

Elektrometrische Untersuchungen an Uranylkomplexen mit Diisopropylaminoäthanthiolhydrochlorid

Von

R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. März 1973)

Electrometrical Studies on Uranyl Complexes with Diisopropylaminoethanethiol-HCl

The complexes of uranyl ion with diisopropylaminoethanethiol hydrochloride have been investigated by potentiometric and conductometric titration techniques in aqueous 0.1 M KNO_3 . It was observed that below pH 4.5, two complexes 1:1 and 1:2 are formed with considerable overlapping and the latter complex is more stable. Their $\log K_{\text{stab}}$ values have been computed by alternative methods and are found to be 8.33 and 7.42 at 30 °C and 8.40 and 7.72 at 40 °C. The values of ΔG , ΔH and ΔS for complexation at 40 °C are — 23.25 kcal/mole, 16.46 kcal/mole and 128.0 cal/degree/mole respectively.

Einführung

Mercaptosäuren und andere Sulfhydrylverbindungen sind starke Komplexbildner, da sie die Anwesenheit einer oder mehrerer SH-Gruppen zur Koordination mit Metallionen befähigt. Ihr weitgestreuter Anwendungsbereich zu biologischen, pharmazeutischen, analytischen und anderen Zwecken hat zu einer steigenden Bedeutung dieser Verbindungen geführt. Ihr polarographisches Verhalten und das ihrer Metallkomplexe war bereits Gegenstand von Untersuchungen in unseren Laboratorien¹⁻⁵. Da sich in der Literatur jedoch kein Hinweis auf das $\text{UO}_2^{2+}\text{-DIPAÄT}\cdot\text{HCl}$ -System findet, war es das Ziel dieser Arbeit, darüber Aufklärung zu schaffen. Der vorliegende Beitrag beschreibt die potentiometrische und konduktometrische Untersuchung des genannten Systems. Eine genauere rechnerische Ermittlung der aufeinanderfolgenden Stabilitätskonstanten wurde auf verschiedenen Wegen erreicht (Iterationsverfahren, Konvergenzformeln, Methode der kleinsten

Fehlerquadrate, Einführung eines Korrekturgliedes). Weiters wurde der Einfluß der Temperatur auf die Stabilität der Komplexe untersucht und die Änderung in der freien Enthalpie, der Enthalpie und der Entropie der Gesamtreaktion bestimmt.

Experimenteller Teil

Diisopropylaminoäthanthiol-(*DIPAÄT*)-hydrochlorid wurde von Evan's Chemetics, Inc., New York, bezogen. Alle anderen Reagentien waren ana-

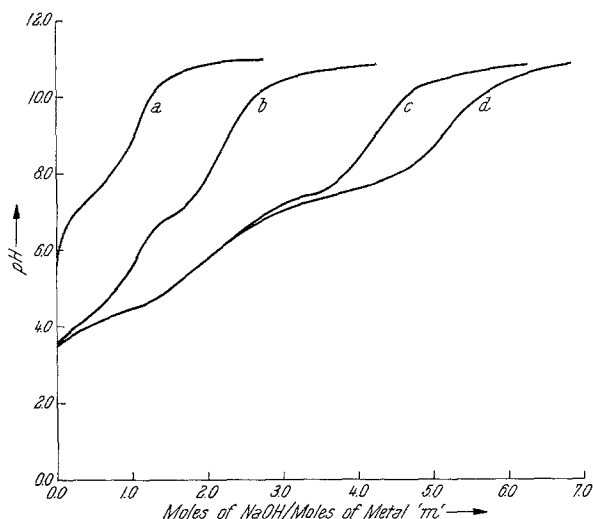


Abb. 1. Potentiometrische Titration von Diisopropylaminoäthanthiolhydrochlorid mit $0,1n$ -NaOH in Gegenwart und in Abwesenheit von UO_2^{2+} . Kurve a: $3,33 \cdot 10^{-3}m$ -*DIPAÄT* · HCl; Kurve b: $3,33 \cdot 10^{-3}m$ -*DIPAÄT* · HCl + $3,33 \cdot 10^{-3}m$ - UO_2^{2+} ; Kurve c: $6,66 \cdot 10^{-3}m$ -*DIPAÄT* · HCl + $3,33 \cdot 10^{-3}m$ - UO_2^{2+} ; Kurve d: $10,00 \cdot 10^{-3}m$ -*DIPAÄT* · HCl + $3,33 \cdot 10^{-3}m$ - UO_2^{2+} .

lysenrein (p. a.). Die Lösungen wurden mit doppelt destill., luftfreiem Leitfähigkeitswasser hergestellt.

Ein Cambridge pH-Meter mit einem pH-Bereich von 0—14 wurde in Verbindung mit einer gesätt. Kalomelektrode verwendet. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Universal-Thermostaten vom Typ U_3 . Für die konduktometrischen Titrationsen wurde ein Konduktometer mit elektronischer Anzeige (LBR, W. T. W. Deutschland) verwendet. Die Beschreibung der exper. Vorgangsweise findet sich an anderer Stelle⁴. Sämtliche pH-Titrationsen wurden in wässr. $0,1m$ - KNO_3 ($\mu = 0,1$) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der Reaktion von UO_2^{2+} mit $\text{DIPAÄT} \cdot \text{HCl}$ wurde durch potentiometrische und konduktometrische Titration von Lösungen, welche die Reaktanten in verschiedenen Molverhältnissen enthielten, gegen einen Alkalistandard bestimmt (Abb. 1).

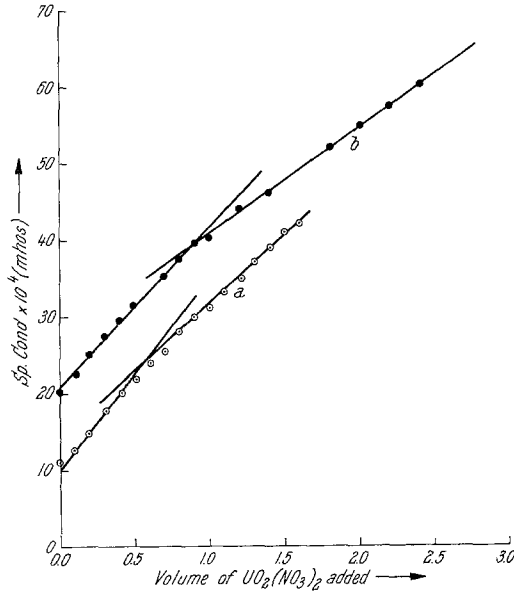
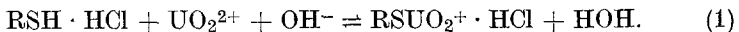


Abb. 2. Kurve a: $0,1m\text{-UO}_2^{2+}$ gegen $30\text{ ml } 0,03m\text{-DIPAÄT} \cdot \text{HCl}$; Kurve b: $0,1m\text{-UO}_2^{2+}$ gegen $60\text{ ml } 0,15m\text{-DIPAÄT} \cdot \text{HCl}$

Die bei $m = 1$ auftretende Stufe in der Titrationskurve des freien Liganden (Abb. 1, Kurve a) entspricht der Neutralisation des Hydrochlorids im Liganden. Bei Anwesenheit einer äquimolaren Konzentration des Metallions ändert sich das Aussehen der Titrationskurve des freien Liganden und zeigt zwei Stufen (bei $m = 1$ und $m = 2$) als Folge der Komplexbildung. Die erste Stufe läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Die zweite Stufe bei $m = 2$ oberhalb pH 7,0 gleicht der Stufe in Kurve a, die der Neutralisation von 1 Mol HCl entspricht.

Titriert man eine Lösung, die 2 Mol Ligand pro Mol Metallion enthält, so zeigt die Titrationskurve zwei Stufen, und zwar bei $m = 2$ und

$m = 4$ (Abb. 1). Die erste Stufe steht im Einklang mit der Gleichung:
 $2 \text{RSH} \cdot \text{HCl} + \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{RS})_2 \cdot 2 \text{HCl} + 2 \text{HOH}. \quad (2)$

Die zweite Stufe entspricht diesmal der Neutralisation von 2 Mol Hydrochlorid. Das Fehlen einer Stufe bei $m = 1$ weist auf die gleichzeitige Bildung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen hin. Die Annahme von

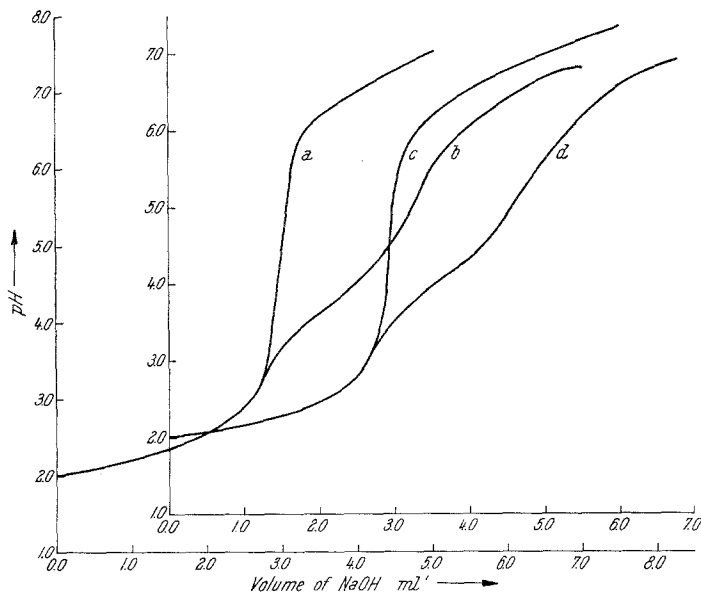


Abb. 3. Kurven a und c: $0,1m\text{-KNO}_3 + 10,0 \cdot 10^{-3}m\text{-HClO}_4 + 16,66 \cdot 10^{-3}m\text{-DIPAÄT} \cdot \text{HCl}$ bei 30°C bzw. 40°C ; Kurven b und d: $0,1m\text{-KNO}_3 + 10,0 \cdot 10^{-3}m\text{-UO}_2^{2+} + 16,66 \cdot 10^{-3}m\text{-DIPAÄT} \cdot \text{HCl} + 3,33 \cdot 10^{-3}m\text{-UO}_2^{2+}$ bei 30°C bzw. 40°C

Komplexen mit überlappendem Stabilitätsbereich wird ferner durch die Tatsache erhärtet, daß selbst dann eine Stufe bei $m = 2$ auftritt (Abb. 1, Kurve d), wenn man das Verhältnis von Ligand zu Metallion auf 1 : 3 erhöht; die zweite Stufe bei $m = 5$ entspricht wieder, ähnlich jener in den Kurven a, b und c, der Neutralisation von 3 Mol Hydrochlorid.

Konduktometrische Messungen

Abb. 2 stellt die Änderung der spezif. Leitfähigkeit von Lösungen des Liganden bei Titration mit $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ dar. Die Knicke in den Titrationskurven lassen auf eine unmittelbare Bildung des 1 : 2-Komplexes schließen, was mit den potentiometrischen Ergebnissen übereinstimmt.

Berechnung der Stabilitätskonstanten

Die Stabilitätskonstanten K_1 und K_2 der 1:1- und 1:2-Komplexe wurden aus den potentiometrischen Meßergebnissen nach der Methode von Bjerrum⁷ in der Erweiterung von Calvin und Melchior⁶ berechnet.

Bei der Bestimmung der \bar{n} -Werte gingen wir von Abb. 3 aus. Diese zeigt die potentiometrische Titration von *DIPAÄT* · HCl mit NaOH in

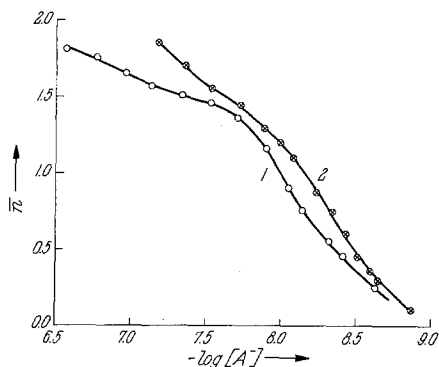


Abb. 4. Darstellung von \bar{n} als Funktion von $-\log A^-$. Kurve 1: bei 30 °C, Kurve 2: bei 40 °C

Gegenwart bzw. Abwesenheit von UO_2^{2+} bei 30 und 40 °C. $[A^-]$ wurde für jeden pH-Wert nach dem Ausdruck

$$[A^-] = \frac{[\text{Ligand}]_{\text{gesamt}} - [ML] - 2[ML_2]}{[H^+]/K_a + 1}$$

berechnet. K_A ($pK_A = 10,60$) ist hier die Dissoziationskonstante der SH-Gruppe⁸. Bei den Kurven 1 und 2 in Abb. 4 wurde \bar{n} gegen $-\log [A^-]$ bei 30 bzw. 40 °C aufgetragen. Die Werte für $\log K_1$ und $\log K_2$ wurden direkt aus der graphischen Darstellung bei $\bar{n} = 0,5$ und $1,5$ abgelesen und ergaben sich zu 8,38 und 7,35 bei 30 bzw. 8,49 und 7,63 bei 40 °C. Verbesserte Werte der Stabilitätskonstanten erhielten wir nach folgenden Methoden:

1. Iterationsverfahren⁷,
2. Konvergenzformeln⁹,
3. Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹⁰,
4. Einführung eines Korrekturgliedes¹⁰.

Eine Zusammenstellung findet sich in Tab. 1.

Tabelle 1

Methode	30 °C			40 °C		
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$
1. Erweiterung der Methode nach Bjerrum	8,38	7,35	15,73	8,49	7,63	16,12
2. Iterationsverfahren	8,27	7,45	15,72	8,34	7,86	16,20
3. Konvergenzformeln	8,24	7,49	15,73	8,26	7,63	15,89
4. Methode der kleinsten Fehlerquadrate	8,46	7,28	15,74	8,50	7,78	16,28
5. Korrekturglied	8,32	7,54	15,86	8,45	7,74	16,19

$$\log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2.$$

Thermodynamische Funktionen

Die Gesamtänderung der freien Enthalpie (ΔG), der Enthalpie (ΔH) und der Entropie (ΔS) bei der Komplexbildung bei 40 °C wurden nach Standardgleichungen, die bereits an anderer Stelle beschrieben wurden⁴⁻⁵, bestimmt und betragen $-23,2$ kcal/Mol, $16,4$ kcal/Mol bzw. $128,0$ cal/Mol/Grad.

Literatur

- ¹ R. S. Saxena und K. C. Gupta, *Electrochim. Acta.* **13**, 1749 (1968).
- ² R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi, *Electrochim. Acta.* **16**, 1107 (1971).
- ³ R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi, *J. Electroanal. Chem.* **36**, 515 (1971).
- ⁴ R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, *Austral. J. Chem.* **21**, 641 (1968).
- ⁵ R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, *Canad. J. Chem.* **46**, 311 (1968).
- ⁶ M. Calvin und N. C. Melchior, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3270 (1948).
- ⁷ J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*. Haase and Son Copenhagen (1941).
- ⁸ R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi, *Electrochim Acta* **18**, 327 (1973).
- ⁹ K. H. Schroder, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1401 (1966).
- ¹⁰ H. Irving und H. S. Rossotti, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3397.