

Zusammenhang zwischen Struktur und Komplexbildungseigenschaften der C_1 — C_6 -Xanthogenate mit Hg(II)-, Cd(II)- und Zn(II)-Ionen

Von

I. Kovács, B. Tókécs und L. Kékedy

Laboratorium für Biochemie und Physikalische Chemie,
Institut für Medizin und Pharmazie, Tîrgu Mureş, und
Lehrstuhl für Analytische Chemie, Babeş-Bolyai Universität, Cluj-Napoca,
Rumänien

(Eingegangen am 12. Februar 1976)

Correlation between Structure and Complexation Properties of C_1 — C_6 Xanthates with Hg(II), Cd(II) and Zn(II) Ions

The thermodynamic parameters $\Delta \bar{H}$, $\Delta \bar{G}$, $\Delta \bar{S}_{298}$ and $\lg \beta_n$ resp. of the reactions indicated in the title have been computed from polarographic data. The numerical values obtained are nearly independent from the xanthate used. The overall formation constants increase as follows: Zn(II) < Cd(II) < Hg(II). This order of stability corresponds to the increase of soft acid character of the central atom which determines the strength of the metal—S bond.

Um gegebenenfalls einen Zusammenhang zwischen Komplexbildungseigenschaften und Struktur zu finden, wurden die thermodynamischen Parameter der Komplexbildung der verschiedenen Glieder der C_1 — C_6 -Xanthogenatreihe mit Hg- (welche bei anodischer Auflösung der Hg-Tropfelektrode entstehen), Cd(II)- und Zn(II)-Ionen bestimmt. Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden bis jetzt nur in einigen Fällen durchgeführt. So wurden z. B. die Mischkomplexe vom Typ $Cp_2TiS_2COR^1$ (Cp = Cyclopentadien), die Komplexe der Halogenderivate der Metalle Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn mit Äthylxanthogenat in Anwesenheit von *o*-Phen und *Dyp*², das System Cd(II)—Cyanid—Xanthogenat³, die Gold-Xanthogenate⁴ und die gemischten Komplexe des Hg(II) mit Cyan und Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Hexylxanthogenat^{5, 6} untersucht.

Experimenteller Teil

Die polarographische Arbeitsmethode und die verwendete Apparatur wurden in früheren Arbeiten beschrieben^{7, 8}. Die Bildung der Hg(II)-, Cd(II)- und Zn(II)-Komplexe wurde in 0,06—1,00 mol. Lösungen der verschiedenen Xanthogenate (*Me*, *Et*, *n-Pr*, *i-Pr*, *n-Bu*, *i-Bu*, *n-Pentyl*, *i-Pentyl* und Cyclohexyl) untersucht. Die obenerwähnten Xanthogenate wurden nach der modifizierten Methode von *Baessler* und *Folz*⁹ dargestellt.

Tabelle 1. Mittlere Koordinationszahl \bar{n} und $\lg \beta_n$ -Werte für die $[M(S_2COR)_n]^{2-n}$ -Komplexreihe

| R im Xanthogenat | $[Hg(S_2COR)_3]^-$ | | $[Zn(S_2COR)_3]^-$ | | $[Cd(S_2COR)_4]^{2-}$ | |
|--------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| | \bar{n} | $\lg \beta_3$ | \bar{n} | $\lg \beta_3$ | \bar{n} | $\lg \beta_4$ |
| Methyl | 2,93 | 42,16 | 2,77 | 7,01 | 3,86 | 12,83 |
| Äthyl | 2,88 | 44,83 | 3,18 | 5,38 | 4,06 | 11,47 |
| Propyl | 3,16 | 43,94 | 3,22 | 6,25 | 4,05 | 12,77 |
| <i>i</i> -Propyl | 2,97 | 49,05 | 2,63 | 7,48 | 4,07 | 15,17 |
| <i>n</i> -Butyl | 3,12 | 44,14 | 3,30 | 6,69 | 3,96 | 12,03 |
| <i>i</i> -Butyl | 2,71 | 45,68 | 2,84 | 5,86 | 4,03 | 12,44 |
| <i>n</i> -Pentyl | 2,83 | 42,97 | 3,22 | 7,69 | 4,13 | 13,26 |
| <i>i</i> -Pentyl | 2,95 | 42,98 | 2,80 | 7,23 | 3,84 | 12,80 |
| C ₆ H ₁₂ | 3,26 | 46,55 | 3,16 | 9,13 | 4,02 | 13,40 |

Tabelle 2. Die thermodynamischen Parameter der Komplexbildungsreaktionen (mittlere Werte der Reihe)

| Konstante/Reihe | $[Hg(S_2COR)_3]^-$ | $[Zn(S_2COR)_3]^-$ | $[Cd(S_2COR)_4]^{2-}$ |
|---|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| $(\lg \beta_n)_{298} \pm t_\alpha S_M$ | 44,79 \pm 1,66 | 6,70 \pm 0,69 | 12,88 \pm 0,69 |
| $(\Delta \bar{H} \cdot 10^{-4} \pm t_\alpha S_M,$ (cal/mol) | — 5,49 \pm 0,345 | — 1,75 \pm 0,31 | — 2,76 \pm 0,13 |
| $(\Delta \bar{S})_{298} \pm t_\alpha S_M$ (u. e.) | — 21,45 \pm 11 | — 29,34 \pm 9,36 | — 34,25 \pm 9,36 |
| $(\Delta \bar{G})_{298} \cdot 10^{-4} \pm$ $\pm t_\alpha S_M$ (cal/mol) | — 6,132 \pm 0,223 | — 0,908 \pm 0,097 | — 1,75 \pm 0,097 |
| | $n = 9; t_{0,95} = 2,30$ | | |

Ergebnisse und Diskussion

Als mittlere Koordinationszahl (\bar{n}) für die Hg(II)- und Zn(II)-Xanthogenate wurde 3, für die Cd(II)-Derivate 4 gefunden. Die globalen Bildungskonstanten β_n bzw. die entsprechenden $\lg \beta_n$ -Werte und die mittleren Koordinationszahlen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Werte der Tab. 1 wurden aus dem linearen \lg (Xanthogenat) vs. $E_{1/2}$ -Zusammenhang berechnet. Die Gleichungen der Regres-

sionsgeraden sind durch sehr gute Korrelationskoeffizienten charakterisiert.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die thermodynamischen Parameter der Komplexbildungsreaktionen und die Elektronendichten der Komplexe von der Natur des R im Xanthogenatmolekül nicht wesentlich beeinflußt werden. Aus der Änderung der globalen Bildungskonstanten der drei Komplexreihen in Abhängigkeit der Temperatur im Bereiche von 288—313 K konnte die Bildungsenthalpie ($\Delta \bar{H}$), die Freie Bildungsenthalpie ($\Delta \bar{G}_{298}$) und die Bildungsentropie ($\Delta \bar{S}_{298}$) der entsprechenden Komplexe berechnet werden. Wegen der relativ kleinen Abweichungen zwischen den globalen Bildungskonstanten einer Komplexreihe wurden zur Charakterisierung der Komplexverbindungen einer Komplexreihe die mittleren Werte der thermodynamischen Parameter herangezogen. Die statistisch verarbeiteten experimentellen Daten und die berechneten Werte für die thermodynamischen Konstanten der Komplexbildungsreaktionen der Hg(II)-, Zn(II)- und Cd(II)-Ionen mit C₁—C₆-Xanthogenaten sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die globalen Bildungskonstanten der Xanthogenatkomplexe der drei Metallionen nehmen in der Reihe Zn(II) < Cd(II) < Hg(II) zu. Diese Ordnung entspricht der Zunahme des „soft“-Charakters dieser Ionen als *Lewis*säuren, welche die Stärke des Metall—S-Bindung bestimmt. Die Ligandzahl 3 im Falle der Zn(II)- und Hg(II)-Komplexe bzw. 4 im Falle der Cd(II)-Derivate kann leicht auf Grund des ein- bzw. zweizähligen Charakters der Xanthogenationen erklärt werden.

Literatur

- ¹ R. S. T. Coutts, P. C. Wailes und J. V. Kingston, Austral. J. Chem. **23**, 469 (1970).
- ² D. C. Holah und C. N. Murphy, Canad. J. Chem. **49**, 2726 (1971).
- ³ K. G. Ashurts, Nat. Inst. Met. Repub. S. Afr. Rep. No. 1340, 15 (1971).
- ⁴ Yu. I. Usatenko, F. M. Tulyupa und Z. F. Garus, J. Neorg. Khim. [russ.] **13**, 1023 (1968).
- ⁵ K. G. Ashurts und N. M. Rice, Nat. Inst. Met. Repub. S. Afr., Rep. No. 533, 56 (1970).
- ⁶ K. G. Ashurts, L. A. Goold und N. M. Rice, l. c.³, Rep. No. 870, 14 (1970).
- ⁷ I. Kovács und B. Tékés, Rev. Roum. Chim. **18**, 1263 (1973).
- ⁸ I. Kovács und L. Kékedy, l. c. **18**, 1483 (1973).
- ⁹ K. Baessler und G. Folz, Patent, Ger. Offen, 1.934.175.14; Chem. Abstr. **74**, 63932 d (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. L. Kékedy
Lehrstuhl für Analytische Chemie
Babeş-Bolyai-Universität
R-3400 Cluj-Napoca
Romania