

# SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE TIRON - KOMPLEXE VON URAN(IV) UND KUPFER(II)

Von B. CSISZÁR

Kossuth Lajos Universität, Debrecen

Das Tiron (Dinatrium-1, 2-Dihydroxybenzol-3, 5-Disulfonsäure) reagiert mit einigen Metallionen unter Bildung eines färbigen Chelatkomplexes, welche Reaktion von mehreren Verfassern [1] - [7] zur spektrophotometrischen Bestimmung dieser Metallionen benutzt wurde.

Wir haben eine tiefgehendere Untersuchung der Tiron-Komplexe von Uran (VI), Kupfer (II), Titan (IV) und Molibden(VI) vorgenommen. In dieser Mitteilung wird ein Teilbericht über die Arbeit gegeben.

Es ist bekannt, dass das Uran(VI) mit dem Tiron unter Entstehung eines braunen Komplexes reagiert. Die Konzentration des Komplexes hängt von pH ab. Über  $\text{pH} \approx 2,9$  beginnt die Bildung des Komplexes und seine Konzentration wächst bis  $\text{pH} \approx 6,5$  monoton, während er über dieses pH keine Veränderung mehr aufweist. Im Komplex ist das Verhältnis von Uran(VI) zu Tiron gleich 1:1. Durch Kupfer (II) bilden sich mit dem pH abhängig zweierlei Komplexe mit dem Tiron. Im grünlichgelben Komplex zwischen  $\text{pH} = 2,8 - 5,0$  ist das Verhältnis des Kupfers und des Tiron 1:1, in einem grünen Komplex ( $\text{pH} 7,0$ ) dagegen wird das Verhältnis des Kupfers (II) und Tiron 1:2.

Das Tiron dürfte als eine schwache Säure aufgefasst werden. Die phenolischen Hydroxylgruppen sind dissoziationsfähig. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Prozesse wurden von SCHWARZENBACH und WILLI [8] bestimmt.

## Ergebnisse und ihre Auswertung

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir den Zusammenhang zwischen pH und Extinktion im Falle verschiedener Konzentrationsverhältnisse bestimmt. Die Ergebnisse wurden in den Figuren 1-2 angegeben. Die Fig. 1 zeigt, dass der Extinktionswert bei konstanter Uran(VI)-Konzentration mit der Tironkonzentration monoton wächst.

Die Fig. 2 zeigt, dass der Extinktionswert bei beständiger Kupfer(II)-Konzentration mit der Tironkonzentration monoton wächst. Auffallend ist es, dass der Zusammenhang zwischen pH und Extinktion einer Kurve mit einem zweistufigen Bogen entspricht.

Die Stabilitätskonstante dieser Komplexe haben wir auf Grund folgender Erwägung ausgerechnet. Die Extinktion der reinen Metallionen ist bei 420  $\mu$

1) Über die ganze Arbeit werden wir ausführlich an anderer Stelle berichten.

sehr gering im Verhältnis zu der Lichtabsorption der Komplexe, so dass man sie vernachlässigen kann. Die Konzentration der Komplexe ist in der Kenntnis der molaren Extinktionskoeffizienten einfach auszurechnen. Den Wert des molaren Extinktionskoeffizienten haben wir aus den Messungen im Falle eines grossen Tironüberschlusses gewonnen, deren Wert  $\epsilon_{420}(\text{U } 1:1) \approx 1000$ ,  $\epsilon_{420}(\text{Cu } 1:1) = 80$  und  $\epsilon_{420}(\text{Cu } 1:2) = 200$  beträgt. Die Orientierungsrechnungen haben gezeigt, dass das Tiron an den Komplexen als  $\text{L}^{4-}$  teilnimmt, daher haben wir die Konzentration des Tironats  $[\text{L}^{4-}]$  in der Kenntnis der totalen Tironkonzentrationen auf Grund der Dissoziationskonstanten des Tirons und des gemessenen pH in Anbetracht der im Komplex gebundenen Tironmenge gerechnet.

In Falle des Urans(VI) verändert sich die nach der Gleichung

$$K = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{L}^{4-}]}$$

definierte Konstante mit der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration monoton. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass wir die Konzentration des freien Uranyls nicht als den Unterschied der Konzentration des ganzen eingeführten Urans und derjenigen des im Komplex gebundenen Urans betrachten dürfen. Wenn wir nämlich die Hydrolyse der Uranylionen [9], [10] berücksichtigen und in Kenntnis des gemessenen pH und der hydrolytischen Konstanten ( $K_{h1} = K_{h2} = 8.1 \cdot 10^{-5}$ ) die wirkliche Uranylkonzentration, die wir auf Grund des Zusammenhanges

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\{C_T - [\text{Komplex}]\} \cdot [\text{H}^+]}{\frac{K_{h1} \cdot K_{h2}}{[\text{H}^+]} + K_{h1} + [\text{H}^+]}$$

berechnet haben in die Gleichung der Stabilitätskonstante einschalten, erhalten wir in der Wirklichkeit eine Konstante. Der Mittelwert der Stabilitätskonstanten auf Grund unserer Messungen ergibt sich:  $7.96 \cdot 10^{15}$ ,  $\text{p}K = 15.90$ .

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe 1:1 und 1:2 geschieht auf Grund der folgenden Erwägung. Im ersten Abschnitt der Kurven in der Abbildung 2 ( $\text{pH} = 2.8 - 4.7$ ) gibt es nur einen Komplex mit dem Verhältnis 1:1. Im steigenden Zweig der zweiten Stufe ( $\text{pH} = 5.0 - 7.5$ ) sind die Komplexe 1:1 und 1:2 im Gleichgewicht, praktisch kommt nur Komplex 1:2 über  $\text{pH} > 7.5$  in der Lösung vor.

Die Berechnung der Stabilitätskonstante des Komplexes 1:1 geht auf Grund ähnlicher Prinzipien und Erwägungen vor sich, wie es beim Uran(VI)-Tironkomplex der Fall war, der Unterschied besteht nur darin, dass die freie Kupfer(II)-Ionkonzentration als Differenz der Konzentration des ganzen eingeführten Kupfers(II) und des im Komplex gebundenen Kupfers(II) anzugeben ist.

Der Mittelwert der Stabilitätskonstante ist:  $K_{1:1} = 4.1 \cdot 10^{14}$ ,  $\text{p}K = 14.65$ . Hier möchten wir anmerken, dass die Stabilitätskonstante des Komplexes 1:1 auch von SCHWARZENBACH auf einem anderen Weg nämlich mit potentiometrischem Verfahren ermittelt wurde,  $\text{p}K = 14.53$ , welcher mit dem von uns angegebenen

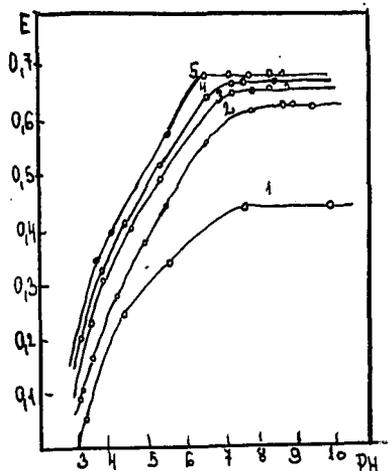


Fig. 1. 1./  $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $UO_2/NO_3/2$ ;  $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l tiron  
 2./  $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $UO_2/NO_3/2$ ;  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l tiron  
 3./  $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $UO_2/NO_3/2$ ;  $2.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l tiron  
 4./  $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $UO_2/NO_3/2$ ;  $4.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l tiron  
 5./  $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $UO_2/NO_3/2$ ;  $8.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l tiron

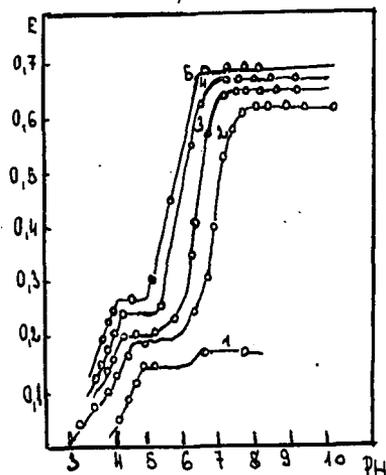


Fig. 2. 1./  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $CuSO_4$ ;  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l tiron  
 2./  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $CuSO_4$ ;  $5.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l tiron  
 3./  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $CuSO_4$ ;  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mol/l tiron  
 4./  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $CuSO_4$ ;  $2.0 \cdot 10^{-2}$  mol/l tiron  
 5./  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $CuSO_4$ ;  $3.0 \cdot 10^{-2}$  mol/l tiron

Wert vollständig übereinstimmt.

Die Stabilitätskonstante des Komplexes Kupfer(II)-Tiron mit der Zusammensetzung 1:2 haben wir auf Grund der folgenden Erwägung ausgerechnet. Der Komplex 1:2 existiert im Falle von  $\text{pH} > 4,7$  und im aufsteigenden Abschnitt der zweiten Stufe steht im Gleichgewicht mit dem Komplex 1:1. Es ist klar, dass sich die in diesem Intervall gemessene Extinktion aus der Summe der Lichtabsorption der zwei Komplexe ergibt. Demgegenüber existiert nur der Komplex 1:2 im waagerechten Intervall der zweiten Stufe, und so ist der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten aus dem Extinktionswert, der im Falle einer grossen Tironkonzentration gemessen wird, auszurechnen. Wenn wir den Wert der molaren Extinktionskoeffizienten der Komplexe mit der Zusammensetzung 1:1 und 1:2, sowie die totale Konzentration des ganzen eingeführten Kupfers(II) kennen, ist die Konzentration des Komplexes 1:2 auf Grund des folgenden Zusammenhanges festzustellen:

$$[\text{Komplex } 1:2] = \frac{E - C_T \cdot \epsilon_{1:1} \cdot d}{(\epsilon_{1:2} - \epsilon_{1:1} \cdot d)}$$

Die durch die Gleichung

$$K_{1:2} = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^{4-}]^2[\text{H}^+]}$$

definierte Stabilitätskonstante ist wirklich unabhängig von der Konzentration der reagierenden Verbindungen. Der Mittelwert der Stabilitätskonstanten beträgt  $K_{1:2} = 4,28 \cdot 10^{31}$ ,  $\text{p}K = 31,63$ .

Auch hier spreche ich Herrn Prof. Dr. Paul Szarvas meinen wärmsten Dank für seine sehr nützlichen Ratschläge während meiner Forschungsarbeit aus.

#### Literatur

- [1] Yoe, J.H., A.L.Jones: Ind. Eng. Anal. Ed. 16, 11 (1944).
- [2] Yoe, J.H., A.R. Armstrong: Anal. Chem. 19, 100 (1947).
- [3] Will, F., J.H. Yoe: Anal. Chim. Acta 8, 546 (1953).
- [4] Will, F., J.H. Yoe: Anal. Chim. Acta 8, 550 (1953).
- [5] Szarvas, P., B. Csiszár: Magyar Kémiai Folyóirat 61, 50 (1955).
- [6] Csiszár, B., P. Szarvas, É. Kukri: Acta Universitatis Debreceniensis de Ludovico Kossuth Nominatae 2, 189 (1955).
- [7] Horvey, A.E., D. L. Manning: J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- [8] Schwarzenbach, G., A. Willi: Helv. Chim. Acta 34, 528 (1951).
- [9] Harris, W. E., I. M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. 69, 446 (1947).  
Kritschewsky, E. S., J. C. Hindman: J. Am. Chem. Soc. 71, 2096 (1949).
- [10] Ley, H.: Z. für Phys. Chem. 30, 246 (1899).