



Doctoral Thesis

## Protonierte Metallkomplexe mehrzähliger Liganden

**Author(s):**

Szilárd, Imre

**Publication Date:**

1961

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150372> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3218

# Protonierte Metallkomplexe mehrzähliger Liganden

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

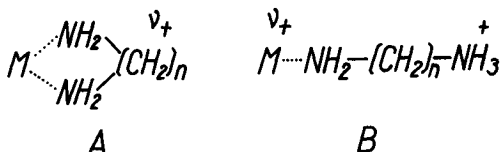
vorgelegt von  
Imre Szilárd  
dipl. Ing.-Chem.  
Ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach  
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Heilbronner

Juris-Verlag Zürich  
1961

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Es ist vorauszusehen, dass gewisse Chelatkomplexe befähigt sein werden, Protonen zu binden. An das eine Stickstoffatom eines Alkyldiamins kann man sich z. B. ein Metallion und an das andere ein Proton gebunden denken und der dabei resultierende Hydrogenmetallkomplex B sollte, wenn der Chelateffekt klein ist, keine viel geringere Stabilität als der Chelatkomplex A aufweisen:



Sobald die Chelatringe grösser sind als 5- bis 6-gliedrig, müssen wir deshalb das Auftreten von protonierten Metallkomplexen in den Gleichgewichtsgemischen erwarten, so dass neben der Serie der normalen monoklearen Komplexe  $\text{MZ}$ ,  $\text{MZ}_2$ ,  $\text{MZ}_3 \dots$  auch die Hydrogenkomplexe  $\text{MHZ}$ ,  $\text{MHZ}_2$ ,  $\text{M(HZ)}_2 \dots$  Berücksichtigung finden sollten.

Die Hydrogenkomplexe erschweren die Aufklärung der Gleichgewichte derart, dass sie von den meisten Autoren einfach vernachlässigt worden sind. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, mit der man die Konzentration sämtlicher zu erwartender monometallischer Addukte, also auch der protonierten Metallkomplexe erhalten kann. In Serien von Lösungen, in denen sowohl das Verhältnis  $[\text{M}]_{\text{tot}}/[\text{Z}]_{\text{tot}}$ , als auch die Totalkonzentration des aziden Wasserstoffs (und damit die Protonierungsgrade des Liganden und der Komplexe) systematisch geändert werden, hat man dabei sowohl die Wasserstoffionenkonzentration  $[\text{H}]$  als auch die Konzentration  $[\text{M}]$  des nicht komplexierten Metallions als direkte Bestimmungsstücke zu messen.

Der Anwendung der Methode werden dadurch Grenzen gesetzt, dass es nur für wenige Metallionen Konzentrationsrichtig ansprechende Elektroden gibt. Dieser Umstand bedingte die Auswahl der bearbeiteten Beispiele.

Als Metallion mit oktaedrischer Koordination wurde  $\text{Cd}^{2+}$  gewählt, weil eine Kadmiumamalgam-Elektrode verwendet werden kann. Folgende Systeme wurden untersucht:

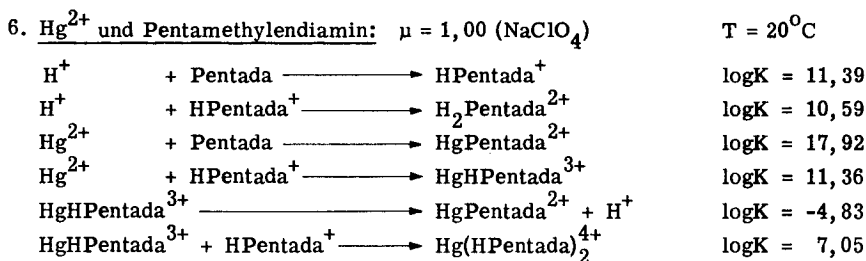
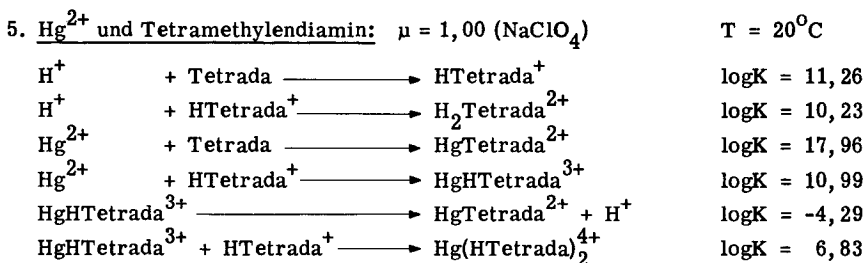
1. <u>Cd<sup>2+</sup> und Malonat:</u> $\mu = 1,00$ (NaClO <sub>4</sub> )		T = 20°C
H <sup>+</sup>	+ Mal <sup>2-</sup> → HMal <sup>-</sup>	logK = 5,03
H <sup>+</sup>	+ HMal <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> Mal	logK = 2,61
Cd <sup>2+</sup>	+ Mal <sup>2-</sup> → CdMal	logK = 1,94
Cd <sup>2+</sup>	+ HMal <sup>-</sup> → CdHMal <sup>+</sup>	logK = 0,67
CdHMal <sup>+</sup>	→ CdMal + H <sup>+</sup>	logK = -3,80
CdMal	+ Mal <sup>2-</sup> → Cd(Mal) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	logK = 1,25
2. <u>Cd<sup>2+</sup> und Succinat:</u> $\mu = 1,00$ (NaClO <sub>4</sub> )		T = 20°C
H <sup>+</sup>	+ Succ <sup>2-</sup> → HSucc <sup>-</sup>	logK = 5,11
H <sup>+</sup>	+ HSucc <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> Succ	logK = 3,98
Cd <sup>2+</sup>	+ Succ <sup>2-</sup> → CdSucc	logK = 1,67
Cd <sup>2+</sup>	+ HSucc <sup>-</sup> → CdHSucc <sup>+</sup>	logK = 0,99
CdHSucc <sup>+</sup>	→ CdSucc + H <sup>+</sup>	logK = -4,44
CdSucc	+ Succ <sup>2-</sup> → Cd(Succ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	logK = 1,18
3. <u>Cd<sup>2+</sup> und Trimethyldiamin:</u> $\mu = 1,00$ (Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )		T = 20°C
H <sup>+</sup>	+ Trida → HTrida <sup>+</sup>	logK = 10,90
H <sup>+</sup>	+ HTrida <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> Trida <sup>2+</sup>	logK = 9,24
Cd <sup>2+</sup>	+ Trida → CdTrida <sup>2+</sup>	logK = 4,72
Cd <sup>2+</sup>	+ HTrida <sup>+</sup> → CdHTrida <sup>3+</sup>	logK = 1,86
CdHTrida <sup>3+</sup>	→ CdTrida <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	logK = -8,03
4. <u>Cd<sup>2+</sup> und Tetramethyldiamin:</u> $\mu = 1,00$ (Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )		T = 20°C
H <sup>+</sup>	+ Tetrada → HTetrada <sup>+</sup>	logK = 11,22
H <sup>+</sup>	+ HTetrada <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> Tetrada <sup>2+</sup>	logK = 10,06
Cd <sup>2+</sup>	+ Tetrada → CdTetrada <sup>2+</sup>	logK = (3,6)
Cd <sup>2+</sup>	+ HTetrada <sup>+</sup> → CdHTetrada <sup>3+</sup>	logK = 2,3
CdHTetrada <sup>3+</sup>	→ CdTetrada <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	logK = (-9,9)

Die Ergebnisse entsprechen weitgehend den Erwartungen. Da das Hydrogenmalonation HMal<sup>-</sup> schwächer basisch ist als Azetat (pK der Essigsäure = 4,60), wird der Hydrogenmalonatkomplex eine kleinere Stabilität aufweisen als der Azetatkomplex (logK = 1,02). Das Hydrogensuccination HSucc<sup>-</sup> hat aber nur noch eine um wenig niedrigere Basizität als Azetat, und auch CdHSucc<sup>+</sup> und CdAz<sup>+</sup> haben in der Tat ähnliche Stabilitäten. Sowohl CdHMal<sup>+</sup> als auch CdHSucc<sup>+</sup> haben die Azidität einer leicht azidierten Karbonsäure. Die Daten zeigen, dass beim Zugeben von Malon-

und Bernsteinsäure zu Kadmium erhebliche Mengen der Hydrogenkomplexe entstehen. Es sind beim Erhöhen des pH-Wertes zuerst entstehende Teilchen, die dann abgelöst werden durch  $\text{CdZ}$  und  $\text{CdZ}_2^{2-}$  und sie erreichen Maximalkonzentration des Metalls.

Monoprotoniertes Tri- und Tetramethyldiamin sind nicht weniger basisch als  $\text{NH}_3$ . Die Komplexe  $\text{CdHTrida}^{3+}$  und  $\text{CdHTetrada}^{3+}$  sind aber etwas weniger stabil als  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  ( $\log K = 2,5$ ). Beim Zugeben von  $\text{Cd}^{2+}$  zu den sauren Lösungen und Erhöhen des pH-Wertes tritt wiederum zuerst der Hydrogenkomplex auf und erreicht zwischen  $\text{pH} = 8$  und  $9$  die Maximalkonzentration mit etwa 25% des Gesamtwertes. Das ist aber auch das pH-Gebiet in dem sich bereits  $\text{CdOH}^+$  und eventuell Polynukleare zu bilden beginnen. Aus diesem Grunde konnte die Stabilität der 1:2 Komplexe nicht erhalten werden und  $K_{MZ}^H$  sowie  $K_{MHZ}$  sind beim Tetramethyldiamin mit erheblicher Unsicherheit behaftet.

Als zweites Kation wurde  $\text{Hg}^{2+}$  untersucht, da eine Elektrode aus flüssigem Quecksilber ausgezeichnet konzentrationsrichtig auf seine Ionen anspricht. Der Einfluss der Anwesenheit von I-wertigem Quecksilber auf die Gleichgewichte wurde diskutiert. Als Komplexbildner dienten zwei langkettige Diamine:



Komplexchemisch verhält sich das Kation  $\text{Hg}^{2+}$  ausnehmend. Es lagert zwei  $\text{NH}_3$ -Molekeln sehr stark zum linear gebauten  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  an ( $\log K_1 = 8,8$ ;  $\log K_2 = 8,7$ ) und vermag dann noch zwei weitere  $\text{NH}_3$  viel schwächer zu binden. Da man zwischen den gegenüber liegenden starken Koordinationsstellen des  $\text{Hg}^{2+}$  mit einer 6-

bzw. 7-gliedrigen Atomkette keine spannungsfreie Brücke schlagen kann, sind die Komplexe  $\text{HgTetrada}^{2+}$  und  $\text{HgPentada}^{2+}$  nur wenig stabiler als  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  (man vergleiche mit  $\log K_1 \cdot K_2 = 17,5$ ). Das ist der Grund, weshalb das Quecksilber bevorzugt Hydrogenkomplexe bildet. Sowohl  $\text{HgHTetrada}^{3+}$ , als auch  $\text{HgHPentada}^{3+}$  sind sogar etwas stabiler als  $\text{HgNH}_3^{2+}$ , obschon der protonierte Komplexbildner eine positive Ladung trägt. Wenn man  $\text{Hg}^{2+}$  zu den Lösungen der diprotonierten Diamine hinzufügt, so entstehen die Hydrogenkomplexe schon in stark saurer Lösung und machen bei  $\text{pH} = 2$  etwa 98% des Gesamtmetalls aus. Es sind Protonendonatoren mit  $\text{pK}$ -Werten von 4,3 und 4,8, so dass zwischen  $\text{pH} = 4$  und 5 aus  $\text{HgHZ}^{3+}$ ,  $\text{HgZ}^{2+}$  entsteht. Zugleich bildet sich aber der Bis-Hydrogenkomplex  $\text{Hg}(\text{HZ})_2^{4+}$ , der seine Protonen erst oberhalb  $\text{pH} = 8$  verliert, ein Gebiet, das nicht mehr untersucht worden ist.