

Elektrometrische Untersuchung der Zusammensetzung und Stabilität von Thiomilchsäurekomplexen mit Zn^{2+} und 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 Zn^{2+} and UO_2^{2+}

The complexation of thiolactic acid with Zn^{2+} and 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_{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 ΔG , ΔH and ΔS 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 berichtet¹⁻⁶. In Fortsetzung dieser Studien untersuchten sie nun die Komplexierung von Thiomilchsäure mit Zn^{2+} und 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-NaClO₄-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 beschrieben⁴⁻⁶, wurde eine Reihe von pH- und kondukto-

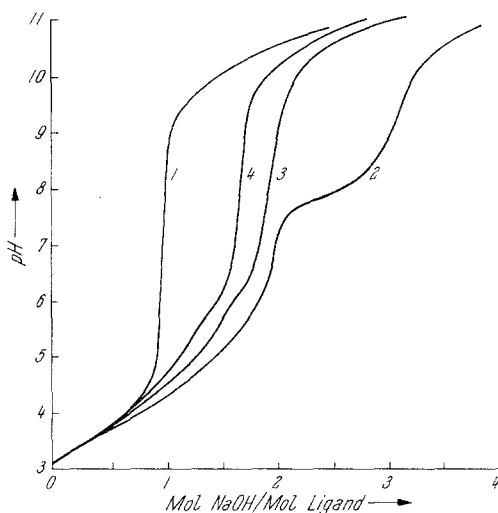


Abb. 1. Potentiometrische Titrationen mit 0,1M-NaOH in Ab- und Anwesenheit von Zn^{2+} . Kurve 1: $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA; Kurve 2: $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA + $3,33 \times 10^{-3}M$ -ZnSO₄; Kurve 3: $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA + $1,66 \times 10^{-3}M$ -ZnSO₄; Kurve 4: $3,33 \times 10^{-3}M$ -MPA + $1,11 \times 10^{-3}M$ -ZnSO₄

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

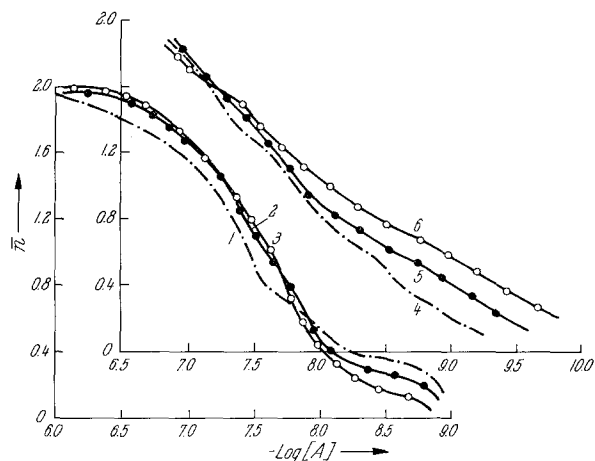


Abb. 2. Bildungskurven. Kurven 1, 2 und 3: \bar{n} gegen $-\log [SA^{2-}]$ bei 20 °C bzw. 30 °C bzw. 40 °C für das System $Zn^{2+}-MPA$. Kurven 4, 5 und 6: \bar{n} gegen $-\log [SA^{2-}]$ bei 20 °C bzw. 30 °C bzw. 40 °C für das System $UO_2^{2+}-MPA$

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 ₂	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 ₂	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 ₂	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 ₂	8,37	7,38	8,78	7,41	9,16	7,45

Kation	ΔG (kcal/mole)	ΔH (kcal/mole)	ΔS Cal/mole/deg.
Zn ²⁺	— 21,1	— 0,82	+ 67,0
UO ₂ ²⁺	— 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 Melchior⁷ erweiterte Bjerrumsche Methode⁸ zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe verwendet.

Dieser Vorgang ist analog den vorher⁴⁻⁵ 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 bestimmt⁹.

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 Konvergenzformeln¹⁰, Methode der kleinsten Quadrate¹¹ und einer Korrekturgliedmethode¹¹ verfeinert. Die durch die verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte der Stabilitätskonstanten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Thermodynamische Funktionen

Die Gesamtänderungen der freien Energie (ΔG), Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) der Komplexbildung bei 30 °C wurden durch Anwendung der bereits früher⁴⁻⁵ beschriebenen Standardgleichungen erhalten und sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Literatur

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

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

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