

Zusammensetzung und Stabilität des Thallium(I)-Komplexes der β -Mercaptopropionsäure

Von

R. S. Saxena, K. C. Gupta und L. Mittal

Aus dem Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College,
Jaipur, Indien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1968)

Durch potentiometrische und konduktometrische Titrations wird die genaue Zusammensetzung des Komplexes untersucht, der sich aus Thallium(I) und β -Mercaptopropionsäure in wäßriger 0,1*M*-KNO₃-Lösung bildet. Es zeigt sich, daß Thallium nur einen einzigen Komplex bildet. Er ist farblos, hat die Molzusammensetzung 1 : 1 und liegt besonders im pH-Bereich 9,0—10,5 vor. Durch Anwendung der von Calvin und Melchior erweiterten Meßmethode von Bjerrum wird für drei verschiedene Temperaturen der Wert der Komplexbildungskonstante bestimmt. Als Werte für $\log K$ ergaben sich bei 20° 2,775, bei 30° 2,850 und bei 40° 2,935. Die Werte der thermodynamischen Zustandsfunktionen berechnen sich für die Komplexbildung zu $\Delta G = -3,95$ kcal/Mol, $\Delta H = -3,34$ kcal/Mol und $\Delta S = +2,01$ cal/grad.

The precise nature of the complex formation between Thallium(I) and β -mercaptopropionic acid in aqueous 0.1*M*-KNO₃ has been investigated by potentiometric and conductometric titration techniques. It was found that Tl(I) forms only one, 1 : 1, colourless complex predominating at pH 9.0—10.5. The stability constant of the complex has been determined by applying Calvin and Melchior's extension of Bjerrum's method at three different temperatures. The $\log K$ values were found to be 2.775, 2.850 and 2.935 at 20, 30 and 40° C respectively. The thermodynamic functions of complexation, ΔG , ΔH and ΔS were also evaluated at 30° C and found to be -3.95 K-cal/mole, -3.34 K-cal/mole and $+2.01$ Cal/deg. respectively.

Einleitung

In letzter Zeit hat sich auf dem Gebiet der Koordinationschemie das Interesse stark auf die Komplexe der Mercaptosäuren und anderer schwefelhaltiger Verbindungen konzentriert, die mit ihrer vorhandenen aktiven Sulphydrylgruppe mit verschiedenen Metallionen¹⁻⁷ Verbindungen eingehen. In früheren Arbeiten⁸⁻¹¹ untersuchten wir die Zusammensetzung der Komplexe der Thioäpfelsäure mit Metallen wie Ag^+ , Ni^{++} , Zn^{++} , Tl^+ und bestimmten die Komplexkonstanten und die Werte der thermodynamischen Funktionen. Die erhaltenen Resultate ließen es uns interessant erscheinen, diese Untersuchungen auch auf die Komplexe der β -Mercaptopropionsäure (*MPS*) mit verschiedenen Metallionen auszuweiten. In der Literatur gibt es keine Mitteilung über das Tl(I) —*MPS*-System. Daher führten wir die folgenden Untersuchungen durch. Wir beschreiben die Untersuchung der Zusammensetzung und die Bestimmung der Komplexkonstante des Tl(I) -Komplexes der *MPS* mittels potentiometrischer und konduktometrischer Methoden. Weiters bestimmten wir die Werte von ΔG , ΔH und ΔS bei 30°C für die Komplexierung.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten β -Mercaptopropionsäure (99,1% Evan's Chemetics, Inc., New York) und für TlNO_3 , NaOH , KNO_3 etc. p. a. Reagentien (B. D. H.). Die Lösungen wurden mit zweifach destill., von Luft befreitem Leitfähigkeitswasser hergestellt. Um Alterungs- und Hydrolyseeffekte auszuschalten, verwendeten wir immer frisch bereitete Lösungen.

Die pH-Messungen wurden auf einem Cambridge null deflection Laborgerät durchgeführt. Die verwendete Glaselektrode wurde gegen verschiedene

¹ D. L. Leussing, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3904 (1953).

² N. C. Li und R. A. Manning, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5225 (1955).

³ A. I. Busev, V. Nacu und G. P. Rudzit, J. Analit. Khim. **19** (3), 337 (1964).

⁴ M. Cefola und A. S. Tompa, Inorg. Chem. **1**, 290 (1962).

⁵ E. V. Varil'eva und T. K. Nedopkin, Nauck Konf. Kiew, 1957, 36-9 (Publ. 1959).

⁶ J. L. Bear, G. R. Choppin und J. V. Quagliano, J. Inorg. & Nucl. Chem. **25**, 513 (1963).

⁷ I. M. Klotz, G. H. Czerlinski und H. A. Fiess, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2920 (1958).

⁸ R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, J. Inorg. & Nucl. Chem. **30**, 189 (1968).

⁹ R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, Canad. J. Chem. **46**, 311 (1968).

¹⁰ R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, Austral. J. Chem. **21**, 641 (1968).

¹¹ R. S. Saxena und K. C. Gupta, J. Ind. Chem. Soc. **45** (B) (1968).

¹² M. Calvin und N. C. Melchior, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3270 (1948).

Pufferlösungen geeicht und gegen eine gesätt. Kalomelelektrode geschaltet. Die Verbindung zur Meßzelle erfolgte über eine niederohmige Salzbrücke. Obwohl man mit dem Gerät auf 0,01 pH-Einheiten ablesen kann, wurde die Fehlergrenze mit $\pm 0,02$ pH-Einheiten angenommen, um mögliche Fehler in der Eichung zu berücksichtigen. Alle pH-Titrationen wurden in wäßrigen 0,1*m*-KNO₃-Lösungen durchgeführt. Die Temperatur wurde durch einen elektrischen Thermostaten konstant gehalten.

Die Leitfähigkeitsmessungen führten wir mit einem LBR-Leitfähigkeitsmeßgerät der Wissenschaftlich-technischen Werkstätten GmbH., Weilheim/Obb., aus, das photoelektrisch arbeitet.

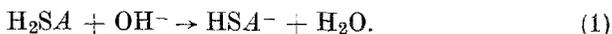
Die Versuche bestanden aus einer Reihe von pH- und konduktometrischen Titrationen der β -Mercaptopropionsäure mit gestellten NaOH-Lösungen in Abwesenheit bzw. Anwesenheit von Tl(I) bei verschiedenen Verhältnissen der Metallionenkonzentration zur Ligandenkonzentration.

Ergebnisse und Diskussion

Zusammensetzung: Um die Zusammensetzung der bei der Reaktion von Tl(I) und *MPS* gebildeten Komplexarten zu bestimmen, ermittelten wir die Anzahl der verdrängten Protonen in Lösungen, die Tl(I) und *MPS* in verschiedenen Verhältnissen enthielten, durch Titration mit gestellter Lauge.

Abb. 1 zeigt den Verlauf der pH- und konduktometrischen Titrationen von Lösungen, die $6,66 \cdot 10^{-3}$ *m* an *MPS* (Kurven 1 und 4), $6,66 \cdot 10^{-3}$ *m* an *MPS* und $6,66 \cdot 10^{-3}$ *m* an TlNO₃ (Kurven 2 und 5) und $6,66 \cdot 10^{-3}$ *m* an *MPS* und $3,33 \cdot 10^{-3}$ *m* an TlNO₃ (Kurve 3) waren, mit 0,1*m*-NaOH. Die Abszisse gibt die Mol NaOH pro Mol Ligand „*a*“ an und wird mit „*a*“ bezeichnet.

Das Auftreten von nur einem Wendepunkt (Abb. 1, Kurven 1 und 4), nämlich nach Zusatz von einem Mol Base pro Mol Ligand, entspricht der Neutralisation des Carboxylprotonen. Wenn man daher die freie *MPS*, die zwei ersetzbare Wasserstoffe aufweist, mit H₂SA symbolisiert, läßt sich die Reaktion im Bereich „*a*“ gleich 0 bis 1 wie folgt formulieren:



Das Fehlen eines Wendepunktes bei $a = 2$ zeigt, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen das Sulphydrylproton der *MPS* nicht erfaßt wird.

Setzt man Tl(I) in äquimolarer Konzentration zu (Abb. 1, Kurve 2), so ändert sich der Verlauf der Titrationskurve des freien Liganden als Folge der auftretenden Komplexbildung. Wie man sieht, fallen die beiden Kurven zusammen, bis ein Mol NaOH pro Mol Ligand zugesetzt worden sind. Da es von der relativen Affinität des Liganden zum Proton und zum Metallion abhängt, wie weitgehend der Wasserstoff verdrängt wird, zeigt der Zusammenfall der beiden Kurven im ersten Pufferbereich $a = 0-1$

an, daß die Affinität des Tl(I) zum Liganden nicht groß genug ist, um mit der relativ großen Wasserstoffionenkonzentration in saurem Gebiet konkurrieren zu können. Daher wird Tl(I) nicht in nennenswertem Maße gebunden, bis die Carboxylgruppe neutralisiert ist. Das Absinken der Kurve im Pufferbereich $\alpha = 1-2$ (wo nur noch das Sulfhydrylproton an

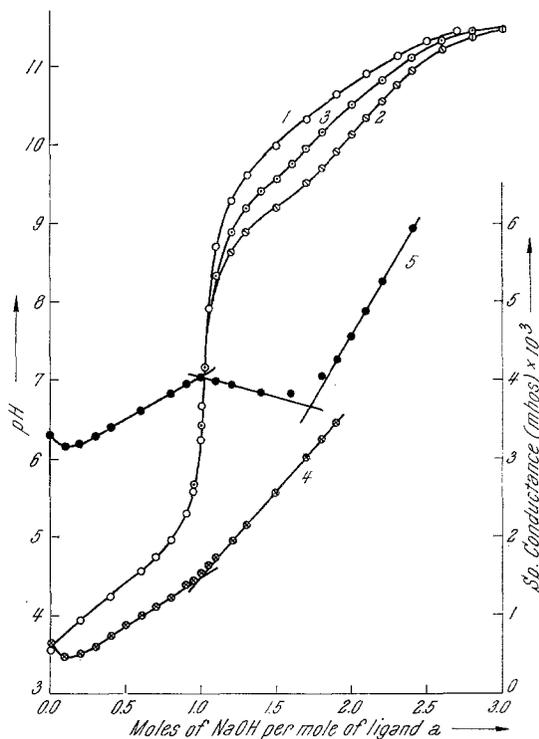


Abb. 1. Potentiometrische (Kurven 1—3) und konduktometrische (Kurven 4 und 5) Titrations von MPS in Abwesenheit bzw. Anwesenheit von Tl(I) mit $0,1m$ -NaOH; Kurven 1 und 4 $6,66 \times 10^{-3}m$ MPS; Kurven 2 und 5 $6,66 \times 10^{-3}m$ MPS und $6,66 \times 10^{-3}m$ -TlNO₃; Kurve 3 $6,66 \times 10^{-3}m$ -MPS und $3,33 \times 10^{-3}m$ -TlNO₃

das Ligandenanion gebunden ist) und das nachfolgende Überlappen der Kurven deutet jedoch darauf hin, daß sich als Folge der Verdrängung des Sulfhydrylprotons ein Komplex im Verhältnis 1 : 1 bildet.

Da die Verdrängungsreaktion



nur abläuft, wenn sie durch einen relativ hohen pH-Wert unterstützt wird, muß man annehmen, daß das Tl(I)-Ion nur schwach an das Mercaptidion des Liganden gebunden ist.

Das relative Absinken der Pufferkurven in Lösungen, die $Tl(I)$ und MPS im Verhältnis 1 : 2 enthalten (Abb. 1, Kurve 3), ist eine weitere Bestätigung für die Bildung eines schwachen 1 : 1-Komplexes. Einen weiteren Beweis für die Bildung des 1 : 1-Komplexes und die Verdrängung des Protons der SH-Gruppe durch $Tl(I)$ erhielten wir, indem wir das Natriumsalz der MPS in Abwesenheit bzw. Anwesenheit von $Tl(I)$ mit einer gestellten Alkalilösung titrierten.

Konduktometrische Untersuchungen

Abb. 1 (Kurven 4 und 5) zeigt die Änderung der Leitfähigkeit, wenn man eine Lösung von MPS in Abwesenheit oder Anwesenheit von $Tl(I)$ mit $NaOH$ titriert. Bei einer Titration, bei der eine starke Base zu einer schwachen Säure zugesetzt wird, hängt der Kurvenverlauf von der Konzentration und der Dissoziationskonstante der Säure ab. Die Kurven zeigen ein Minimum, weil bei kontinuierlichem Zusatz von $NaOH$ zu einer Lösung von MPS das im Anfang der Reaktion gebildete Salz die Ionisation der noch vorhandenen Säure unterdrückt, so daß die Leitfähigkeit abnimmt. Die steigende Salzkonzentration vergrößert aber ihrerseits die Leitfähigkeit, und die beiden gegenläufigen Effekte bewirken ein Minimum der Kurve. Es ergibt sich ein Knick der Kurve bei $a = 1$ (Abb. 1, Kurve 4), hinter welchem die Kurve dann linear verläuft. Für eine Lösung von MPS und $TlNO_3$ im Verhältnis 1 : 1 zeigt Abb. 1, Kurve 5, zwei Knicke bei $a = 2$ und $a = 3$, was der Neutralisierung des Carboxylproteins bzw. der Bildung von $TlSA^-$ durch Ersatz des leichtbeweglichen H^+ der SH-Gruppe durch das schwerer bewegliche $Tl(I)$ -Ion entspricht. Das steht mit den Gl. (1) und (2) in Übereinstimmung.

Die Ergebnisse sind ähnlich den durch potentiometrische Messungen erhaltenen und zeigen wiederum die Bildung eines schwachen 1 : 1-Komplexes.

Wir wollen besonders darauf hinweisen, daß sich kein mehrkerniger Komplex bildet, denn \bar{n} hängt, wie durch Messungen bei verschiedenen Konzentrationen an Metallion gezeigt werden konnte, nur von $[SA^{2-}]$ und nicht von der Gesamtmallionenkonzentration ab.

Stabilitätskonstanten

Um die Stabilitätskonstante des Tl — MPS -Komplexes aus den potentiometrischen Meßdaten abzuleiten, wendeten wir die Methode von *Bjerrum*¹³ in der von *Calvin* und *Melchior*¹⁴ erweiterten Form an. Wir gingen dabei wie schon in früheren Arbeiten vor⁸⁻¹¹.

¹³ *J. Bjerrum*, "Metal Amine formation in aqueous solutions", P. Hasse and Son, Copenhagen, 1941.

¹⁴ *J. C. Rossotti* und *H. Rossotti*, "The determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York (1961), pp. 86—87.

Die \bar{n} -Werte wurden aus Abb. 2 ermittelt, die die potentiometrische Titration von MPS mit Alkali in Gegenwart bzw. Abwesenheit von Tl(I) bei drei verschiedenen Temperaturen darstellt. Bei einem beliebigen

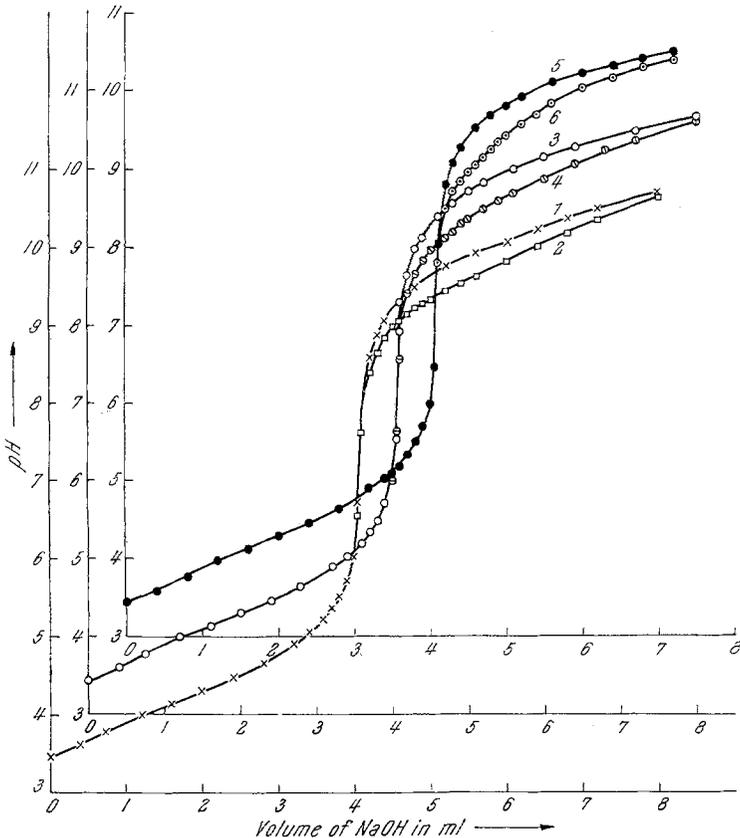


Abb. 2. Potentiometrische Titrationen von MPS in Abwesenheit bzw. Anwesenheit von Tl(I) mit 0,1*m*-NaOH bei drei verschiedenen Temperaturen; Kurven 1, 3 und 5: 3,0 ml *m*-KNO₃ und 8,0 ml *m*/20 MPS (Gesamt volumen 30,0 ml) bei 20, 30 bzw. 40° C; Kurven 2, 4 und 6: 3,0 ml *m*-KNO₃, 8,0 ml *m*/20-MPS und 5,0 ml *m*/50-TlNO₃ (Gesamt volumen 30,0) bei 20, 30 bzw. 40°.

pH-Wert gibt der horizontale Abstand zwischen den Kurven 1—2, 3—4 und 5—6 (entsprechend 20, 30 und 40° C) ziemlich genau den zusätzlichen Basenverbrauch oder die Gesamtzahl der komplexierten SA²⁻. Dividiert man diese Zahl durch das gesamte [Tl(I)] so erhält man \bar{n} . Bei jedem pH-Wert berechnet sich [SA²⁻] zu

$$[SA^{2-}] = \frac{[H_2SA]_{\text{total}} - [TIS A^-]}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1} \quad (3)$$

K_1 ($pK_1 = 4,38$) und K_2 ($pK_2 = 10,38$) bedeuten die erste und zweite Dissoziationskonstante der Säure. So erhielten wir eine Reihe von \bar{n} und $[SA^{2-}]$ -Werten und stellten die Bildungskurven auf. Die angenäherten Werte von $\log K$ wurden direkt bei $\bar{n} = 0,5$ abgelesen. Aus diesen Werten von $\log K$ wurde \bar{n} für bekannte Werte von $[SA^{2-}]$ berechnet. Diese errechneten Werte von \bar{n} wurden dann gegen $-\log [SA^{2-}]$ aufgetragen

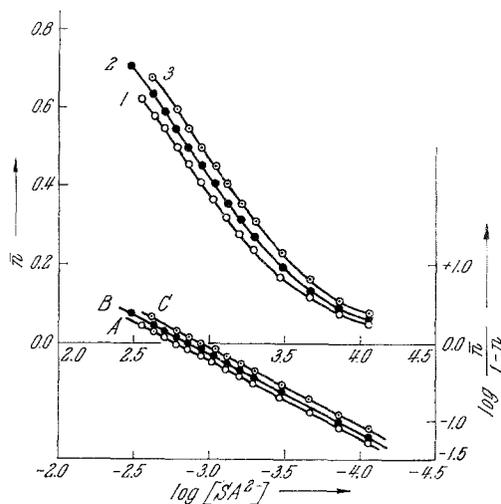


Abb. 3. Bildungskurven und Gerade. Kurven 1, 2 und 3: \bar{n} als Funktion von $-\log [SA^{2-}]$ bei 20, 30 bzw. 40°; Kurven A, B und C: $\log \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ als Funktion von $\log [SA^{2-}]$ bei 20, 30 bzw. 40°.

(Abb. 3, Kurven 1, 2 und 3 für 20 bzw. 30 bzw. 40° C). Aus diesen Kurven wurden die endgültigen Werte von $\log K$ ermittelt und ergaben sich zu 2,775 bei 20°, zu 2,850 bei 30° und 2,935 bei 40° C.

Zur Überprüfung der Werte von $\log K$ wendeten wir auch die graphische Methode von *Rossotti* und *Rossotti*¹⁴ für Einkomplexsysteme an und fanden, daß man eine Gerade erhält, wenn man $\log \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ gegen $\log [SA^{2-}]$ aufträgt, wobei $\log K$ als Abszissenabschnitt auftritt (Abb. 3, Kurven A, B und C für 20, 30 bzw. 40° C).

Thermodynamische Funktionen

Wir berechneten ΔG , ΔH und ΔS bei der Reaktion für 30° . Der Ausdruck¹⁵

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

gibt die Änderung der Freien Energie mit $-3,95$ kcal/Mol. ΔH wurde aus der Isobarengleichung¹⁵

$$d \ln K/d T = \Delta H/RT \quad (5)$$

bestimmt. (5) läßt sich umschreiben:

$$d \log K/d (1/T) = \Delta H/4,57. \quad (6)$$

Wir trugen die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen $\log K$ -Werte gegen $(1/T)$ auf. Der Anstieg der so erhaltenen Geraden ist zahlenmäßig gleich $-\Delta H/4,57$ ¹⁵. Der Wert von ΔH ergibt sich daraus zu $-3,34$ kcal/Mol.

Die Änderung der Entropie nach¹⁵

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \text{ ist } + 2,01 \text{ cal/Grad Mol.} \quad (7)$$

Aus den obigen Untersuchungen folgt, daß bei der Reaktion von $Tl(I)$ und MPS sich ein schwacher Komplex mit dem Molverhältnis 1 : 1 bildet. Die erhaltenen Zahlenwerte von K und den thermodynamischen Funktionen wurden schon angeführt.

Wir danken dem Unterrichtsministerium der indischen Regierung für die Gewährung eines Stipendiums an *K. C. G.*, der *Evan's Chemetics Inc.* New York für die kostenlos zur Verfügung gestellte *MPS* und Rektor *R. M. Advani* für die vermittelten Forschungsmöglichkeiten.

¹⁵ *K. B. Yatsimirskii* und *V. P. Vasil' ev*, "Instability Constants of complex compounds". Pergamon Press (1960).