

Physicochemical Investigations on the Complexation of Heavy Metal Ions with Dithiolterephthalic Acid

Part I. Amperometric Study on the Complexes of Zn(II), Cd(II) and Hg(II)

A. V. PANDEY and M. L. MITTAL

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

(Z. Naturforsch. 26 b, 369-371 [1971], received December 1, 1970)

The reactions between Na_2 -dithiolterephthalate and heavy metal ions viz. Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} , have been investigated amperometrically in the presence of 0.25 M KNO_3 and 0.001% Triton X-100 at $E_{d.e.} = -0.01$ volt vs. S.C.E. The end points indicate the formation of only one, 1 : 1 compound with all the three elements. The equilibrium constants and the solubility products for the reactions have also been calculated adopting Ringbom's treatment.

Di-thiolterephthalic acid belongs to a very important class of organic compounds i.e. polythiols, which provide different possible coordinating sites and are good complex forming compounds. They behave typically at the D. M. E. and show interesting depolarization. The polarographic behaviour of Na_2 -dithiolterephthalate [$\text{R}(\text{SNa})_2$] at D. M. E. has, therefore, already been studied by the authors¹. In the present communication efforts have been made to explore the interaction between $\text{R}(\text{SNa})_2$ and the elements belonging to the II B group of the periodic classification i. e. Zn(II), Cd(II), and Hg(II). The literature is, however, silent regarding this study.

Experimental

Current measurements were made using a Cambridge (general purpose) polarograph coupled with a dropping mercury electrode and saturated calomel electrode. The capillary had the following characteristics: $m = 1.427$ mg/sec. $t = 3.62$ sec and $m^{1/2}$, $t^{1/2} = 1.571$ $\text{mg}^{1/2}\text{sec}^{-1/2}$ at zero volt (vs S. C. E.) in 0.1 M KNO_3 . Deaeration and stirring of solutions were carried out by bubbling oxygen free nitrogen. All titrations were carried out at 30 °C maintained by an electrically operated thermostat type U_3 (German).

Dithiolterephthalic acid was obtained from Evan's Chemetics, New York (N. Y.). All other chemicals used were of Anal-R B. D. H. grade. Dithiolterephthalic acid is insoluble in water. A 0.1 M stock solution of its disodium salt was prepared by digesting a known weight of dithiolterephthalic acid in a requisite amount of NaOH which took about 3-4 days.

Result and Discussion

In an earlier communication¹, the authors have reported that the $\text{R}(\text{SNa})_2$ depolarizes the mercury with the formation of an intermediate soluble mercurous

compound which rapidly changes into an insoluble mercuric complex. The anodic wave corresponds to the two electron oxidation process and was found to be diffusion controlled, whose height depends on the concentration of the depolarizer. The proportionality of the diffusion current with concentration and the limiting current plateau potential, -0.01 volts vs. S. C. E., at which most of the heavy metal ions do not reduce, provide favourable conditions for performing amperometric titrations of metal ions.

In order to study the reactions of Zn(II), Cd(II), and Hg(II) with $\text{R}(\text{SNa})_2$, a series of amperometric titrations were carried out using different concentrations of the reactants both by direct and reverse methods at $E_{d.e.} = -0.01$ volt and in presence of 0.25 M KNO_3 and 0.001% Triton X-100. Aliquots of titrant were added by means of a micro-burette and the observed currents after correction for dilution effect were plotted against volume of the titrant, and end points were located graphically.

Interaction of Zn(II) and Cd(II) with $\text{R}(\text{SNa})_2$. Fig. 1 depicts the amperometric titration curves. In direct titrations (curves - Ia and IIa) when increasing amounts of metal ions (Zn^{2+} or Cd^{2+}) were

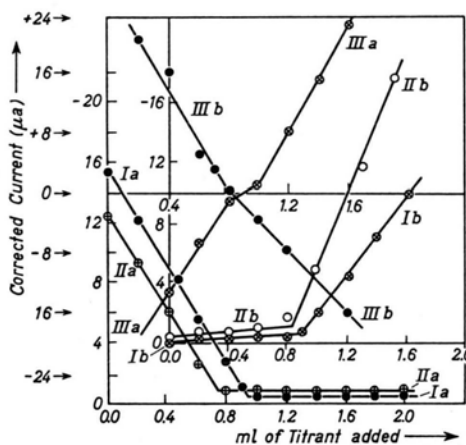


Fig. 1. Amperometric titrations between $\text{R}(\text{SNa})_2$ and Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} . Curve Ia: 0.1 M ZnSO_4 vs. 4 mM $\text{R}(\text{SNa})_2$. Ib: 0.1 M $\text{R}(\text{SNa})_2$ vs. 4 mM ZnSO_4 , IIa: 0.1 M CdSO_4 vs. 4 mM $\text{R}(\text{SNa})_2$, IIb: 0.1 M $\text{R}(\text{SNa})_2$ vs. 4 mM CdSO_4 , IIIa: 0.1 M HgCl_2 vs. 4 mM $\text{R}(\text{SNa})_2$, IIIb: 0.1 M $\text{R}(\text{SNa})_2$ vs. 4 mM HgCl_2 .

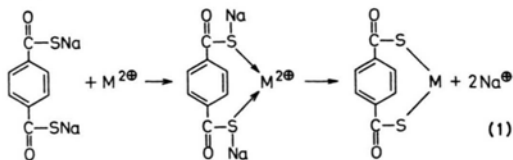
added to the $\text{R}(\text{SNa})_2$ solution taken in the cell, the anodic current produced by the ligand, decreases linearly with the gradual addition of the metal ions. Beyond the endpoint, the anodic current assumed almost a constant value. In case of inverse titrations (curve Ib and IIb), when the ligand is used as titrant the diffusion current upto the end point remains almost constant, (as the metal ions are not reducible at the

Reprints request to Dr. M. L. MITTAL, Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur (Indien).

¹ A. V. PANDEY and M. L. MITTAL, Indian Journal of Chemistry, 1970 (in press).

applied potential) and after the end point it increases linearly with the addition of the ligand.

Fig. 1. In both the cases and for both the metal ions the end points indicated the formation of only 1:1 complex according to the following reaction equilibria:



where $\text{M}^{2\oplus}$ stand for $\text{Zn}^{2\oplus}$, $\text{Cd}^{2\oplus}$ or $\text{Hg}^{2\oplus}$.

Reaction between Hg(II) and R(SNa)_2

As at the applied potential -0.01 M (vs. S. C. E.) the metal and ligand ions produce cathodic and anodic currents respectively, the shape of the titration curves in the case of Hg(II) is different from that obtained for Zn(II) and Cd(II) . In case of direct titrations, (Fig. 1, curve III a) when the $\text{Hg}^{2\oplus}$ ions were added from the microburette the anodic current decreases gradually till the end point is reached, beyond which cathodic current appeared due to the reduction of free mercuric ions added. When mercuric chloride solution was used as titer reverse phenomenon was observed (curve III b). The end points were obtained from the point of intersections of anodic cathodic current line with the zero current axis (i. e. galvanometer zero line). Both direct and reverse titrations indicated the interaction of Hg(II) and R(SNa)_2 in the ratio of 1 : 1 in the same way as Zn(II) and Cd(II) reacted.

Evaluation of equilibrium constants and solubility products

RINGBOM² has given an admirable discussion of the significance of K_t (the conditional or formal equilibrium constant) in titration procedures and has described a convenient method for its evaluation. In the absence of any side reaction that could consume either ion, the K_t for the precipitation titration would be simply the reciprocal of solubility product. Hence from the evaluated values of K_t solubility product may also be known. The following equation has been given for the determination of K_t :

$$\frac{(i-i_r)(1+r_f)}{(i^0-i_r)} = \frac{[(1-f) + (1-f)^2 + 4(1+r_f)^2/K_t(C^0_M)^2]^{1/2}}{2} \quad (2)$$

(C^0_M stands for critical concentration of Metal ion, r is dilution parameter $r = C^0_M/C_x$, C_x is concentration of titrant) i^0 and i are diffusion current and the current at any point on the titration curve respectively, and f is the titration parameter and is defined by

$$f = Z v_x C_x / V^0_M C^0_M \quad (3)$$

where Z represents the number of metal ions attached to ligand, which is one in the present investigation; " v_x " is the volume of the titrant added and V^0_M the initial volume of the titre.

In the present case the oxidizable ligand is titrated with inert metal ion and the concentrations of both the solutions are known, the value of K_t under the conditions of titration may be obtained by the appropriate use of the above equations (2). Thus

$$K_t = \left[\frac{1}{C_x^0} \times \frac{i_0 - i_r}{i - i_r} \right]^2 \quad (4)$$

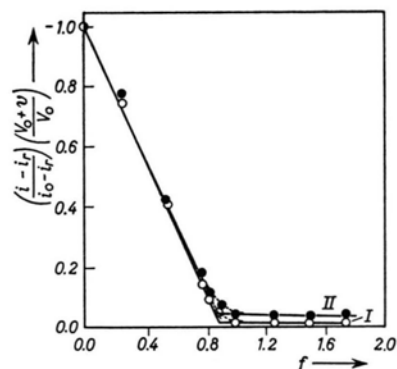


Fig. 2. Plots of $\frac{i-i_r}{i_0-i_r} \left(\frac{V_0+v}{V_0} \right)$ vs. f . Curve I: 0.1 M CdSO_4 vs 4 mM R(SNa)_2 , II: 0.1 M ZnSO_4 vs. 4 mM R(SNa)_2 .

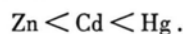
In order to determine the values of K_t the curves were plotted between $(i-i_r) \left(\frac{V_0+v}{V_0} \right) / (i_0-i_r)$ vs. " f "; (Fig. 2, curves I and II), and from the values of $\left(\frac{i-i_r}{i_0-i_r} \right)$ obtained at the equivalence point the values of K_t were calculated from the equations (4). The values of K_t and solubility products (K_s) evaluated for Zn(II) and Cd(II) complexes are tabulated below. Table I

Metal ion.	Concentration R(SNa)_2 vs. [mM]	Metal ion [M]	Solubility product. [$\times 10^{-7}$]	Equilibrium constant. [$\times 10^7$]
$\text{Zn}^{2\oplus}$	4	0.1	0.40	2.5
	2	0.033	0.748	1.275
$\text{Cd}^{2\oplus}$	4	0.1	0.20	5.097
	2	0.033	0.148	6.75

Table I. Summary of the results of amperometric titrations.

The Hg(II) compound was found highly insoluble and the curves did not permit the evaluation of K_t .

It is apparent from the preceding study that the reactivity of Zn(II) , Cd(II) and Hg(II) with R(SNa)_2 is in the following order:



² A. RINGBOM, Complexation in analytical chemistry, Inter Science, New York 1963.

It is worthwhile to report that the mixture comprising of equivalent amounts of metal and ligand did not give anodic current thus showing the absence of free $-SNa$ group. Therefore the linkage between the metal and both the sulphur atoms is preferred.

The authors wish to express their sincere thanks to Prof. Dr. R. S. SAXENA, and Prof. R. M. ADVANI, Principal, for providing research facilities. We are also indebted to the Ministry of Education, Govt. of India for awarding scholarship to one of us (A. V. P.) and to the M/s. Evans Chemetics Inc., New York for gifting dithiol-terephthalic acid.

Zur Kenntnis

von $(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$, K_3TeS_4 und Rb_3TeS_4

On New Thiotellurites: $(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$, K_3TeS_4 and Rb_3TeS_4

P. ROTH, HERBERT SCHÄFER und A. WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 26 b, 371—372 [1971]; eingegangen am 15. Januar 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Alkali- und Erdalkalisalzen von Thiotellursäuren¹ gelang es nun, weitere Verbindungen dieser Verbindungsklassen darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren. Sie sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

$(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$

$(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$ wurde in Form leistenförmiger, hellgelber Kristalle erhalten, die orthorhombisch kristallisieren (Tab. 1). Die beobachteten gesetzmäßigen Interferenzbedingungen (Reflexe (hkl) nur für $h=2n$, Reflexe $(0kl)$ nur für $k+l=2n$ vorhanden) lassen nur die Raumgruppen $Pnma-D_{2h}^{16}$ und $Pna2_1-P_{2v}^0$ zur Auswahl. Eine optische Unterscheidung zwischen beiden war nicht möglich, da die Leisten auf der Unterlage aufwuchsen, so daß die zur Unterscheidung nötigen Kristallflächen fehlten.

Zur Darstellung von $(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$ wurde in eine Lösung von 5 g basischem Tellurnitrat $Te_2O_3(OH)NO_3$ in 100 ml konz. Ammoniaklösung 5 Stdn. H_2S eingeleitet. Anschließend wurde 3 Tage lang gleichzeitig NH_3 - und H_2S -Gas eingeleitet. Dabei entstanden in geringer Menge dunkle Ausflockungen, die abfiltriert wurden. Das gelbe Filtrat ließ sich bei Zimmertemperatur ohne

Zersetzung bis zur Kristallisation einengen. Um ein gut kristallisiertes Produkt zu erhalten, erwies es sich als günstig, die Lösung unter Stickstoff in einem mit $CaCl_2$ vollgepackten Exsikkator bei ca. 12 Torr bis zur Kristallisation einzuengen. Alle diese Operationen wurden im Dunkeln ausgeführt. Zur analytischen Charakterisierung wurde Ammoniak nach Kjeldahl, der Schwefel über $BaSO_4$, Tellur als Element und der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust der Substanz bei der Entwässerung im Vakuum über P_2O_5 bei 85 °C bestimmt (Analysenwerte in Gewichtsprozenten: NH_4^+ gef. 13,15, theoret. 12,19, S gef. 32,40, theoret. 32,51, Te gef. 42,40, theoret. 43,12, H_2O gef. 11,90, theoret. 12,18). Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in einer Bromoform-Chloroform-Mischung bestimmt.

$(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$ ist sehr empfindlich und verfärbt sich an Licht und Luft in wenigen Min. tiefschwarz, wobei sich an der Oberfläche der Kristalle eine dünne Schicht von metallischem Tellur abscheidet. Im Vakuum bei 85 °C können die Kristalle entwässert werden. Das kristallwasserhaltige Ammoniumthiotellurit löst sich gut in Wasser. In saurer Lösung tritt sofortige Zersetzung unter Tellurabscheidung ein, wogegen alkalische Lösungen relativ beständig sind.

K_3TeS_4

K_3TeS_4 wurde in Form würfelförmiger gelber Kristalle erhalten, die in einem kubisch-innenzentrierten Gitter kristallisieren (Tab. 1). Die beobachteten gesetzmäßigen Interferenzbedingungen (Reflexe (hkl) nur für $h+k+l=2n$ vorhanden) und die Laue-Symmetrie lassen nur die Raumgruppen $Im\bar{3}m-O_h^h$, $I43m-T_d^2$ und $I432-O^5$ zur Auswahl.

	$(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$	K_3TeS_4	Rb_3TeS_4
Kristallsystem	orthorhombisch	kubisch	monoklin
Gitterdimensionen [Å]	$a = 8,21 \pm 0,02$ $b = 13,50 \pm 0,02$ $c = 6,48 \pm 0,04$	$a = 12,70 \pm 0,02$	$a = 8,40 \pm 0,02$ $b = 10,13 \pm 0,02$ $c = 6,62 \pm 0,02$ $\beta = 106,5^\circ$
Elementarvolumen	$V_{EZ} = 718,2 \text{ Å}^3$	$V_{EZ} = 2048,4 \text{ Å}^3$	$V_{EZ} = 537,8 \text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4	8	2
Dichte (exp.)	2,82 g/cm ³	2,39 g/cm ³	3,21 g/cm ³
(rö.)	2,75 g/cm ³	2,42 g/cm ³	3,16 g/cm ³

Tab. 1. Kristallographische Daten von $(NH_4)_2TeS_3 \cdot 2H_2O$, K_3TeS_4 und Rb_3TeS_4 .

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. SCHÄFER, Institut für anorg. Chemie der Universität, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

¹ B. EISENMANN, H. KATZER, HERBERT SCHÄFER u. ARMIN WEISS, Z. Naturforsch. 24 b, 456 [1969].

Zur Darstellung von K_3TeS_4 wurden 10 g basisches Tellurnitrat $Te_2O_3(OH)NO_3$ in 125 ml 50-proz. Kalilauge gelöst und in die Lösung etwa 50 Stdn. H_2S eingeleitet. Die gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbad auf 80 ml eingeeengt und über Nacht im Vakuum der Kristallisation überlassen. Es fielen zunächst die leistenförmigen Kristalle der bereits beschriebenen Verbindung K_2TeS_3 ¹ aus. Diese wurden unter Stickstoff abfiltriert und das jetzt dunkle, rotbraune Filtrat weiter eingeeengt. Das anschließend in hellgelben, würfelförmigen Kristallen ausfallende Produkt hatte die Zusammensetzung K_3TeS_4 . Zur analytischen Charakterisierung wurde das Kalium flammenphotometrisch, der Schwefel über $BaSO_4$ und das Tellur als Element bestimmt (Analysenwerte in Gewichtsprozenten: K gef. 31,35, theoret. 31,44, Te gef. 33,55, theoret. 34,19, S gef. 33,80, theoret. 34,37). Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in einer Bromoform-Chloroform-Mischung bestimmt. Aus diesem Wert und dem Elementarzellvolumen folgten bei der Stöchiometrie K_3TeS_4 7,91 d. h. 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur dieser Verbindung wird z. Z. bestimmt.

K_3TeS_4 ist sehr luftempfindlich und verfärbt sich rasch über grün nach schwarz. Es ist sehr gut wasserlöslich, bei Anwesenheit selbst kleiner Mengen einer schwachen Säure tritt momentan Zersetzung ein. Die alkalischen Lösungen sind beständiger. In trockener N_2 -Atmosphäre und im Dunkeln ist K_3TeS_4 gut haltbar. Beim Erhitzen auf 120 °C im Vakuum über P_2O_5 tritt kein nennenswerter Gewichtsverlust auf.

Rb_3TeS_4

Rb_3TeS_4 wurde in Form leistenförmiger gelber Kristalle erhalten, die monoklin kristallisierten (Tab. 1).

Die beobachteten gesetzmäßigen Interferenzbedingungen (Reflexe (hkl) nur für $h+k=2n$ vorhanden), lassen nur die Raumgruppen $C2-C_2^3$, $Cm-C_2^v$ und $C2/m-C_2^v$ zur Auswahl. Eine optische Unterscheidung war nicht möglich, da die Kristalle eng miteinander verwachsen waren und dadurch die zur Unterscheidung nötigen Kristallflächen fehlten.

Zur Darstellung von Rb_3TeS_4 wurde in eine Lösung von 30 ml Wasser, 25 g Rubidiumhydroxid $RbOH \cdot 2H_2O$ und 5 g basischem Tellurnitrat $Te_2O_3(OH)NO_3$ etwa 3–4 Tage H_2S eingeleitet und anschließend Verunreinigungen von der gelben Lösung abfiltriert. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur bei ca. 12 Torr unter Sauerstoffausschluß langsam eingeeengt, bis sich nach einigen Tagen die ersten Kristalle abschieden, die unter Stickstoff abgesaugt wurden. Zur analytischen Charakterisierung wurde das Rubidium flammenphotometrisch, der Schwefel über $BaSO_4$ und Tellur als Element bestimmt (Analysenwerte in Gewichtsprozenten: Rb gef. 51,70, theoret. 50,05, Te gef. 24,60, theoret. 24,90, S gef. 23,60, theoret. 25,05). Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in einer Bromoform-Dijodmethan-Mischung bestimmt.

Die Kristalle von Rb_3TeS_4 sind hygroskopisch und ihre glänzenden Flächen werden an der Luft rasch blind. Bei längerem Stehen verfärben sie sich über grün nach schwarz. Säuren zersetzen die Verbindung augenblicklich, ihre alkalischen Lösungen sind dagegen selbst in der Hitze stabil. In einem mit Stickstoff gespülten, evakuierten Exsikkator ist Rb_3TeS_4 unbegrenzt haltbar. Beim Erhitzen auf 120–140 °C im Vakuum über P_2O_5 tritt kein Gewichtsverlust auf.