	75,04	260,1	421,0
0,30	0,5405	65,0	284,0	94,66	282,2	384,4
0,35	0,5447	62,0	411,0	117,42	306,9	407,1
0,40	0,5490	63,5	558,1	139,52	323,8	395,5
0,45	0,5512	61,0	687,0	152,86	317,6	—

* $E_{1/2}$ nach der Methode von Gelling bestimmt.

Für die Reduktion der von uns bearbeiteten Metallionen nimmt n den Wert 2 an.

Alle betrachteten Systeme zeigen beim Auftragen des Halbstufenpotentials gegen $\log C_x$ (C_x ist die Ligandenkonzentration) eine lineare Abhängigkeit.

Die Koordinationszahl „ p “ wurde durch die Gleichung

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log C_x} = -\frac{p}{n} \cdot 0,06$$

$\Delta E_{1/2}$ Verschiebung von $E_{1/2}$.

C_x Ligandenkonzentration.

n Anzahl der am Elektrodenprozeß beteiligten Elektronen.

bestimmt.

Die Koordinationszahl beträgt im Falle des Cadmium—Propylen-diamin- und des Kupfer—Propylen-diamin-systems 3, im Falle des Blei—Propylen-diamin-systems 2.

Da die Komplexbildung schrittweise erfolgt, wurde die von *Irving*⁹ modifizierte Methode nach *De Ford* und *Hume*⁸ angewendet, um die Zusammensetzung und die Bildungskonstanten der entstandenen Komplexe zu bestimmen.

Die Werte der Gesamtbildungskonstanten (β_j) wurden durch graphische Extrapolation der Funktion $F_j([x])$ auf die Ligandenkonzentration 0 berechnet. In allen betrachteten Fällen war die Funktion $F_0([x])$ gegen C_x eine glatte Kurve. Dies bestätigte die Bildung von zwei oder mehr Arten von Komplexen mit den drei im Gleichge-

Tabelle 4

Metall	β_1	β_2	β_3
Cd(II)	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	$34,5 \times 10^{10}$
Pb(II)	$3,5 \times 10^7$	$22,8 \times 10^7$	$18,5 \times 10^{11} *$
Cu(II)	$1,0 \times 10^8$	$1,64 \times 10^{19}$ $1,46 \times 10^{20} *$	$4,0 \times 10^{19}$

* Werte von *Bailar* et al.⁵.

wicht befindlichen Metallionen. Die experimentell bestimmten Halbstufenpotentiale sowie die $F_j([x])$ -Werte sind in den Tab. 1, 2 und 3 wiedergegeben. Das Vorliegen von drei Komplexen mit Cd^{2+} und Cu^{2+} (1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3) und zwei Komplexen mit Pb^{2+} (1 : 1 und 1 : 2)

wird durch Untersuchungen der $F_j([x])$ -Funktion bei verschiedenen Ligandenkonzentrationen bestätigt. Die Werte der Gesamtbildungskonstanten sind der Tab. 4 zu entnehmen.

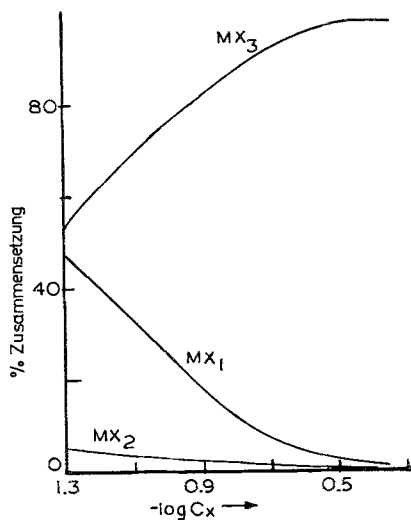


Abb. 1

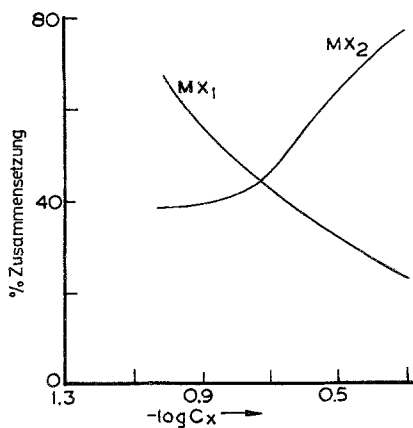


Abb. 2

Bei Durchsicht der Tabelle 4 (S. 1038) ist offensichtlich, daß die in der vorliegenden Arbeit aufgefundenene Anzahl der gebildeten Komplexe sowie ihre Stabilitätskonstanten sich von denen von *Bailar et al.* unterscheiden. Dafür gibt es mehrere Gründe: Unsere Untersuchung

wurde bei 30 °C durchgeführt, *Bailars* Werte beziehen sich hingegen auf 25 °C. Weiterhin wurde in den bisherigen Arbeiten KNO_3 benützt, um die Ionenstärke auf 0,1 zu halten, das selbst komplexierend wirkt. Wir verwendeten NaClO_4 , das die kleinste Tendenz zur Komplexbildung aufweist. Weiterhin haben wir die Bildungskonstanten nach der Methode von *De Ford* und *Hume* berechnet, da die Komplexbildung ja schrittweise stattfindet. Frühere Arbeiten benützten dazu

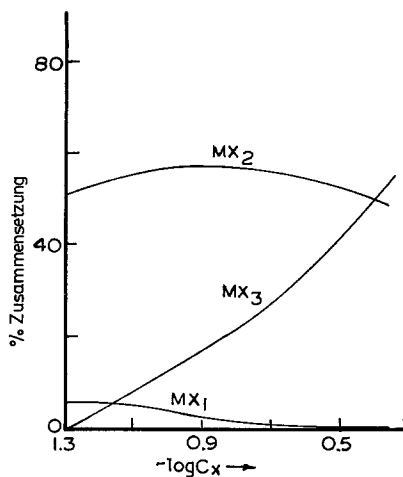


Abb. 3

die Methode nach *Lingane*, die aber für eine Einzelkomplexbildung gilt. Die prozentuelle Verteilung von Cd(II) , Pb(II) und Cu(II) , die in den Zeichnungen als Funktion des Logarithmus der Ligandenkonzentration wiedergegeben wird, wurde durch Anwendung der folgenden Gleichungen berechnet.

$$\frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_0([X])} \quad \text{und} \quad \frac{MX_j}{C_M} = \frac{\beta_j(X)_j}{F_0([X])}$$

$[M]$ Konzentration unkomplexierter Metallionen.

MX_j Konzentration der j -ten Komplexart.

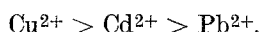
C_M Gesamtmenge des dem System zugegebenen Metallions.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1—3 wiedergegeben.

Da die Reduktion von Cd(II) , Pb(II) und Cu(II) diffusionskontrolliert ist, können diese Metalle polarographisch bestimmt werden.

Aus den gefundenen Daten ist klar ersichtlich, daß die Komplex-

bildungskonstanten der Propylendiaminkomplexe dieser Metallionen in der folgenden Reihung zu setzen sind:



Der Universität von Rajasthan sind wir für die finanzielle Unterstützung (*A. K. M.*) zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *H. M. Irving, R. J. P. Williams, D. T. Ferrett und A. E. Williams*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3494.
- ² *J. L. Hall und Th. J. Carpenter*, *Proc. W. Va. Acad. Sci.* **25**, 37 (1953).
- ³ *Yano Shigenobu, Ito Haruko, Koike Yoshio, Fujita Junnosuke und Saito Kazuo*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 3148 (1969).
- ⁴ *H. A. Laitinen, E. I. Omsott, J. C. Bailar, Jr., und S. Swann, Jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1550 (1949).
- ⁵ *B. E. Douglas, H. A. Laitinen und J. C. Bailar, Jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2484 (1950).
- ⁶ *A. I. Vogel*, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Edn. 3, S. 443—444, 377. London: Longmans, Green and Co. 1961.
- ⁷ *P. J. Gellings*, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **66**, 477, 481, 799 (1962); **67**, 167 (1963).
- ⁸ *D. D. De Ford und D. N. Hume*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 532 (1951).
- ⁹ *H. Irving*, *Advances in Polarography (I. S. Longmuir, Hrsg.)*, Vol. I, S. 42. London: Pergamon Press. 1960.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. D. S. Jain

B-150

Mangal Marg Bapu Nagar

University of Rajasthan

IND-302004 Jaipur

India