

Studium der Reaktion des Ammoniumsalzes der Thioorotsäure mit Nickel(II)-ionen

J. ŠIMEK, J. LASOVSKÝ, M. KRÁL* und E. RUŽIČKA

*Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Palacký-Universität, 771 46 Olomouc*

Eingegangen am 26. Oktober 1971

Zur Publikation angenommen am 20. März 1972

In der Arbeit wird die Reaktion des Ammoniumsalzes der Thioorotsäure mit Nickel(II)-ionen gelöst. Die Aufgabe dieser Arbeit besteht nicht nur in der Aufklärung der eigentlichen Reaktion, sondern auch darin, auf die Anwendungsmöglichkeiten von Digitalrechnern in der analytischen Chemie hinzuweisen.

Es wurde nachgewiesen, daß bei der Reaktion zwei Komplextypen entstehen: NiA und NiA_2 . Mittels graphischer Methode wurden ihre Stabilitätskonstanten annähernd bestimmt; die genauen Werte der Konstanten $k_{1,1} = 6,88 \cdot 10^5$ und $k_{1,2} = 6,78 \cdot 10^3$ wurden mit Hilfe des Digitalrechners Odra 1003 gewonnen. Diese Methode zur Errechnung der Konstanten ist schnell, und das erarbeitete Programm ist für jedwedes System dieses Types anwendbar.

The reaction of ammonium salt of thioorotic acid with nickel(II) ions is studied. The aim of the paper was not only to explain the reaction but also to point out the possibility of application of digital computers in analytical chemistry.

It was proved that two types of complexes are formed in the reaction: NiA and NiA_2 . By means of the graphical method there were obtained the estimates of their stability constants; the exact values of constants $k_{1,1} = 6.88 \times 10^5$ and $k_{1,2} = 6.78 \times 10^3$ were obtained on an Odra 1003 digital computer. The method of the calculation of constants is quick and the programme is applicable to any system of this type.

Das Ammoniumsalz der Thioorotsäure (Pyrimidin-2-merkapto-6-hydroxy-4-karbonsäure) [1, 2] (I) reagiert mit einigen Schwermetallkationen unter Bildung von schwerlöslichen Produkten. Abweichend verhalten sich Ni^{2+} -Ionen, wo die Reaktion zur Bildung von dissoziierten Komplexen führt. Die Reaktion der Ni^{2+} -Ionen ist mit keinen farblichen Veränderungen verbunden, und auf die Anwesenheit des Komplexes kann nur aus dem deutlichen Ansteigen der Azidität der Lösung geschlossen werden.

* Jetzige Adresse: Laboratorium für Berechnungstechnik der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Palacký-Universität, Olomouc.

Experimenteller Teil

Reagenzien und Geräte

Das Ammoniumsalz der Thioorotsäure wurde von den Mitarbeitern des VPÚ n. p. Farmakon Olomouc *Michalský* und *Sapara* [3] durch Modifizierung der Methode van der Haeghes hergestellt. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Thioorotsäure wurde durch Auflösen von 1,8920 g der Substanz in 1 Liter der Lösung hergestellt. Die Lösung der Ni^{2+} -Ionen wurde durch Auflösen von 7,270 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 250 ml der Lösung hergestellt. Die Faktorisierung der Lösung wurde komplexometrisch auf Murexid durchgeführt [4]. Zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert $\mu = 0,1$ wurde eine 1 M Lösung von NaClO_4 benutzt.

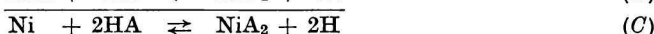
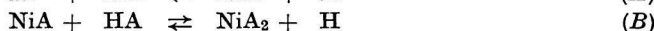
Alle hier benutzten Chemikalien waren analytisch rein.

Für das potentiometrische Studium der Reaktion des Reagens mit Ni^{2+} -Ionen wurde der pH-Meter PHK-1 n. p. Mikrotechna Praha (Genauigkeit $\pm 0,01$ pH-Einheiten) benutzt, der mit einem Universal-Element für pH-Messungen, SEAJ, bestehend aus einer Glas- und einer Silberchloridelektrode (Genauigkeit $\pm 0,02$ pH-Einheiten), versehen war.

Titriert wurde mit einer Mikropipette mit 0,01 ml Skaleneinteilung.

Theoretischer Teil

Das Ammoniumsalz der Thioorotsäure kann als schwache, einbasige Säure angesehen werden, deren Reaktion mit Ni^{2+} -Ionen durch die Gleichgewichtssysteme (A–C), die durch die Konstanten (1–3) charakterisiert werden, ausgedrückt werden kann. In allen angeführten Beziehungen wurden die Ladungen der reagierenden Ionen vernachlässigt.



Diesem System entsprechen folgende Gleichgewichtskonstanten:

$$k_{1,1} = \frac{[\text{NiA}][\text{H}]}{[\text{Ni}][\text{HA}]}, \quad (1)$$

$$k_{1,2} = \frac{[\text{NiA}_2][\text{H}]}{[\text{NiA}][\text{HA}]}, \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{NiA}_2][\text{H}]^2}{[\text{Ni}][\text{HA}]^2}. \quad (3)$$

Eine allgemeingültige Methode zur Errechnung von Stabilitätskonstanten in stufenweisen Gleichgewichten wurde von *Bjerrum* [5] ausgearbeitet. Er führte die Rechnung mit Hilfe der Größe \bar{n} durch, die als Durchschnittszahl der am Metallion, welches in irgendeiner Form vorliegt, gebundenen Donor-Gruppen definiert ist:

$$\bar{n} = \frac{\sum_j j[\text{NiA}_j]}{c_{\text{Ni}}}. \quad (4)$$

Da das komplexbildende Reagens eine schwache Säure darstellt, muß auch seine Dissoziation in Betracht gezogen werden. Für diese gilt:

$$K_D = \frac{[H][A]}{[HA]} \quad (5)$$

Da bei der Arbeit ein geringer Überschuß des Reagens benutzt wurde, läßt sich für die Errechnung der Stabilitätskonstanten die von *Calvin* und *Wilson* [6] beschriebene Methode benutzen. Die in den Gleichungen (A-C) auftretende gesamte analytische Konzentration des komplexbildenden Reagens c_{HA} und des Ni^{2+} -Iones c_{Ni} drücken wir mit den Gleichungen

$$c_{HA} = [HA] + [NiA] + 2[NiA_2] + [A], \quad (6)$$

$$c_{Ni} = [Ni] + [NiA] + [NiA_2] \quad (7)$$

aus.

Da vor der Titration mit Natriumhydroxid zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert $\mu = 0,1$ M-NaClO₄ zugegeben wurde, ist die Forderung nach Elektroneutralität erfüllt, wenn

$$[NiA] + [Na] + [H] + 2[Ni] = [ClO_4] + [OH] + [A]. \quad (8)$$

Aus den Gleichungen (5-8) gewinnen wir durch einfache mathematische Umformung die Beziehung für die gesamte Menge des gebundenen komplexbildenden Reagens

$$\begin{aligned} \sum_j j[NiA_j] &= [NiA] + 2[NiA_2] = [Na] + [H] + \\ &+ \frac{K_w}{[H]} + \frac{K_D}{[H]} \left(c_{HA} - [Na] - [H] - \frac{K_w}{[H]} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Für jeden Punkt der Neutralisationskurve stellen wir aus den gemessenen Werten alle Größen der rechten Seite der Gleichung (9) fest. Tragen wir die experimentell ermittelten und die errechneten Werte in die Abbildung der Funktion $\bar{n} = f(pA)$ ein, worin

$$[A] = \frac{K_D}{[H] + K_D} (c_{HA} - \bar{n}c_{Ni}) \quad (10)$$

gewinnen wir eine Komplexbildungskurve, die für diesen Reaktionstyp charakteristisch ist (Abb. 1). Aus ihr lassen sich in den Punkten $N = \bar{n} - 0,5$ die Werte der Stabilitätskonstanten der Komplexe NiA und NiA₂ ablesen und als Orientierungswerte für genaue Bestimmungen verwenden.

Die genauen Werte der Stabilitätskonstanten der Komplexe NiA und NiA₂ wurden mit dem Digitalrechner Odra 1003 gewonnen. Die durch *Bjerrum* [5] gegebene Gleichung für die Komplexbildung eines Systems mit $N = 2$

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) k_{1,1}[A] + (\bar{n} - 2) k_{1,1} k_{1,2}[A]^2 = 0 \quad (11)$$

wurde umgeformt:

$$\bar{n} = \frac{k_{1,1}[A] (1 + 2 k_{1,2}[A])}{1 + k_{1,1}[A] (1 + k_{1,2}[A])} \quad (12)$$

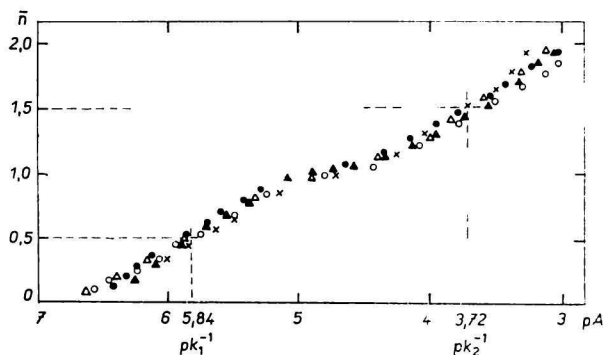


Abb. 1. Experimentell gewonnene Kurve der Funktion

$$\bar{n} = f(pA).$$

$$c_{HA} = 1,6 \cdot 10^{-2}.$$

$$c_{NI} = 2 \cdot 10^{-3}, 4 \cdot 10^{-3}, 6 \cdot 10^{-3}, 8 \cdot 10^{-3}, 10^{-2}.$$

Es stehen experimentell gewonnene Werte der korrespondierenden Paare $[A]_j$ und \bar{n}_j zur Verfügung, aus denen mit größtmöglicher Genauigkeit die Werte der Konstanten $k_{1,1}$ und $k_{1,2}$ bestimmt werden sollen. Dies ist eine typische Aufgabe zur genaueren Bestimmung von Parametern in empirischen Formeln, und zu ihrer Lösung wurde die Methode des kleinsten Quadrates angewandt.

Das Paar $k_{1,1}$ und $k_{1,2}$ wurde als bekannt und konstant vorausgesetzt; dann kann für jede $[A]_j$ aus Gleichung (12) das entsprechende \bar{n}_j gewonnen werden; der so erhaltene Wert wird n_j bezeichnet. Allgemein wird sich n_j vom experimentell ermittelten Wert \bar{n}_j unterscheiden, und Legendres Prinzip des kleinsten Quadrates fordert die Wahl eines solchen Konstantenpaares $k_{1,1}$ und $k_{1,2}$, für welches die Größe

$$S = \sum_j (n_j - \bar{n}_j)^2 \quad (13)$$

minimal ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle Messungen bei gleicher Wahrscheinlichkeit von Fehlern (mit gleichen Waagen) durchgeführt wurden.

Das Prinzip des kleinsten Quadrates gibt im Grunde auch den Algorithmus der Lösung.

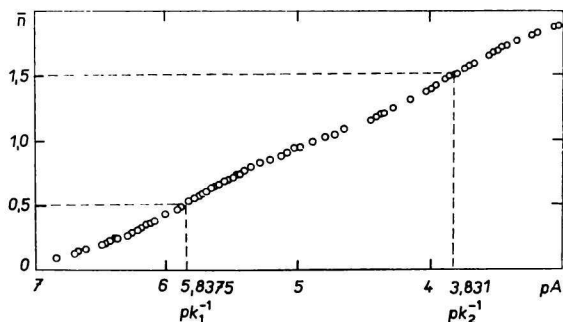


Abb. 2. Kurve der Funktion $\bar{n} = f(pA)$, erhalten mit dem Digitalrechner.

Wir wählen ein bestimmtes Netz der Konstanten $k_{1,1}$ und $k_{1,2}$. Für jedes Paar dieser Konstanten errechnen wir die Größe S und wählen als Lösung das Paar aus, für welches S minimal ist. Das Netz

$$\begin{array}{ccc} (k_{1,1})_{\min} & \Delta k_{1,1} & (k_{1,1})_{\max} \\ (k_{1,2})_{\min} & \Delta k_{1,2} & (k_{1,2})_{\max} \end{array}$$

muß mehrmals verkleinert werden, damit eine genügende Anzahl gültiger Stellen bei dem gesuchten Paar $k_{1,1}$ und $k_{1,2}$ erhalten wird.

Eine Kurve mit auf diese Weise gewonnenen Werten ist auf Abb. 2 dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Dissoziationskonstante des Ammoniumsalzes der Thioorotsäure wurde mittels der üblichen potentiometrischen Methode [7] gewonnen, und es wurde für sie der Wert

$$pK_D = 7,95 \pm 0,04$$

gefunden.

Die Reaktion des Reagens mit Ni^{2+} -Ionen verläuft unter stufenweiser Komplexbildung, wobei unter den gegebenen Bedingungen die Anwesenheit zweier Komplexe nachgewiesen wurde: NiA und NiA_2 , mit einem Verhältnis der reagierenden Bestandteile Metall: Ligand 1 : 1 und 1 : 2. Die annähernden Komplexstabilitätskonstanten wurden durch die graphische Methode bestimmt und ergaben die Werte

$$k_{1,1} = 6,92 \cdot 10^5; \quad k_{1,2} = 5,25 \cdot 10^3.$$

Die annähernden Stabilitätskonstanten wurden mit Hilfe eines Digitalrechners mit der Methode des kleinsten Quadrates genauer bestimmt, und es wurden folgende Werte der Stabilitätskonstanten der Komplexe NiA und NiA_2 erhalten

$$k_{1,1} = 6,88 \cdot 10^5; \quad k_{1,2} = 6,78 \cdot 10^3.$$

Literatur

1. Johnson, B. und Schoeder, E. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1989 (1931).
2. Haeghe, van der, *Bull. Soc. Chim. Belges* **62**, 611 (1953).
3. Michalský, J. und Sapara, V., unveröffentlichte Ergebnisse.
4. Tomíček, O., *Kvantitativní analýsa*, S. 278. Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1958.
5. Bjerrum, J., *Obrazovanie amminov metallov v vodnom rastvore*. Izd. inostrannoï literatury, Moskau 1961.
6. Calvin, M. und Wilson, K. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 2003 (1945).
7. Albert, A. und Serjeant, E. P., *Ionisation Constants of Acids and Bases*. Methuen, London 1962.

Übersetzt von A. Muchová