

DAS OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE VERHALTEN EINIGER ÄTHYLENDIAMINCHROM(III)KOMPLEXE

E. FISCHEROVÁ, O. FISCHER

Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Universität J. E. Purkyně in Brno

Lehrstuhl für physikalische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-
Universität in Bratislava

Je popsáno chování některých komplexů trojmocného chromu s etylen-
diaminem v různých prostředích. Je diskutován vznik sekundárních zářezů.

Im Rahmen der systematischen Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Chromkomplexe wurden drei Äthylendiaminkomplexe des dreiwertigen Chroms oszillopolarographisch untersucht. Es waren: der Triäthylendiaminkomplex, der *cis*-Dichlorodiäthylendiaminkomplex und der zweikernige Tetraäthylendiamin-diol-dichromkomplex (Abb. 1a-c).

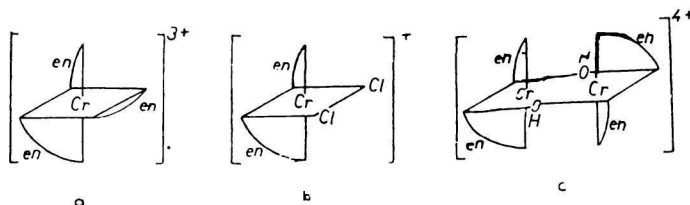


Abb. 1a—c.

Die letzten zwei Komplexe stammten aus der Sammlung von prof. Dubský, der Triäthylendiaminkomplex wurde nach [1] hergestellt. Die Identität der Komplexe wurde durch Absorptionsspektren [2, 3] kontrolliert. Die Konzentration des Depolarisators war $2 \cdot 10^{-3}$ M, bei dem zweikernigen Komplex $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Als Grundelektrolyte wurden Lösungen des Kaliumchlorids und Äthylendiamindihydrochlorids mit geeigneten Zugaben der Salzsäure oder der Natronlauge angewandt. In Pufferlösungen können Komplexe mit den Bestandteilen des Puffers gebildet werden und die Interpretation der Einschnitte ist manchmal schwierig.

Es wurde fast ausschliesslich mit der strömenden Quecksilberelektrode unserer Konstruktion [4] gearbeitet, weil die Oberfläche der Tropfelektrode durch das metallische Chrom passiviert wird. Die Intensität des Wechselstromes war in meisten Fällen 0,65 mA. Die $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven wurden am Polaroskop P 576 registriert.

Obwohl bei allen drei Komplexen die Reduktion in zwei Stufen vorgeht, das heisst die erste Stufe vom dreiwertigen zum zweiwertigen Chrom und die zweite vom zweiwertigen Chrom zum Metall, ändert sich die Anzahl und die Form der Einschnitte je nach der Art des Komplexes und der Zusammensetzung der Lösung.

Die erste Stufe der Reduktion des *Triäthylendiaminkomplexes* findet bei Potentialen rund -1 V statt. Der Einschnitt verschiebt sich mit steigenden pH-Werten zu negativeren Potentialen. Die Reduktion ist reversibel, besonders beim Überschuss von freiem Äthylendiamin in der Lösung (Abb. 2b). In anderen Medien ist der anodische Einschnitt

ziemlich breit und entspricht einem Gemisch von teilweise hydrolysierten Komplexen des zweiwertigen Chroms (Abb. 2a).

Im alkalischen Milieu ohne Äthylendiamin ist die Reduktion durch schwerlösliche Hydroxokomplexe des zweiwertigen Chroms gebremst. Der ursprüngliche Einschnitt ist kleiner geworden; die Reduktion findet in grösstem Masse erst bei negativeren Potentialen statt und äussert sich in Form eines breiten Lappens (Abb. 2c).

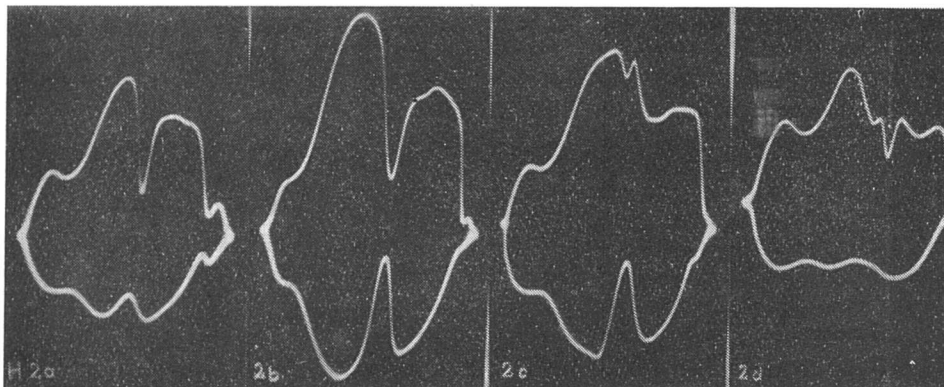


Abb. 2. Ozsillographische Kurve $dE/dt = f_1(E)$.
 $2 \cdot 10^{-3}$ M- $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ in Lösungen: a) 0,5 M-en(HCl)₂; b) 0,5 M-en(HCl)₂ + 0,95 N-NaOH;
 c) 1 N-KCl + $2 \cdot 10^{-2}$ N-HCl; d) 0,5 M-en(HCl)₂ nach 48 Stunden.

Der Triäthylendiaminkomplex wird ziemlich langsam hydrolysiert. Nach längerer Zeit wird durch Einwirkung von Spuren des zweiwertigen Chroms in saueren Lösungen wahrscheinlich der Diaquodiäthylendiaminkomplex gebildet, der sich durch einen neuen Einschnitt äussert (Abb. 2d). In alkalischer Lösung des Äthylendiamins kommt es nach längerem Stehen zu keinen Änderungen des Ozsillogramms mehr.

Der *cis*-Dichlorodiäthylendiaminkomplex wird in saueren Lösungen zu Komplexen des zweiwertigen Chroms beim Potential $-0,75$ V reduziert (Abb. 3a). Das positivere

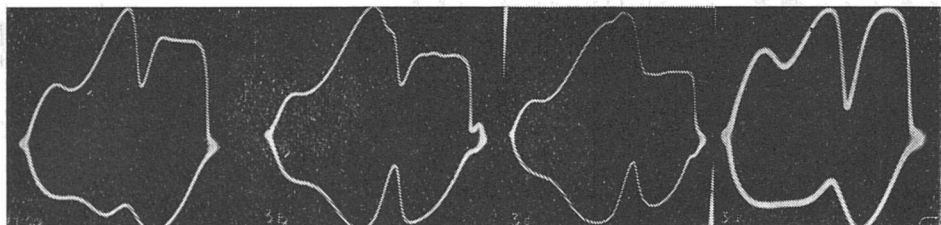


Abb. 3. Ozsillographische Kurve $dE/dt = f_1(E)$.
 $2 \cdot 10^{-3}$ M- $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]^+$ in Lösungen: a) 0,5 M-en(HCl)₂ + $3 \cdot 10^{-2}$ N-HCl; b) 0,5 M-en(HCl)₂ +
 + 0,5 N-NaOH; c) 1 N-KCl + $3 \cdot 10^{-2}$ N-NaOH; d) 0,1 N-HClO₄.

Reduktionspotential dieses Komplexes ist durch die Anwesenheit von zwei Chloratomen in der Koordinationssphäre verursacht. Obwohl der gegenüberliegende anodische Einschnitt nicht ganz entwickelt ist, können wir diese Reduktionsstufe für quasireversible halten. Im alkalischen Milieu mit Äthylendiamin (Abb. 3b) findet die Reduktion bei

negativeren Potentialen (rund $-1,2$ V) statt und hat einen mehr reversiblen Charakter, wie aus der Vertiefung des anodischen Einschnittes hervorgeht. Offensichtlich werden die Äthylendiaminchromkomplexe durch Anwesenheit des Äthylendiamins stabilisiert.

Die Lage des kathodischen Einschnittes ist dem Einschnitte des Triäthylendiaminkomplexes in demselben Milieu nahe. Nach spektroskopischen Ergebnissen geht die alkalische Hydrolyse dieses Komplexes auch beim Überschuss von freiem Äthylendiamin unter Bildung des Dihydroxodiäthylendiaminkomplexes vor. Aus den Spektren kann man aber nicht entscheiden, ob es sich um einkernige oder mehrkernige Komplexe handelt.

Es ist wahrscheinlich, dass bei der Elektrolyse die Hydrolyse grösstenteils in der Zwischenphase vorgeht. In dem Austauschmechanismus spielen die Chromokomplexe eine wichtige Rolle [5, 6].

In frischer alkalischen Lösung des Kaliumchlorids (Abb. 3c) bildet sich statt des kathodischen Einschnittes ein rechteckiger Lappen. Die Reduktion ist wahrscheinlich (ähnlich wie beim Triäthylendiaminkomplex) durch Bildung von schwerlöslichen Hydroxokomplexen des zweiwertigen Chroms gebremst. Schwer findet man eine Erklärung für die Vertiefung des anodischen Einschnittes in diesem Milieu. Aus der Abhängigkeit der Einschnittstiefe von der Depolarisatorskonzentration geht hervor, dass dieser Einschnitt teilweise kapazitiven Charakter hat. Die Änderung der Kapazität der Doppelschicht kann durch Desorption schwerlöslicher Chromokomplexe verursacht werden.

Die Hydrolyse dieses Komplexes geht ziemlich rasch auch in der ganzen Lösung vor. Im alkalischen Milieu mit Äthylendiamin hat die oszillopolarographische Kurve nach längerer Zeit dieselbe Form wie beim zweikernigen Diol-Komplex (siehe Abb. 4d) was

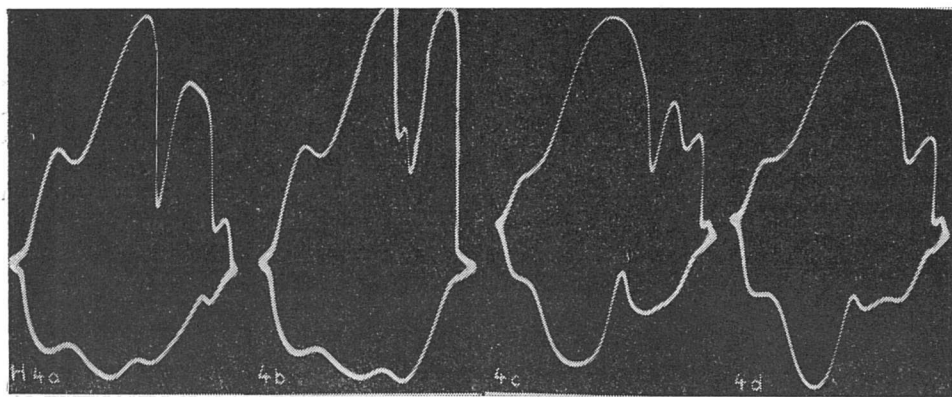


Abb. 4. Oszillopolarographische Kurve $dE/dt = f_1(E)$.

$1 \cdot 10^{-3}$ M- $[en_2Cr(OH)_2Cr en_2]^{4+}$ in Lösungen: a) 0,5 M-en(HCl)₂; b) 0,5 M-en(HCl)₂ + $2 \cdot 10^{-2}$ N-HCl; c) 0,5 M-en(HCl)₂ + 0,95 N-NaOH; d) dieselbe Lösung nach 48 Stunden.

mit dem spektroskopischen Befund im Einklang ist. Bei der sauren Hydrolyse entsteht hauptsächlich der *cis*-Diaquodiäthylendiaminkomplex (Abb. 3d). Er wird bei demselben Potential wie der ursprüngliche *cis*-Dichlorokomplex reduziert. Die Deformation der Kurve bei negativeren Potentialen fehlt in diesem Falle aber völlig.

Bei dem zweikernigen Diol-Komplex werden beide Zentralatome zum zweiwertigen Chrom bei demselben Potential reduziert, wie es auch aus dem Vergleich der Höhen von polarographischen Kurven zu ersehen ist. Es bildet sich in neutralen und schwach sauren

Lösungen ein gut entwickelter Einschnitt bei $-1,1$ V (Abb. 4a). Wir nehmen an, dass die Reduktion beträchtliche Änderungen in der Zusammensetzung der Chromokomplexe zur Folge hat. Bei der Rückoxydation wird der ursprüngliche zweikernige Diol-Komplex wahrscheinlich nie regeneriert, so dass die Reduktion als irreversible bezeichnet werden muss, obwohl in manchen Lösungen der anodische und der kathodische Einschnitt sehr nahe liegen.

In sauren Medien äussert sich der Diol-Komplex durch zwei naheliegende Einschnitte (Abb. 4b). Der positivere Einschnitt entspricht dem Diaquodiäthylendiaminkomplex. Der Mechanismus seiner Entstehung ist zur Zeit nicht erklärt. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die Spaltung des zweikernigen Komplexes nur in der Zwischenphase vorgeht. Im alkalischen Milieu kann es dagegen zu einer weiteren Polymeration der Hydroxokomplexe kommen, so dass ein noch negativerer Einschnitt gebildet wird (Abb. 4c). Nach längerer Zeit verschwindet der ursprüngliche Einschnitt des zweikernigen Komplexes völlig.

Die Reduktion der Komplexe des zweiwertigen Chrms findet bei negativeren Potentialen als $-1,3$ V statt. Sind die Einschnitte genügend deutlich (siehe Abb. 2a, 4a), dann steht dem kathodischen Einschnitt ein anodischer gegenüber, als ob dieser Vorgang reversibel wäre. Wir nehmen an, dass nach der Reduktion des Chromokomplexes das Metall erst nach einer Zeit ausgeschieden wird. Wenn das Potential der Elektrode wieder nach positiveren Werten strebt, können die bisher nicht zerlegten Komplexe zum Komplex des zweiwertigen Chrms oxydiert werden. Diese Annahme wird durch Versuche an der Tropfelektrode unterstützt. Dort macht sich der reversible anodische Einschnitt gar nicht deutlich.

Die oszillographische Polarographie ermöglicht die Entdeckung der sowohl durch spontane Hydrolyse als auch in der Zwischenphase entstandenen Produkte. Zum Studium der Kinetik der Hydrolyse ist sie in diesem Falle leider nicht geeignet, weil eine ziemlich grosse Menge des zweiwertigen Chrms entsteht, das diese Reaktion katalytisch beschleunigt.

Zusammenfassung

Es wurde das oszillographische Verhalten des Triäthylendiaminchrom(III)komplexes, des *cis*-Dichlorodiäthylendiaminchrom(III)komplexes und des Tetraäthylendiamin-diol-dichromkomplexes in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen des Kaliumchlorids und Äthylendiamindihydrochlorids verfolgt. Das Entstehen der sekundären Einschnitte wurde durch Bildung von Hydrolyseprodukten, die spontan in der Lösung oder katalytisch in der Zwischenphase entstehen, erklärt.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Э. ФИШЕРОВА, О. ФИШЕР

Кафедра теоретической и физической химии Естественного факультета
университета им. Я. Е. Пуркине в Брно

Кафедра физической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского в Братиславе

Исследовалось осциллополярографическое поведение триэтилендиаминового, *цис*-дихлордиэтилендиаминового и тетраэтилендиамин-диолового комплекса трехвалентного хрома в кислых, нейтральных и щелочных растворах хлористого калия и дихлоргидрата этилендиамина. Возникновение вторичных зубцов было объяснено образованием продуктов гидролиза, возникающих самопроизвольно в растворе или каталитически в границе раздела фаз.

LITERATUR

1. Linhard M., Weigel M., Z. anorg. allgem. Chem. 271, 115 (1952). — 2. Schläfer H. L., Kling O., Z. anorg. allgem. Chem. 287, 296 (1956). — 3. Linhard M., Weigel M., Z. physik. Chem. (Frankfurt) 5, 20 (1955). — 4. Fischerová E., Fischer O., Chem. zvesti 14, 743 (1960). — 5. Elving P. J., Zemel B., Can. J. Chem. 37, 247 (1959). — 6. Hunt J. B., Earley J. E., J. Am. Chem. Soc. 82, 5312 (1960).

Dr. Eva Fischerová, Brno, Koilářská 2, Katedra teoretické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty.

Dr. Oldřich Fischer, Bratislava, ul. Odbojárov, Katedra fyzikálnej chémie Farmaceutickej fakulty.