

Polarographische Untersuchung der Methoxy-äthylthioglykolatkomplexe von Zink

Von

R. S. Saxena und **Randhir Singh**

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Januar 1971)

Polarographic Study of Methoxy Ethylthioglycolate Complexes of Zinc

Complexation of zinc by methoxyethylthioglycolate (*MET*) has been studied polarographically. The reduction of Zn^{2+} in *MET* solution has been found to be reversible and diffusion controlled involving a two-electron transfer process. Potential vs. concentration data at constant ionic strength ($\mu = 0.5M$) have been interpreted on the basis of the formation of three complex species ZnA^+ , ZnA_2 , and ZnA_3^- employing *DeFord* and *Hume's* method. The logarithms of their stability constants at 25° C were determined and found to be 3.95, 6.95, and 10.04, resp.

Wir untersuchten polarographisch die Komplexierung von Zink mit Methoxyäthylthioglykolat (*MET*). Es zeigte sich, daß die Reduktion von Zn^{2+} reversibel und diffusionskontrolliert verläuft, und daß es sich dabei um einen Zwei-Elektronen-Übertragungsprozeß handelt. Wir legten der Interpretation der Daten, die sich beim Auftragen von Potential gegen Konzentration bei konstanter Ionenstärke ergaben, die Vorstellung zugrunde, daß sich drei komplexe Species (ZnA^+ , ZnA_2 und ZnA_3^-) bilden. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Methode von *De Ford* und *Hume*. Die Bestimmung der Logarithmen der Stabilitätskonstanten bei 25° C führte zu Werten von 3.95, 6.95 bzw. 10.04.

Einleitung

Hydrosulfid- und Disulfidgruppen enthaltende organische Verbindungen wurden in den letzten Jahren wegen ihrer analytischen, synthetischen und biologischen Bedeutung eingehend untersucht. Diese schwefelhaltigen Liganden bieten verschiedene mögliche Koordinationsstellen, nämlich SH-, COOH- und OH-Gruppen. Das elektrochemische

Verhalten von Thiomalonsäure¹, β -Mercaptopropionsäure², Thiomilchsäure³, 3-Mercapto-1.2-propanediol⁴ und Methoxyäthylthioglykolat⁵ und einiger ihrer Metallkomplexe wurde bereits von *Saxena* und Mitarb. in diesen Laboratorien untersucht⁶⁻⁹. Auf eine polarographische Untersuchung des Zn-Methoxyäthylthioglykolatsystems findet man hingegen keinen Hinweis in der Literatur, und deshalb wurde die vorliegende Untersuchung durchgeführt.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten Methoxyäthylthioglykolat (*MET*) (98% Evan's Chemetics Inc., New York). Alle anderen Reagentien waren p. a. und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Stammlösungen wurden mit zweifach destill. luftfreien Leitfähigkeitswasser bereitet. Zur Unterdrückung von Maxima verwendeten wir Triton-X-100 (0.002%). Als Leitsalz diente KNO_3 .

Die Aufzeichnung der polarographischen Kurven erfolgte händisch mit einem Cambridge (Allzweck) Polarographen, wobei wir eine bei $25^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$ thermostatierte H-Zelle verwendeten. Eine äußere, gesätt. Kalomelektrode, die über eine Agar-Salzbrücke mit der Zelle in Verbindung stand, diente als Bezugs- und Referenzelektrode. Die Kapillarcharakteristika, gemessen in 0.5M- KNO_3 , waren: $m = 1.462 \text{ mg/Sek.}$, $t = 3.45 \text{ Sek.}$ (gegen eine gesätt. Kalomelektrode). Bei der Bestimmung von Halbstufenpotentialen und Diffusionsströmen wurden notwendige Korrekturen für den i_R -Abfall bzw. für den Reststrom angebracht.

Arbeitsweise

Zur Untersuchung von Komplexbildungen wurde eine Reihe von 1.0mm-ZnSO₄-Lösungen, die wechselnde Konzentrationen von *MET* und 0.002proz. Triton X-100 enthielten, hergestellt. Durch Zusatz der jeweils erforderlichen Mengen an KNO_3 wurde die Ionenstärke bei 0.5M aufrechterhalten. Die gründlich durchgemischten Lösungen wurden in die Zelle übergeführt und die Polarogramme aufgenommen. Wir trugen $E_{d.e.}$ * gegen $\log i/(i_a - i)$ auf und entnahmen daraus die Halbstufenpotentiale.

Resultate und Diskussion

Beim Auftragen von i_a gegen $h_{eff}^{1/2}$, beziehungsweise von i_a gegen die Zn^{2+} -Konzentration ergaben sich lineare Abhängigkeiten und Durch-

* $E_{d.e.} = E_{\text{Tropfelektrode}}$

¹ R. S. Saxena und K. C. Gupta, *Electrochim. Acta* **13**, 1749 (1968).

² R. S. Saxena und K. C. Gupta, *J. Indian Chem. Soc.* **47**, 101 (1970).

³ R. S. Saxena und Pratap Singh, *Indian J. Chem.* **7**, 1149 (1969).

⁴ R. S. Saxena und Pratap Singh, *Z. Naturforsch.* **24 B**, 1520 (1969).

⁵ R. S. Saxena und Randhir Singh, *Indian J. Chem.* **8**, 448 (1970).

⁶ R. S. Saxena und K. C. Gupta, *J. Polarograph. Soc.* **14**, 24 (1968).

⁷ R. S. Saxena und K. C. Gupta, *Z. Naturforsch.* **24 B**, 135 (1969).

⁸ R. S. Saxena und Pratap Singh, *Indian J. Chem.* **8**, 76 (1970).

⁹ R. S. Saxena und Pratap Singh, *Mh. Chem.* **101**, 512 (1970).

gang der Geraden durch den Ursprung, was auf das Vorliegen eines diffusionskontrollierten Vorganges bei der Reduktion hinwies. Alle Diagramme $\log i/(i_a - i)$ gegen $E_{d.e.}$ führten zu Geraden mit Steigungen, die mit den theoretischen Werten übereinstimmten (die mittlere Steigung war 0.031 ± 0.001), und die die Reversibilität der Reduktion anzeigten. Wir stellten fest, daß sich die Halbstufenpotentiale mit zunehmender *MET*-Konzentration gegen negativere Werte verlagerten; diese Verschiebung zeigt die Komplexbildung zwischen Zn^{2+} und Methoxyäthylthioglykolat-ion an (Tab. 1).

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale und Werte für verschiedene Funktionen

C_x Mole/Liter	$-E_{1/2}$ V	$F_0(X)$ $\cdot 10^{-2}$	$F_1(X)$ $\cdot 10^{-5}$	$F_2(X)$ $\cdot 10^{-7}$	$F_3(X)$ $\cdot 10^{-10}$
0.00	1.088	—	—	—	—
0.001	1.133	0.3338	0.3238	2.038	1.138
0.002	1.152	1.4718	0.7309	3.054	1.077
0.003	1.166	4.3800	1.4590	4.463	1.187
0.004	1.176	9.5800	2.3925	5.681	1.190
0.005	1.181	16.538	3.305	6.37	0.90

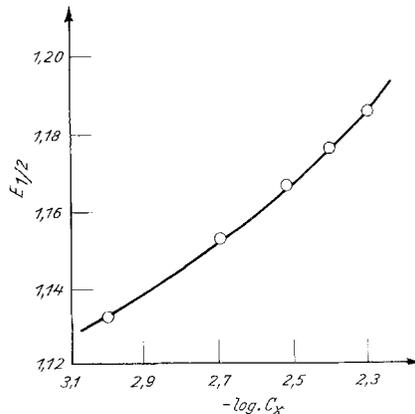


Abb. 1. Diagramm $E_{1/2}$ gegen $\lg C_x$ für das Zn-Methoxyäthylthioglykolat-system

Trägt man $E_{1/2}$ als Funktion der \lg *MET*-Konzentration auf, so erhält man eine Kurvenform, wie sie für Bildung von aufeinanderfolgenden Komplexen zu erwarten ist (Abb. 1). Wenn sich nur ein einziger starker Komplex bildete, ergäbe ein einfaches Diagramm $E_{1/2}$ gegen \lg *MET* genügend Information, um den Komplex aufzuklären. Bei aufeinanderfolgenden Komplexen sind eingehendere Rechnungen er-

forderlich. *De Ford* und *Hume*¹⁰ leiteten eine Reihe von Gleichungen ab, um eine Beziehung zwischen polarographischen Daten und Komplexbildungskonstanten herzustellen. Für die reversible polarographische Reduktion eines komplexierten Metallions zu metallischem Amalgam

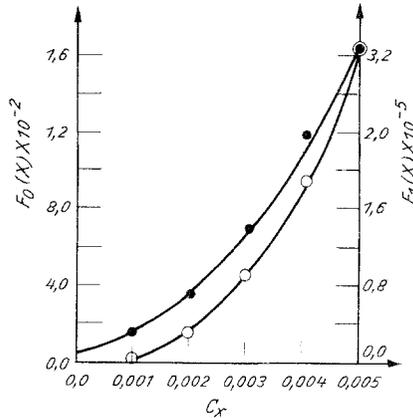
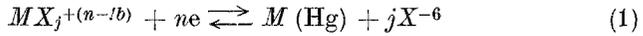


Abb. 2. Diagramm $F_0(X)$ und $F_1(X)$ gegen die Konzentration des Liganden für das Zn-Methoxyäthylthioglykolatsystem. [Lösungen ○ $F_0(X)$; ● $F_1(X)$]

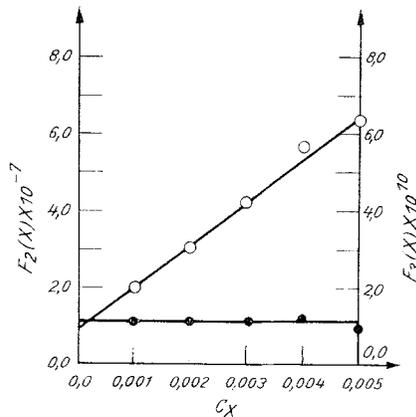


Abb. 3. Diagramm $F_2(X)$ und $F_3(X)$ gegen die Konzentration des Liganden für das Zn-Methoxyäthylthioglykolatsystem. [Lösungen ○ $F_2(X)$; ● $F_3(X)$]

definierten sie Funktionen, $F_j(X)$, so daß gilt:

$$F_0(X) = \text{antilg} \left\{ 0,435 \frac{nF}{RT} \left[(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c \right] + \lg \frac{I_s}{I_c} \right\} \quad (2)$$

¹⁰ D. D. De Ford und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5321 (1951).

$$F_1(X) = [F_0(X) - \beta_0/f_s]/C_x f_x \quad (3)$$

$$F_2(X) = [F_1(X) - \beta_1/f_{mx}]/C_x f_x, \text{ usw.} \quad (4)$$

$(E_{1/2})_s$ und $(E_{1/2})_c$ sind die Halbstufenpotentiale der freien (simple) bzw. komplexierten (complexed) Metallionen, I_s und I_c sind die exper. bestimmten Diffusionsströme dieser beiden Species. β_0 , die Bildungskonstante des Nullkomplexes, ist definitionsgemäß gleich Eins, f_s und f_x sind die Aktivitätskoeffizienten des freien Metallions bzw. des komplexierenden Liganden; C_x ist die Konzentration des Liganden; β_1 ist die Bildungskonstante des 1:1-Komplexes und f_{mx} ist der Aktivitätskoeffizient des Komplexes.

Trägt man $F_j(X)$ gegen $C_x f_x$ auf und extrapoliert auf $C_x = 0$, so ist der Ordinatenabschnitt gleich β_j/f_{mx} . Da die Ionenstärke während der Messungen konstant gehalten wird, ist es wahrscheinlich, daß sich die Ionenatmosphäre und daher auch die verschiedenen Aktivitätskoeffizienten nur wenig ändern, und man kann sie gleich Eins setzen¹¹.

Auftragen von $F_0(X)$ und $F_1(X)$ (Abb. 2), und $F_2(X)$ und $F_3(X)$ (Abb. 3) gegen die Ligandenkonzentration führten bei Extrapolation auf $C_x = 0$ zu folgenden Werten für die drei Gesamtstabilitätskonstanten:

$$\beta_1 = 0.9 \cdot 10^4, \quad \beta_2 = 9.0 \cdot 10^7 \text{ und } \beta_3 = 1.10 \cdot 10^{10}.$$

Beim $F_3(X)$ -Diagramm ergab sich eine horizontale Gerade, ein Hinweis auf die Bildung dreier Komplexe.

Die vorliegende Untersuchung zeigt also

1. daß sich drei Zn^{2+} -Komplexe, ZnA^+ , ZnA_2 und ZnA_3^- , mit Methoxyäthylthioglykolat bilden;

2. die $\lg K$ -Werte wurden bestimmt zu 3.95, 6.95, und 10.04;

3. die Reduktion von Zn^{2+} in einer Methoxyäthylthioglykolatlösung verläuft reversibel und diffusionskontrolliert, und daher kann man Zink polarographisch in einem Methoxyäthylthioglykolatmedium bestimmen.

¹¹ D. D. De Ford und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5323 (1951).