

## Elektrometrische Untersuchung der Zusammensetzung und Stabilität von Thiomilchsäurekomplexen mit $\text{Zn}^{2+}$ und $\text{UO}_2^{2+}$

Von

**R. S. Saxena und P. Singh**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1974)

### *Electrometric Study on the Composition and Stability of Thio- lactic Acid Complexes with $\text{Zn}^{2+}$ and $\text{UO}_2^{2+}$*

The complexation of thiolactic acid with  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  has been investigated by potentiometric and conductometric titration techniques. Both the metals form 1:1 and 1:2 complexes in different pH ranges. Their log  $K_{\text{stab}}$  values have been determined by *Calvin* and *Melchior*'s extension of *Bjerrum*'s method and were further refined by alternative methods at temperatures 20, 30, and 40 °C. The values of overall changes in  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  for complexation have also been reported.

### Einleitung

Mercaptoverbindungen mit aktiven SH- und COOH-Gruppen haben einen weiten Anwendungsbereich auf biologischen, pharmazeutischen, analytischen und anderen chemischen Gebieten. Weiters ist bekannt, daß sie Metallkomplexe bilden. *Saxena* und Mitarb. haben bereits über das polarographische Verhalten solcher Verbindungen und das ihrer Metallkomplexe berichtet<sup>1-6</sup>. In Fortsetzung dieser Studien untersuchten sie nun die Komplexierung von Thiomilchsäure mit  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  mit Hilfe potentiometrischer und konduktometrischer Titrations, für die in der Literatur kein Hinweis gefunden werden konnte.

### Experimenteller Teil

Thiomilchsäure (MPA) wurde von Evans Chemetics, Inc., New York, bezogen. Alle anderen Substanzen waren p. A.-Qualität.

Für die pH-Messungen wurde ein Cambridge Labor-pH-meter (Nullpunktsinstrument) benutzt. Eine Glaselektrode für den Bereich pH =

0—14, die mit Pufferlösungen verschiedener pH-Werte geeicht worden war, und eine gesätt. Kalomelektrode, die mit der Meßzelle durch eine niederohmige Salzbrücke verbunden war, wurde benutzt. Alle pH-Titrationen wurden in 0,1M-NaClO<sub>4</sub>-Lösung durchgeführt, die Temperatur wurde mit einem Universal Thermostat U 3 (Deutschland) konstant gehalten. Für die konduktometrischen Titrationen wurde als Anzeigergerät ein Röhrenkonduktometer LBR von W. T. W. (Deutschland) verwendet. Wie schon früher beschrieben<sup>4-6</sup>, wurde eine Reihe von pH- und kondukto-

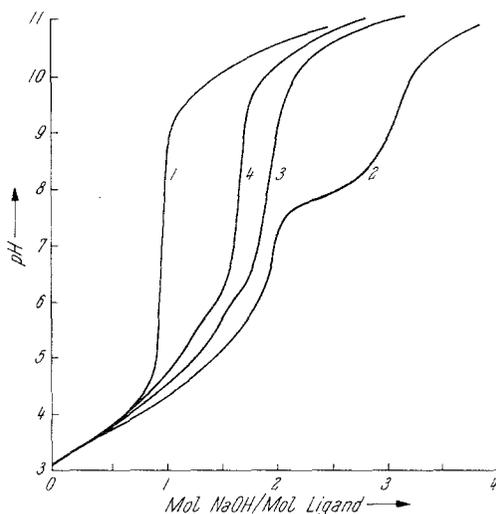


Abb. 1. Potentiometrische Titrationen mit 0,1M-NaOH in Ab- und Anwesenheit von  $Zn^{2+}$ . Kurve 1:  $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA; Kurve 2:  $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA +  $3,33 \times 10^{-3}M$ -ZnSO<sub>4</sub>; Kurve 3:  $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA +  $1,66 \times 10^{-3}M$ -ZnSO<sub>4</sub>; Kurve 4:  $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA +  $1,11 \times 10^{-3}M$ -ZnSO<sub>4</sub>

metrischen Titrationen der Thiomilchsäure mit NaOH bei verschiedensten Metall/Ligand-Verhältnissen in Ab- und Anwesenheit von  $Zn^{2+}$ - und  $UO_2^{2+}$ -Ionen durchgeführt.

### Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der Reaktion von Thiomilchsäure mit  $Zn^{2+}$  bzw.  $UO_2^{2+}$  wurde durch potentiometrische und konduktometrische Titrationen von Mischungen der Reaktionsteilnehmer in verschiedenen Verhältnissen gegen 0,1M-NaOH bestimmt.

Abb. 1 stellt potentiometrische Titrationskurven von Thiomilchsäure in Ab- und Anwesenheit von  $Zn^{2+}$ -Ionen dar. Das Auftreten nur eines Wendepunktes in Kurve 1 beim Wert  $a = 1$  entspricht der Neutralisation des Carboxylprotons. Wenn der freie Ligand, der zwei austausch-

bare Wasserstoffatome enthält, als  $H_2SA$  bezeichnet wird, so kann die Reaktion bis  $a = 1$  wie folgt beschrieben werden:



Der Zusatz einer äquimolaren Menge  $Zn^{2+}$  ändert den Verlauf der Titrationskurve des freien Liganden erheblich und die Komplexbildung führt zu einer beträchtlichen Herabsetzung des Pufferbereiches. Die

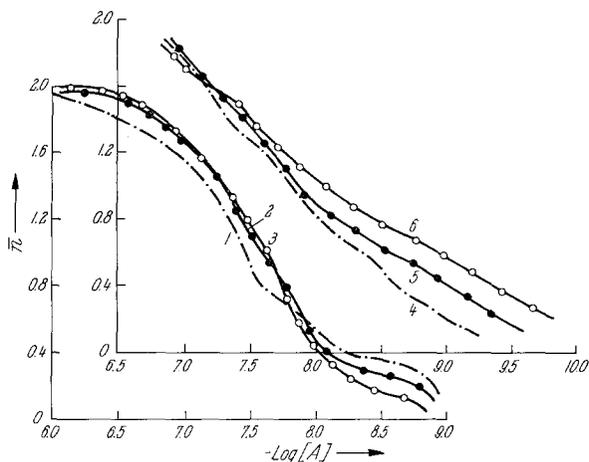


Abb. 2. Bildungskurven. Kurven 1, 2 und 3:  $\bar{n}$  gegen  $-\log [SA^{2-}]$  bei 20 °C bzw. 30 °C bzw. 40 °C für das System  $Zn^{2+}-MPA$ . Kurven 4, 5 und 6:  $\bar{n}$  gegen  $-\log [SA^{2-}]$  bei 20 °C bzw. 30 °C bzw. 40 °C für das System  $UO_2^{2+}-MPA$

zwei Wendepunkte in Kurve 2 bei  $a = 2$  und  $a = 3$  lassen sich durch stufenweises Ausbilden von  $ZnSA$  und  $Zn(SA)_3^{2-}$  erklären. Die Bildung der beiden Komplexe wird bestätigt durch das Auftreten der Wendepunkte in Kurve 3 bei  $a = 1,5$  und  $a = 2$  (Metall/Ligand-Verhältnis 1 : 2) und in Kurve 4 bei  $a = 1,33$  und  $a = 1,66$  (Metall/Ligand-Verhältnis 1 : 3).

Bei den Uranylkomplexen spricht das Auftreten nur eines Wendepunktes nach Zugabe des Metallions zum Liganden dafür, daß Komplexe im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 zwar gebildet werden, aber gleichzeitig und unter starker Überlappung.

#### Konduktometrische Untersuchungen

Konduktometrische Titrations des Liganden in Ab- und Anwesenheit von Metallionen zeigten ebenfalls das Auftreten von 1 : 1- und

Tabelle 1. Vergleichende Werte der durch die verschiedenen Berechnungsverfahren erhaltenen Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Funktionen bei 30 °C

| Methode             | Kation          | 20 °C     |           | 30 °C     |           | 40 °C     |           |
|---------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                     |                 | log $K_1$ | log $K_2$ | log $K_1$ | log $K_2$ | log $K_1$ | log $K_2$ |
| nach Bjerrum        | Zn              | 8,09      | 7,10      | 8,01      | 7,22      | 7,96      | 7,27      |
|                     | UO <sub>2</sub> | 8,50      | 7,28      | 8,87      | 7,37      | 9,17      | 7,45      |
| Konvergenzformel    | Zn              | 7,93      | 7,27      | 7,72      | 7,51      | 7,55      | 7,68      |
|                     | UO <sub>2</sub> | 8,41      | 7,37      | 8,83      | 7,41      | 9,14      | 7,48      |
| kleinste Quadrate   | Zn              | 8,03      | 7,18      | 7,80      | 7,48      | 7,71      | 7,63      |
|                     | UO <sub>2</sub> | 8,36      | 7,37      | 8,72      | 7,41      | 9,20      | 7,42      |
| Korrektgliedmethode | Zn              | 8,02      | 7,26      | 7,76      | 7,50      | 7,65      | 7,59      |
|                     | UO <sub>2</sub> | 8,37      | 7,38      | 8,78      | 7,41      | 9,16      | 7,45      |

| Kation                        | $\Delta G$ (kcal/mole) | $\Delta H$ (kcal/mole) | $\Delta S$ Cal/mole/deg. |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| Zn <sup>2+</sup>              | — 21,1                 | — 0,82                 | + 67,0                   |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | — 22,4                 | — 17,9                 | + 14,7                   |

1:2-Komplexen mit den beiden Metallionen, wie es bereits aus den potentiometrischen Ergebnissen abzusehen war.

Speziell soll darauf hingewiesen werden, daß sich hier keine mehrkernigen Komplexe bilden, da  $\bar{n}$  ausschließlich eine Funktion der Konzentration von  $[SA^{2-}]$  und daher von der Gesamtmetallionenkonzentration unabhängig ist.

#### Berechnung der Stabilitätskonstanten

Es wurde die von Calvin und Melchior<sup>7</sup> erweiterte Bjerrumsche Methode<sup>8</sup> zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe verwendet.

Dieser Vorgang ist analog den vorher<sup>4-5</sup> beschriebenen. Bei jedem pH-Wert wird die Konzentration des freien Liganden  $[SA^{2-}]$  als

$$[SA^{2-}] = \frac{[H_2SA]_{\text{Total}} - [MSA] - 2[M(SA)_2^{2-}]}{\frac{[H^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} + \frac{[H^+]}{K_{a_2}} + 1} \quad (2)$$

berechnet, wobei  $K_{a_1}$  und  $K_{a_2}$  die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der Säure sind. Die Werte von  $K_{a_1}$  und  $K_{a_2}$  bei 20 °C, 30 °C und 40 °C wurden von den Autoren bereits bestimmt<sup>9</sup>.

Abb. 2 zeigt die Bildung der  $Zn^{2+}$ - und  $UO_2^{2+}$ -Komplexe für 20 °C, 30 °C und 40 °C. Die Werte für  $\log K_1$  und  $\log K_2$  wurden aus diesen Kurven bei  $\bar{n} = 0,5$  bzw.  $\bar{n} = 1,5$  erhalten. Sie wurden mit Hilfe verschiedener Kurvenannäherungsverfahren, wie Konvergenzformeln<sup>10</sup>, Methode der kleinsten Quadrate<sup>11</sup> und einer Korrekturgliedmethode<sup>11</sup> verfeinert. Die durch die verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte der Stabilitätskonstanten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

#### Thermodynamische Funktionen

Die Gesamtänderungen der freien Energie ( $\Delta G$ ), Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ) der Komplexbildung bei 30 °C wurden durch Anwendung der bereits früher<sup>4-5</sup> beschriebenen Standardgleichungen erhalten und sind in Tab. 1 wiedergegeben.

#### Literatur

- <sup>1</sup> R. S. Saxena und P. Singh, Indian J. Chem. **7**, 1149 (1969).
- <sup>2</sup> R. S. Saxena und P. Singh, Z. Naturforsch. **24 b**, 1520 (1969).
- <sup>3</sup> R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi, Electroanal Chem. **36**, 515 (1972).
- <sup>4</sup> R. S. Saxena und K. C. Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 3368 (1968).
- <sup>5</sup> R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, Canad. J. Chem. **46**, 311 (1968).
- <sup>6</sup> R. S. Saxena und S. S. Sheelwant, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 941 (1973).

- <sup>7</sup> *M. Calvin* und *N. C. Melchior*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3270 (1948).  
<sup>8</sup> *J. Bjerrum*, *Metal Amine Formation in Aqueous solution*. Copenhagen: P. Hasse. 1941.  
<sup>9</sup> *R. S. Saxena* und *P. Singh*, *Z. Chemie [Leipzig]* **247**, 250 (1971).  
<sup>10</sup> *K. H. Schroder*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1401 (1966).  
<sup>11</sup> *H. Irving* und *H. S. Rossotti*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2397.

*Prof. Dr. R. S. Saxena*  
*Malaviya Regional*  
*Engineering College*  
*Jaipur*  
*India*