

Reaktion des β -Resorcyldenthiosemicarbazons mit Nickel(II)-kationen und deren Nutzbarmachung für die gravimetrische Bestimmung des Nickels

S. STANKOVIANSKY, J. ČÁRSKY und A. BEŇO

*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 10. Januar 1969

Es wurde die Reaktion des β -Resorcyldenthiosemicarbazons mit Nickel(II)-salzen im sauren Medium einem Studium unterzogen. Das grüne Nickel(II)-salz der Zusammensetzung $(C_8H_8N_3O_2S)_2Ni \cdot 6H_2O$ wurde isoliert und analysiert, das in Wasser unlöslich und für die gravimetrische Bestimmung des Nickels geeignet ist.

Durch die Bestimmung der Löslichkeiten des Salzes in Abhängigkeit vom pH wurde festgestellt, daß es bei den optimalen Bedingungen pH 5–6,5 und bei einer Temperatur von 20°C möglich ist, Nickel in Konzentrationen von 0,1–0,5 mg/ml zu bestimmen. Die Bestimmung von $5 \cdot 10^{-2}$ M durch eine Lösung des Reagens in Aceton wird nicht durch die Anwesenheit von Kationen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des NH_4^+ , Tl^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , $Mn(II)$, $Zn(II)$, $B(III)$, $Cr(III)$, $As(III, V)$, $Bi(III)$ und $Th(IV)$ gestört. Die Anwesenheit von $Al(III)$ und $Sb(III)$ wird durch Kaliumnatriumtartrat maskiert. $Ti(IV)$ und $Zr(IV)$ werden durch NaF maskiert. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,1000 und der Fehler der Bestimmung ist kleiner als $\pm 0,5\%$.

The reaction between β -resorcyldenthiosemicarbazone and nickel(II) salts in acidic medium was studied. The green, water insoluble nickel(II) salt of molecular formula $(C_8H_8N_3O_2S)_2Ni \cdot 6H_2O$ was isolated and analysed. It was found to be suitable for gravimetric determination of nickel.

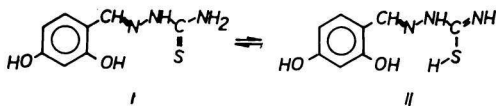
By the solubility determination of the salt at various pH it has been ascertained that at optimum pH conditions 5–6.5 and 20°C nickel can be determined in 0.1–0.5 mg/ml concentration. The determination with 5×10^{-2} M solution of the reagent in acetone is not disturbed by the presence of alkali metals or alkaline earth cations such as NH_4^+ , Tl^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , $Mn(II)$, $Zn(II)$, $B(III)$, $Cr(III)$, $As(III, V)$, $Bi(III)$ and $Th(IV)$. The presence of $Al(III)$ and $Sb(III)$ is masked with sodium potassium tartrate. $Ti(IV)$ and $Zr(IV)$ is masked with NaF. The conversion ratio is 0.1000 and the determination error was found to be less than $\pm 0.5\%$.

β -RTSC* reagiert mit Kationen mehrerer Metalle (Ag, Hg, Tl, Cu, Ni, Co, Cd, Pb u. a.) unter Bildung farbiger Lösungen oder Niederschläge komplexer Salze [1–3]. Einige dieser Reaktionen wurden analytisch verwertet. In der Arbeit [4] wurde die Anwendung des β -RTSC für die gravimetrische Bestimmung von Cadmium beschrieben.

* β -RTSC bedeutet β -Resorcyldenthiosemicarbazon.

ben. Weiter wurde dieses Reagens für die photometrische Bestimmung von Kobalt [5] und für die polarometrische Bestimmung von Nickel, Kupfer und Kobalt [6] nutzbar gemacht.

β -RTSC ermöglicht die Bildung einiger Typen komplexer Salze in Abhängigkeit vom Medium [1]. Im sauren Medium weist es die Fähigkeit auf, als einbasische Säure, im neutralen und basischen Medium als zweibasische Säure aufzutreten. Diese Gegebenheiten gehen aus der Möglichkeit des Reagens hervor, tautomere Formen zu bilden (Schema 1):



Schema 1

In der Arbeit [1] wurde die Reaktion des β -RTSC mit Ni(II) im ammoniakalischen und im Pyridinmedium einem Studium unterzogen, wo sich das Reagens als zweibasische Säure (Reaktion der Enolform, Formel II) verhält. Es wurden Ammosalze und Pyridinosalze isoliert und analysiert, die sich in Wasser lösen. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion des Reagens mit Ni(II) im sauren Medium untersucht, wo man die Geltendmachung dessen Ketoform (Formel I) annehmen kann.

Unter den neuen Reagenzien, die für die gravimetrische Bestimmung des Nickels im sauren Medium von pH 2–6 Verwendung finden, werden in der Literatur das Ammonsalz der 1,3-Diphenyl-2-thioviolursäure [7], die 3-Hydroxyiminomethylsalicylsäure [8], das Cycloheptan-1,2-diondioxim [9], das Kaliumäthylxanthogenat [10], das 8-Mercaptochinolin [11], die Antipyrinyldithioharnsäure [12], das Cyclohexan-1,2-diondioxim (Nioxim) [13], Brillantgelb [14] und das 2-Hydroxy-5-methylpropiofenonoxim [15] angeführt.

Experimenteller Teil

Herstellung des Nickel(II)-salzes des Reagens

Das Nickel(II)-salz des β -RTSC wurde durch Vermischung einer wäßrigen Lösung von 280 mg $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (etwa 150 ml Wasser) und 60 ml $5 \cdot 10^{-2}$ M Acetonlösung des Reagens hergestellt. Das Reagens wurde durch Kondensation äquimolarer Mengen des Thiosemicarbazids und des Resorcinaldehyds in 50%igem Äthanol hergestellt [1]. Zunächst entstand eine grüne Lösung, aus der sich nach einer Weile ein grüner kristallischer Niederschlag auszuschcheiden begann. Nach 2stündigem Stehen wurde der Niederschlag durch einen Filtertiegel S_3 abfiltriert, dann mit Wasser mit einem Zusatz von Aceton (5 : 1), hierauf mit Wasser und schließlich mit Äther durchgewaschen und im Exsikkator über Silikagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das erhaltene Salz löst sich wenig in Äthanol und in Aceton zu einer braunen Lösung. Es löst sich dagegen gut in Ammoniak zu einer dunkelbraunen Lösung des Ammokomplexes, das in [1] isoliert wurde. Es ist in Wasser und in Äther unlöslich.

Nachdem das hergestellte Nickel(II)-salz nach dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen durch Wägung keine reproduzierbaren Ergebnisse erbrachte (als Folge des gebundenen Wassers), wurde dessen thermische Zersetzung studiert. Dieses Studium wurde auf einem Derivatographen OD 102 (Ungarn) in einer statischen Atmosphäre bei einem Temperaturgradienten von $10^\circ\text{C}/\text{min}$. bewerkstelligt. Die Probe wurde mit Al_2O_3 im Verhältnis 1 : 3 gemischt.

Auf Grund dieser Messungen und der Ergebnisse der Elementaranalyse wurde das Molekulargewicht des hergestellten Salzes berechnet.

Für $(C_8H_8N_3O_2S)_2Ni \cdot 6H_2O$ (587,28) berechnet: 32,72% C, 4,80% H, 14,31% N, 10,92% S, 9,99% Ni; gefunden: 32,64% C, 4,68% H, 14,48% N, 11,22% S, 9,94% Ni.

Bestimmung der Löslichkeit des Nickel(II)-salzes des β -RTSC

Das hergestellte Nickelsalz des β -RTSC wurde bei einer Temperatur von 20°C direkt in Britton—Robinsonschen Lösungen, die 20% Aceton enthielten, gelöst. Die pH-Werte wurden mit Hilfe des pH-Meters PHM 22 gemessen. Die Ionenstärke dieser Lösungen wurde mit KCl auf den konstanten Wert 0,1 eingestellt. Die Werte der Nickelkonzentrationen, die beim Lösen des Salzes erhalten wurden, haben wir polarographisch in Abhängigkeit vom pH des Mediums untersucht. Sämtliche Messungen wurden auf dem Polarographen LP 60 vorgenommen. Die polarographischen Kurven wurden nach der Methode der Standardlösung ausgewertet. Der festgestellte Nickelgehalt wurde auf molare Konzentrationen umgerechnet.

Gravimetrische Bestimmung des Nickels mittels β -RTSC

In 50—200 ml der wäßrigen Lösung des Nickel(II)-salzes, die 5—60 mg Ni(II) enthalten und deren pH 3,5—4,5 beträgt (als Indikator wurde Methylrot benutzt — rote Färbung), wurden 10—60 ml $5 \cdot 10^{-2}$ M der Acetonlösung des β -RTSC so zugegeben, daß das Volumen der zugesetzten Reagenslösung nicht größer als 1/4 des Gesamtvolumens des Reaktionsgemisches war. Das Gemisch wurde 10—15 Minuten unter zeitweisem Durchmischen mit einem Glasstab stehengelassen, wobei sich ein grüner kristallischer Niederschlag bildet. Nach dessen Absetzen wurde der pH-Wert des Gemisches auf den optimalen Wert von 5—6,5 durch Zusetzen einer 10%igen Natriumacetatlösung eingestellt (gelbe Färbung des Indikators). Sodann wurde das Gemisch mit Wasser auf annähernd das zweifache Volumen verdünnt, durchgemischt und 2—3 Stunden frei stehengelassen. Hierauf wurde der Niederschlag durch einen Filtertiegel S_3 abfiltriert, mit Wasser und hinterher mit einer kleinen Menge Äther durchgewaschen und im Exsikkator über Silikagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er wird als $(C_8H_8N_3O_2S)_2Ni \cdot 6H_2O$ gewogen (der Umrechnungsfaktor $F = 0,1000$).

Durch Stehenlassen an der Luft nimmt das Salz weiteres Wasser auf, weshalb man so rasch wie möglich abwiegt oder ein Wägegläschen benutzt.

Der Einfluß der Temperatur und der Dauer der gegenseitigen Einwirkung des Ni(II) und des Reagens auf die Quantitativität der Ausfällung des Ni(II) wurde auf Grund der Ergebnisse der Nickelbestimmung bei Temperaturen von 20, 30, 40, 50 und 60°C und bei einer Dauer des freien Stehens des Reaktionsgemisches (vor dem Abfiltrieren des Niederschlags des Nickel(II)-salzes) von 1/4, 1/2, 1, 1 1/2, 2 und 4 Stunden ermittelt.

Der Faktor der Standardlösung des Ni(II) wurde gravimetrisch mit Dimethylglyoxim und elektroanalytisch bestimmt. Zum Abwiegen wurden Waagen des Typs MEOPTA A4-20 und Mettler M5 benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

Durch die Analyse des hergestellten Nickel(II)-salzes des β -RTSC wurde festgestellt, daß das Verhältnis des Reagens und Metalls 2 : 1 beträgt und daß das Salz (nach dem Trocknen über Silikagel) 6 Wassermoleküle bindet. Diese Tatsache wird auch durch die Ergebnisse, die durch die thermische Zersetzung des hergestellten

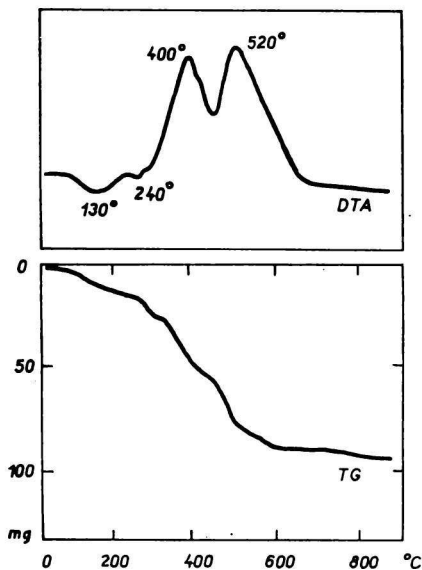


Abb. 1. Derivatogramm des Nickel(II)-salzes des β -RTSC.
Einwaage 100 mg, Empfindlichkeit DTA 1/10, TG 200 mg, $t = 1200^\circ\text{C}$.

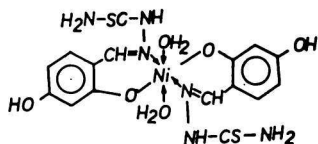
Salzes erhalten wurden, bestätigt. Dieser Wärmezerfall verläuft in zwei endothermischen Stufen bei 130°C und 240°C , wie dies das Derivatogramm in Abb. 1 veranschaulicht.

Aus den Messungen geht hervor, daß der Gewichtsverlust bei einer Temperatur von 130°C vier, und bei einer Temperatur von 240°C zwei Wassermolekülen entspricht.

Das im Exsikkator getrocknete Nickel(II)-salz besitzt eine grüne Färbung. Nach dem Trocknen bei 130°C geht diese in eine gelbgrüne über, durch die rückgängige Zunahme von Wasser bis zum Hexahydrat erlangt das Salz die ursprüngliche Färbung wieder (reversible Dehydratation). Bei einer Temperatur von 240°C verändert das Salz allmählich die Färbung von braun nach dunkelbraun. Diese Dehydratation ist bereits irreversibel. Durch eine Temperaturerhöhung oberhalb 250°C kommt es zur Sublimation des Reagens aus dem Salz, was auf dem Derivatogramm durch zwei exotherme Vorgänge bei den Temperaturen von 400°C und 520°C zum Ausdruck gelangt. Der erste Vorgang entspricht der Abnahme eines, und der zweite eines weiteren Moleküls des Reagens. Der Rückstand entspricht dem Nickelgehalt.

Auf der Grundlage der angeführten Erkenntnisse und ausgehend von der Koordinationszahl des Nickels 6 kann man das Nickel(II)-salz strukturell als bicyclisches Chelat formulieren, in welchem das Reagens als Zweidonorligand auftritt. Die fünfte und sechste Valenz des Zentralatoms werden von zwei Wassermolekülen gesättigt (Formel III). Beim Vorschlagen der Strukturformulierung dieses Salzes sind wir von den Erkenntnissen ausgegangen, die wir in den Arbeiten [1, 16–18] gewonnen haben (Schema 2).

Die Bestimmung der molaren Löslichkeit des Nickel(II)-salzes des β -RTSC in Abhängigkeit vom pH hat gezeigt, daß man das Reagens für die gravimetrische Bestimmung des Nickels im Bereich von pH 5–6,5 benutzen kann. Wie aus der



iii

Schema 2

graphischen Darstellung auf Abb. 2 hervorgeht, weist die molare Konzentration des Nickels bei der niedrigsten Löslichkeit den Wert von $0,85 \cdot 10^{-5}$ mol/l auf.

Aus der Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Stabilisierung des Gleichgewichts des Nickel(II)-salzes in Lösungen mit einem pH 5–8 unter gleichen Bedingungen, wie diese bei der Bestimmung der molaren Löslichkeit des Nickel(II)-salzes vorhanden waren ($\mu = 0,1$; 20% Aceton), kann man schließen, daß sich die Werte der molaren Konzentrationen des Nickels nach 12 Stunden nur sehr wenig ändern (Abb. 3).

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Ausfällung des Nickel(II)-salzes von der Temperatur der auszufällenden Lösung (Abb. 4) zeigt, daß eine Temperaturerhöhung die Vollkommenheit der Ausfällung erniedrigt, weil die Löslichkeit des Salzes ansteigt und bereits bei einer Temperatur von 35°C der Fehler der Bestimmung größer als $-0,5\%$ ist.

Durch die Untersuchung der Abhängigkeit des Ausfällens des Nickels von der Zeit der gegenseitigen Einwirkung der reagierenden Komponenten wurde festgestellt, daß es notwendig ist, für die quantitative Ausfällung des Nickels das Reaktionsgemisch 1 1/2 bis 2 Stunden stehenzulassen. Der Verlauf dieser Abhängigkeit ist in Abb. 5 ersichtlich.

Bei der Beobachtung der störenden Einflüsse auf die Bestimmung ist man von den Erkenntnissen ausgegangen, die in den Arbeiten [1–4] erhalten wurden und aus denen geschlossen werden kann, daß β -RTSC mit mehreren Kationen reagiert. Aus diesen Ursachen wird die Bestimmung durch die Anwesenheit von Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu(II) , Pb(II) , Co(II) , UO_2^{2+} , Fe(II, III) , Sn(II, IV) , Tl(III) , Ce(IV) , V(V) , Mo(VI) und W(VI) gestört. Einen störenden Einfluß üben auch die anwesenden Anionen MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Citronensäure und Oxalsäure aus.

Die Bestimmung wird hingegen nicht durch Kationen der Alkalimetalle und der

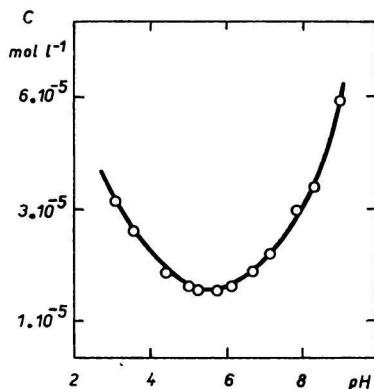


Abb. 2. Abhängigkeit der molaren Konzentrationen des Ni(II) vom pH der Pufferlösungen, in denen das Nickel(II)-salz des β -RTSC gelöst wurde.

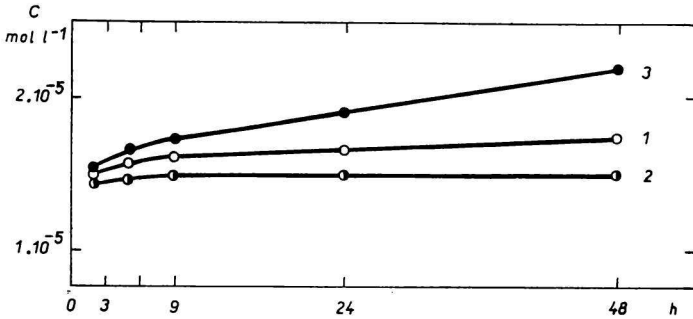


Abb. 3. Abhängigkeit der molaren Löslichkeiten des Nickel(II)-salzes des β -RTSC von der Zeit bei verschiedenem pH ($t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$, 20% Aceton).
1. pH 5,05; 2. pH 5,50; 3. pH 7,95.

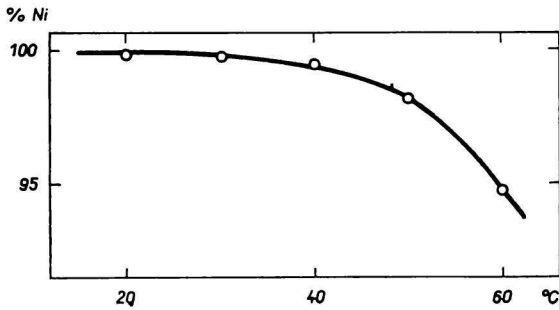


Abb. 4. Abhängigkeit des Ausfällens des Nickel(II)-salzes von der Temperatur.

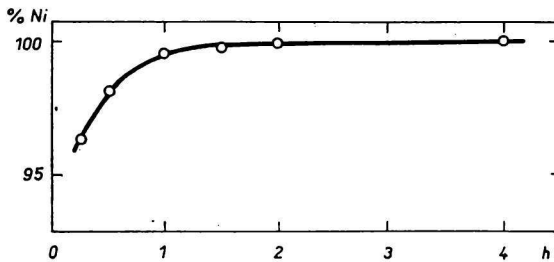


Abb. 5. Ausfällung des Nickel(II)-salzes in % in Abhängigkeit von der Zeit.

Erdalkalimetalle gestört, ebenso nicht durch NH_4^+ , Tl^+ , Zn(II) , Mn(II) , B(III) , As(III, V) , Bi(III) , Cr(III) und Th(IV) . Die Gegenwart von Al(III) und Sb(III) kann durch Kaliumnatriumtartrat maskiert werden. Ti(IV) und Zr(IV) werden mit NaF maskiert. Unter den Anionen erfolgt keine Störung durch die Anwesenheit von Halogeniden, SCN^- , NO_3^- , ClO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- und durch das Tartration (Tabelle 1).

Tabelle 1

Bestimmung des Ni(II) in Gegenwart anderer Kationen

Kation	Menge des Kations [g]	mg Ni(II)		Absoluter Fehler [mg]	Relativer Fehler [%]
		zugesetzt	gefunden		
Li ⁺	0,5	30,18	30,30	+0,12	+0,40
Na ⁺	0,5	30,18	30,14	-0,04	-0,13
K ⁺	0,5	30,18	30,08	-0,10	-0,33
Rb ⁺	0,5	30,18	30,40	+0,22	+0,73
Cs ⁺	0,5	30,18	30,24	+0,06	+0,20
NH ₄ ⁺	0,5	30,18	30,17	-0,01	-0,03
Tl ⁺	0,3	30,18	30,16	-0,02	-0,07
Be ²⁺	0,5	30,18	30,31	+0,13	+0,43
Mg ²⁺	0,5	30,18	30,27	+0,09	+0,30
Ca ²⁺	0,5	30,18	30,00	-0,18	-0,60
Sr ²⁺	0,5	30,18	30,16	-0,02	-0,07
Ba ²⁺	0,5	30,18	30,22	+0,04	+0,13
Zn(II)	0,5	30,18	30,39	+0,21	+0,70
Mn(II)	0,3	30,18	30,42	+0,24	+0,80
B(III)	0,5	30,18	30,32	+0,14	+0,47
As(III)	0,5	30,18	30,08	-0,10	-0,33
Bi(III)	0,5	30,18	30,01	-0,17	-0,57
Cr(III)	0,5	30,18	30,10	-0,08	-0,26
Al(III)*	0,5	30,18	30,19	+0,01	+0,03
Sb(III)*	0,3	30,18	30,07	-0,11	-0,36
Ti(IV)**	0,3	30,18	30,33	+0,15	+0,50
Zr(IV)**	0,3	30,18	30,09	-0,09	-0,30
Th(IV)	0,3	30,18	30,25	+0,07	+0,23
As(V)	0,5	30,18	30,30	+0,12	+0,40

* Maskiert mit Kaliumnatriumtartrat.

** Maskiert mit NaF.

Tabelle 2

Die gravimetrische Bestimmung des Ni(II) unter Verwendung von β -RTSC charakterisierenden Werte und Kriterien

n	μ	\bar{x}	s	$t_{\text{ber.}}$	$t_{\text{Tab.}}$
10	6,030	6,033	0,0197	0,484	2,262
10	30,18	30,13	0,0768	1,967	2,262
10	60,36	60,34	0,0851	0,742	2,262

 n — Anzahl der Bestimmungen. μ — Standardwert des Ni(II) in mg. \bar{x} — Arithmetisches Mittel der Bestimmungen. s — Schätzwert der Standardabweichung. t — Kriterien, die Bestimmungen charakterisierend.

Aus der mathematisch-statistischen Bewertung, der diese Methode unterworfen wurde (Tabelle 2), ist zu ersehen, daß die Werte der berechneten Kriterien t , welche die Richtigkeit und Genauigkeit der Bestimmung charakterisieren, niedriger liegen als deren Tabellenwerte [19]. Dies ist ein Zeichen für die Tatsache, daß die sich bei der Bestimmung ergebenden Fehler nur zufällige sind und daß diese Methode nicht durch systematische Fehler belastet ist.

Wenn man bei der Nickelbestimmung im sauren Medium das β -RTSC mit jenen Reagenzien vergleicht, die in den Arbeiten [7–15] Verwendung gefunden haben, so lassen sich dessen Vorzüge oder Mängel nicht eindeutig charakterisieren, weil dies sämtlich selektive Reagenzien darstellen, die mit mehreren Kationen reagieren. Die Fehler, die bei der Anwendung dieser Reagenzien zum Vorschein kommen, werden geringer als 2–5% angeführt.

Der Vorzug des β -RTSC ist der Umstand, daß man bei normaler Temperatur arbeitet und daß das Reagens einen niedrigen Umrechnungsfaktor aufweist. Der relative Fehler der Bestimmung bei Konzentrationen von 0,1–0,5 mg/ml ist kleiner als $\pm 0,5\%$.

Literatur

1. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. Zvesti* **15**, 131 (1961).
2. Guha S. S., Sircar G., Satyabady Satpathy, *J. Indian Chem. Soc.* **31**, 450 (1954).
3. Rusina R., *Chem. Zvesti* **15**, 869 (1961).
4. Stankoviansky S., Čársky J., Beňo A., Dolníková E., *Chem. Zvesti* **22**, 50 (1968).
5. Rusina R., *Chem. Zvesti* **15**, 873 (1961).
6. Stankoviansky S., Rusina R., Jantulová A., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chímia)* **7**, 535 (1963).
7. Singh R. P., *J. Sci. Ind. Res.* **19**, 468 (1960).
8. Asit Kumar Ray, Priyadarajan Ray, *J. Indian Chem. Soc.* **37**, 133 (1960).
9. Peškova V. M., Ignatjeva N. G., *Ž. Anal. Chim.* **17**, 1086 (1962).
10. Kekedy L., Makkay F., *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chim.* (Cluj) **7**, 135 (1962).
11. Dalziel J. A. W., Kealey D., *Analyst* (London) **89**, 411 (1964).
12. Janik B., Sawicki B., Zimoń R., *Chem. Anal.* (Warszawa) **10**, 121 (1965).
13. Jones P. D., Newman E. J., *Analyst* (London) **90**, 112 (1965).
14. Čerkasov A. I., Pušinov J. V., *Ž. Anal. Chim.* **20**, 1191 (1965).
15. Poonia N. S., Boparai K. S., Bhagwat W. V., *Anal. Chem.* **38**, 113 (1966).
16. Hovorka V., Holzbecher Z., Morávek J., Vláčil F., Zátka V., *Chem. Listy* **46**, 656 (1952).
17. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. Zvesti* **15**, 36 (1961).
18. Stankoviansky S., Čársky J., Halada Š., *Chem. Zvesti* **17**, 411 (1963).
19. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů. (Fehler bei den chemischen Analysen.)* S. 81. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1961.

Übersetzt von K. Ullrich