

## ÜBER DIE KOMPLEXVERBINDUNGEN DES KUPFERS(II) MIT MORPHOLIN-N-DITHIOCARBAMINAT

Z. GREGOROWICZ, G. KWAPULIŃSKA, Z. KLIMA und E. ZIAJA

*Institut für analytische und allgemeine Chemie,  
Schlesische Technische Hochschule, Gliwice,  
und Institut für Chemie, Schlesische Universität, Katowice, Polen*

*Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanaš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 8. Jänner 1971

Es wurde die Zusammensetzung und die Dissoziationskonstante des Kupfer(II)-Komplexes von Morpholin-N-dithiocarbaminat spektralphotometrisch bestimmt.

Die komplexbildenden Eigenschaften des Morpholin-N-dithiocarbamins (Na-MDTC) sind von der Anwesenheit der Thiolgruppe  $-SH$  und der koordinierenden Thiocarbonylgruppe  $=C=S$  abhängig. Kupfer reagiert mit dem untersuchten Reagens je nach der Kupfer(II)-Ionen-Konzentration unter Bildung eines gelbbraunen Niederschlags oder einer gelbgefärbten Lösung. Die farbige Komplexlösung erfüllt das Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von  $0,08 \mu g - 4,4 \mu g \text{ Cu(II)}/\text{ml}$ . Spektrophotometrisch wurde die Zusammensetzung der entstandenen Komplexverbindung und die Dissoziationskonstante bestimmt.

### EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

#### Reagentien und Apparate

Das untersuchte Reagens Na-MDTC wurde nach Gleu<sup>1</sup> synthetisiert. Es wurden Wasserlösungen der Reagenzien von verschiedener Konzentration angewendet. Die Cu(II)-Stammlösung mit einer Konzentration von  $1 \text{ mg Cu/ml}$  wurde durch Auflösen von  $3,928 \text{ g}$  rekristallisiertem  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  (p.a., Fa Poch, Gliwice) in destilliertem Wasser mit  $2 \text{ ml}$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ergänzen zu  $100 \text{ ml}$  zubereitet. Die  $\text{KNO}_3$ -Lösung von  $0,5 \text{ M}$  Konzentration wurde durch Auflösen von  $50,554 \text{ g KNO}_3$  (p.a.) in  $1000 \text{ ml}$  dest. Wasser hergestellt. Für die spektrophotometrischen Messungen gelangte ein mit dem Zusatzgerät Elpho-2 (Zeiss Jena) versehenes Pulfrich-Photometer zur Anwendung.

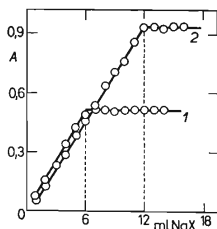
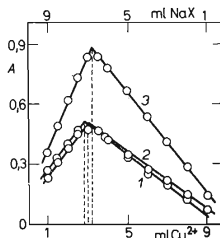
*Jobsche Methode der kontinuierlichen Variationen.* Serien äquimolarer Lösungen<sup>2</sup> mit Reagenzkonzentrationen von  $7,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  und  $1,57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ( $C_M = C_L$ ) wurden unter Zusatz von  $\text{KNO}_3$  hergestellt ( $I = 0,1$ ). Die Extinktionsmessungen wurden in  $5 \text{ ml}$  Küvetten unter Verwendung des Filters S 42 ( $428 \text{ nm}$ ) und S 47 ( $467 \text{ nm}$ ) gegen Wasser durchgeführt (Abb. 1, 2).

*Methode der Molverhältnisse nach Yoe-Jones*<sup>3</sup>. Bei Verwendung dieser Methode wird außer der Zusammensetzung auch die Anwesenheit anderer fallweise auftretender Komplexverbindungen ermittelt. Es wurden äquimolare Reagens- und Cu(II)-Lösungen hergestellt und wie im vorhergehenden Fall wurde zur Einstellung der Ionstärke  $\text{KNO}_3$  verwendet. In Abb. 2 sind die Extinktionswerte bei konstanter Konzentration der Reagenslösung veranschaulicht. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, reagiert Kupfer(II) mit dem untersuchten Reagens im Molverhältnis 1 : 2. Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich die Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2\text{O})_2$ .

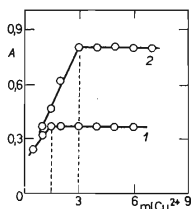
### Dissoziationskonstante

Zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten diente die Jobsche spektrophotometrische Methode<sup>2</sup>. Diese Methode wird bei mehrkernigen Systemen herangezogen<sup>4,5</sup>; bei experimentellen Arbeiten gelangt jedoch eine vereinfachte Grundformel zur Anwendung und wird für einkernige Systeme ausgenutzt. Es werden entsprechende Serien

ABB. 1  
Extinktionswerte der äquimolaren Jobschen Lösungen  
 $c_M = c_L$ , 1  $7,85 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda$  467 nm,  $27,85 \cdot 10^{-5}$  M,  
 $\lambda$  428 nm, 3  $1,57 \cdot 10^{-4}$  M,  $\lambda$  418 nm. Küvetten 5 cm.



a



b

ABB. 2

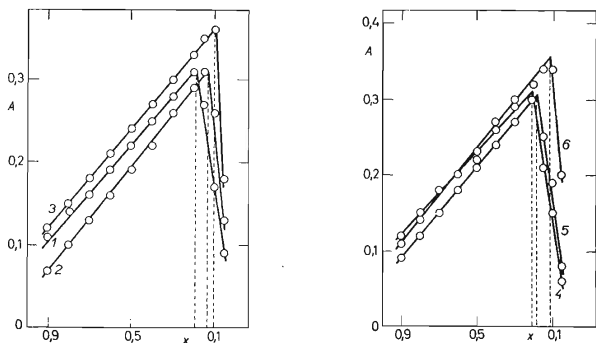
Abhängigkeit der Extinktionswerte vom Molverhältnis Cu/Na-MDTK;  $\lambda$  467 nm

a) 1 3 ml  $c_{\text{Cu}} 1,57 \cdot 10^{-4}$  M, 2 6 ml  $c_{\text{Cu}} 1,57 \cdot 10^{-4}$  M, d 3 cm, b) 1 3 ml  $c_{\text{NaX}} 1,57 \cdot 10^{-4}$  M, 2 6 ml  $c_{\text{NaX}} 1,57 \cdot 10^{-4}$  M, d 5 cm.

der nichtäquimolaren Lösungen von konstantem Volumen und veränderlichem Komponentengehalt hergestellt, desweiteren werden Extinktionsmessungen bei ausgewählten Wellenlängen durchgeführt und Diagramme  $A = f(x)$  für jede Serie aufgestellt. Die einzelnen Serien unterscheiden sich voneinander durch das Verhältnis zwischen den Komponenten ( $p = 10; 12,5; 15; 20; 25; 30$ ). Die Lage  $x_{\max}$  am Diagramm verändert sich bei Änderungen des  $p$ -Wertes. Der  $x_{\max}$ -Wert wurde für jede Serie bestimmt und in die Gleichung

$$K = \frac{[\text{Me}] [\text{L}]^n}{[\text{MeL}_n]} = \frac{C_{\text{Me}}^n \cdot p^{n-1} [(p+n)x - n]^{n+1}}{[n - (1+n)x] (p-1)^n}$$

eingesetzt, wo  $p = C_L/C_{\text{Me}}$ ,  $n$  ist die Anzahl der Liganden im Komplex,  $x = x_{\max}$  aus der Kurve  $A = f(x)$ .



| Kurve | $p$  | $x_{\max}$ | $K$                   | Kurve | $p$ | $x_{\max}$ | $K$                   |
|-------|------|------------|-----------------------|-------|-----|------------|-----------------------|
| 1     | 12,5 | 0,19       | $4,25 \cdot 10^{-11}$ | 4     | 10  | 0,21       | $3,12 \cdot 10^{-12}$ |
| 2     | 20   | 0,13       | $5,39 \cdot 10^{-12}$ | 5     | 15  | 0,16       | $1,52 \cdot 10^{-11}$ |
| 3     | 25   | 0,10       | $2,16 \cdot 10^{-12}$ | 6     | 30  | 0,11       | $1,85 \cdot 10^{-11}$ |

Abb. 3

Extinktionswerte ( $\lambda$  467 nm) der nichtäquimolaren Lösungen

Es wurden Serien von nichtäquimolaren Lösungen durch Einführung in 25 ml Meßkolben veränderlicher Mengen der  $1,57 \cdot 10^{-5}$  M Kupfer(II)-Lösung, 5 ml 0,5M-KNO<sub>3</sub>-Lösung ( $l = 0,1$ ) und entsprechender Mengen der Na-MDTC-Lösung zubereitet. Die Konzentration der Na-MDTC-Lösung war in einem erforderlichen Grade höher als die Konzentration der Kupfer(II)-Lösung. Die Extinktionsmessungen wurden in 5 ml-Küvetten unter Verwendung des Filters S 42 (428 nm) durchgeführt (Abb. 3). Die nötigen Zahlenwerte für die Berechnung der Dissoziationskonstanten und die ausgerechneten Konstanten sind in Abb. 3 tabellarisiert.

Der Mittelwert bei 20°C beträgt  $K = 1,64 \cdot 10^{-12}$ . Andere Komplexverbindungen des Reagens mit Schwermetallkationen und ihre analytische Verwendung sind Gegenstand weiterer Arbeiten.

#### LITERATUR

1. Gleu K., Schwab R.: *Angew. Chem.* 62, 320 (1950).
2. Job F.: *Compt. Rend.* 180, 928 (1925); *Ann. Chim. (Paris)* 9, 113 (1928).
3. Yoe J. H., Jones A. H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 6, 111 (1944).
4. Sommer L.: diese Zeitschrift 22, 414 (1957).
5. Sommer L.: diese Zeitschrift 22, 453 (1957).