

Polarographische Untersuchungen von aus Cadmium(II) und Propylendiamin in wäßrigem Dimethylformamid entstandenen Komplexen

Von

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

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur, Indien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Juli 1976)

Polarographic Investigations on Complexes Formed by Cadmium(II) with Propylenediamine in Aqueous Dimethylformamide Mixtures

The reduction of Cd(II) in propylenediamine was found to be reversible and diffusion controlled. The complexes of Cd(II) with propylenediamine in 25%, 50%, and 75% dimethylformamide have been studied polarographically using the *DeFord* and *Hume's* treatment as extended by *Irving*. Increase in the stability constants was observed with increase in dimethylformamide percentage. The percentage composition of the various complexed and uncomplexed species in 25% and 50% dimethylformamide are presented.

Potentiometrische Untersuchungen über die Reaktion von Propylendiamin mit Cu(II), Ni(II) und Cd(II) wurden von *Irving* und Mitarb.¹ durchgeführt, spektrometrische Untersuchungen von Cu(II)-Komplexen von *Hall* und Mitarb.², NMR-Untersuchungen an Metallkomplexen mit Propylendiamin von *Yano* und Mitarb.³. Polarographische Untersuchungen an Komplexen aus Propylendiamin und Cd(II) wurden von den Autoren⁴ unternommen. Diese untersuchten die aus Cd(II) und Propylendiamin in wäßrigem Methanol⁵ und in wäßrigem Dimethylsulfoxyd⁶ entstandenen Komplexe. In der vorliegenden Arbeit werden polarographische Untersuchungen an Komplexen aus Cd(II) und Propylendiamin in wäßrigem Dimethylformamid beschrieben.

Experimenteller Teil

Die Strom—Spannungs-Kurven wurden mit einer händisch betätigten Vorrichtung gewonnen. Die tropfende Quecksilberelektrode wies folgende Charakteristika auf: $m = 2,12$ mg/sec, $t = 4,6$ sec (in einem offenen Strom-

kreis). Mittels eines Haake-Ultrathermostaten wurde die Temp. bei $30 \pm \pm 0,01$ °C konstant gehalten. Alle Halbwellenpotentiale beziehen sich auf die gesätt. Calomelektrode und wurden durch graphisches Auftragen von $\log i/(i_a - i)$ gegen $E_{d.e}$ erhalten. Die Stammlösung von $Cd^{2+}(M/40)$ wurde aus dem Nitrat hergestellt. Als Lösungsmittel wurde gereinigtes Dimethylformamid (*DMF*) verwendet.

Es wurden Lösungen mit einem Gehalt von 1,0 mMol Cd^{2+} und verschiedenen Konzentrationen von Propylendiamin in Dimethylformid von 25, 50 und 75 Vol% hergestellt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von $NaClO_4$ bei 0,1 gehalten. Alle Lösungen wurden nach der Entlüftung mit gereinigtem N_2 , welches vorher mit dem entsprechenden Wasser—*DMF*-Gemisch gesättigt worden war, polarographiert. Die Elektrolyse wurde in einer H-Zelle mit einem NaCl—Agar-Agarpropfen, durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

In allen Wasser—*DMF*-Gemischen trat eine einzige, wohl definierte, Reduktionswelle auf. Es wurde gefunden, daß die Reduktion reversibel und diffusionsabhängig ist. Die graphische Auftragung von $\log i/(i_a - i)$ gegen das Potential ergab eine schräge Gerade zwischen 0,030 und 0,034 V. Hierdurch wurde gezeigt, daß die Elektrodenreaktion in wäßrigem *DMF* von 25, 50 und 75 Vol% reversibel ist. Bei $n = 2$ ergab $E_{1/2}$ gegen $-\log C_x$ segmentierte Kurven in allen Systemen. Der Wert der Koordinationszahl p betrug 2 bis 3 in allen Wasser—*DMF*-Gemischen und wurde aus nachstehender Beziehung erhalten:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log c_x} = - \frac{0,0601 p}{n} \quad (\text{bei } 30 \text{ } ^\circ\text{C})$$

worin

- $\Delta E_{1/2}$ = Änderung von $E_{1/2}$
 c_x = Konzentration des Liganden und
 n = Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Elektronen sind.

Da die Komplexbildung stufenweise erfolgt, wurde das Verfahren von *DeFord* und *Hume*⁷, modifiziert von *Irving*⁸, angewendet, um die Zusammensetzung und die Konstanten der stufenweisen Bildung der Komplexe zu bestimmen. Dieses Verfahren wurde in unserer früheren Mitteilung⁹ diskutiert.

Trägt man in einem Koordinatensystem $F_0([X])$ gegen c_x auf, so erhält man eine glatte Kurve, wodurch die Bildung zweier oder mehrerer komplexer Species, die sich im Gleichgewicht befinden, bestätigt wird. Die experimentell bestimmten Werte der Halbwellenpotentiale, zusammen mit den $F_0([X])$ -Werten, sind in Tab. 1 auf-

Tabelle 1. Werte von $E_{1/2}$, i_a und F_0 ($[X]$) für Cd^{2+} —Propylendiamin in Gemischen aus Wasser und Dimethylformamid

| X, mol | 25% | | | 50% | | | 75% | | |
|--------|--|--------------------|-------------------------------------|--|--------------------|-------------------------------------|--|--------------------|-------------------------------------|
| | $\frac{-E_{1/2}}{(V, \text{ gegen } SCE)}$ | $i_a, \text{ Div}$ | F_0 ($[X]$) $\times 10^{+7}$ | $\frac{-E_{1/2}}{(V, \text{ gegen } SCE)}$ | $i_a, \text{ Div}$ | F_0 ($[X]$) $\times 10^{+8}$ | $\frac{-E_{1/2}}{(V, \text{ gegen } SCE)}$ | $i_a, \text{ Div}$ | F_0 ($[X]$) $\times 10^{+8}$ |
| 0,000 | 0,5790 | 97,5 | — | 0,5695 | 74,5 | — | 0,5810 | 75,0 | — |
| 0,025 | 0,8100 | 84,0 | 5,82 | 0,8180 | 72,0 | 1,99 | 0,8482 | 68,5 | 8,8 |
| 0,050 | 0,8310 | 84,0 | 29,16 | 0,8410 | 71,5 | 11,69 | 0,8700 | 69,5 | 46,4 |
| 0,075 | — | — | — | 0,8545 | 71,5 | 32,96 | 0,8825 | 68,5 | 122,8 |
| 0,100 | 0,8500 | 83,0 | 126,90 | 0,8640 | 71,0 | 68,79 | 0,8920 | 68,0 | 256,5 |
| 0,125 | 0,8565 | 83,0 | 208,80 | 0,8700 | 71,5 | 108,10 | 0,9010 | 67,0 | 519,5 |
| 0,150 | 0,8625 | 83,5 | 329,10 | 0,8777 | 71,0 | 198,40 | 0,9090 | 67,5 | 953,0 |
| 0,175 | 0,8680 | 82,0 | 511,10 | 0,8840 | 71,5 | 317,10 | 0,9145 | 68,0 | 1443,0 |
| 0,200 | 0,8725 | 81,5 | 726,30 | — | — | — | 0,9210 | 66,5 | 2430,0 |
| 0,225 | 0,8700 | 83,5 | 1001,00 | — | — | — | — | — | — |
| 0,250 | — | — | — | — | — | — | 0,9295 | 66,0 | 4701,0 |

geführt. Die Werte der Bildungskonstanten der Gesamtreaktion sind in Tab. 2 zusammengefaßt und mit den Werten im Cadmium—Propylen-diaminsystem in wäßrigem Medium verglichen.

Tabelle 2

| Stabilitätskonstante | wäßrig ¹ | 25% | 50% | 75% |
|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| β_1 | 1×10^9 | $5,0 \times 10^8$ | $5,0 \times 10^9$ | $2,0 \times 10^{10}$ |
| β_2 | 1×10^9 | $4,0 \times 10^{10}$ | $1,0 \times 10^{11}$ | $1,0 \times 10^{12}$ |
| β_3 | $3,45 \times 10^{11}$ | $6,9 \times 10^{11}$ | $5,3 \times 10^{12}$ | $4,5 \times 10^{12}$ |
| β_4 | — | — | — | $10,25 \times 10^{13}$ |

Es ist offenbar, daß in wäßrigem *DMF* von 25—50% die Anzahl der komplexen Species drei beträgt. In 75proz. *DMF* jedoch sind vier komplexe Species anwesend. Die Stabilitätskonstanten der Gesamtreaktion steigen an mit zunehmenden Gehalten der Lösungen an *DMF*.

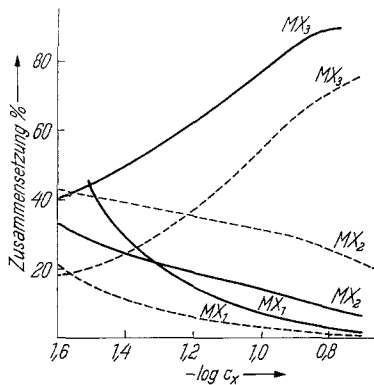


Abb. 1. Zusammensetzung (%) verschiedener Species des Cd^{2+} -Propylen-diaminsystems in 25proz. (unterbrochene Linien) und 50proz. (ausgezogene Linien) *DMF*

Die prozentuelle Verteilung des in verschiedenen Formen anwesenden Cadmiums als Funktion des Logarithmus der Ligandkonzentration wurde mittels nachstehender Gleichungen berechnet:

$$\frac{M}{C_M} = \frac{1}{F_0([X])}$$

und

$$\frac{MX_j}{C_M} = \frac{\beta_j([X])_j}{F_0([X])}$$

worin M die Konzentration der nicht komplexgebundenen Metallionen, $[MX_j]$ die Konzentration der j -ten Komplexspecies und C_M die Gesamtmenge der dem System hinzugefügten Metallionen bedeuten. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 gezeigt.

Da die Reduktion diffusionsabhängig ist, kann Cadmium polarographisch in Propylendiaminlösung bestimmt werden.

Einer der Autoren (*A. K. M.*) dankt der Universität von Rajasthan für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- ¹ *H. M. Irving, R. J. P. Williams, D. T. Ferret 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 *A. K. Maheshwari, D. S. Jain und J. N. Gaur*, Mh. Chem. **106**, 1033 (1975).
- ⁵ *A. K. Maheshwari, D. S. Jain und J. N. Gaur*, J. Indian Chem. Soc. (Accepted).
- ⁶ *A. K. Maheshwari, D. S. Jain und J. N. Gaur*, Bull. Acad. Polon. Sci. **22**, 987 (1974).
- ⁷ *DeFord und D. N. Hume*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5321 (1951).
- ⁸ *H. Irving*, Adv. Polarogr. **1**, 42 (1960).
- ⁹ *D. S. Jain und J. N. Gaur*, Bull. Acad. Polon. Sci. **14**, 783 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. D. S. Jain
University of Rajasthan
B 150 Mangal Marg Bapu Nagar
Jaipur-302004
Indien