

Analytische Anwendung des 4-(4'-Dimethylamino)phenyl-1-phenylthiosemikarbazids

A. BEŇO, E. GYEPES und S. ŠTEVIAROVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava*

Eingegangen am 4. Februar 1977

Zur Publikation angenommen am 22. April 1977

Herrn Professor Ing. S. Stankoviansky zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wurde aus Dimethylaminophenylisothiozyanat und Phenylhydrazon ein neues analytisches Reagens synthetisiert, das mit den Ionen Cu(II), Au(III), Hg(II), Pt(IV) und Pd(II) Farbreaktionen gibt. Durch Untersuchung der Eigenschaften des Reagens wurde festgestellt, daß beim Entstehen der Chelate in Abhängigkeit vom pH-Wert seine protonierte und dissoziierte Form beteiligt sind. Für diese Formen wurden die entsprechenden pK-Werte bestimmt. Es wurden die pD- und ϵ -Werte der untersuchten Reaktionen bestimmt.

A new analytical reagent giving colour reactions with the ions Cu(II), Au(III), Hg(II), Pt(IV), and Pd(II) was synthesized from dimethylaminophenylisothiocyanate and phenylhydrazone. By investigating the properties of the reagent it has been found that during the formation of chelates its protonized or dissociated form appears in dependence on the pH. The corresponding pK values have been determined for these forms. For the studied reactions pD and ϵ values have been determined.

Из диметиламинофенилизотиоцианата и фенилгидразона был синтезирован новый аналитический реагент, который дает окрашенные соединения с ионами Cu(II), Au(III), Hg(II), Pt(IV) и Pd(II). Изучение свойств реагента показало, что в реакциях образования хелатов в зависимости от pH выступают его протонизированная и диссоциированная формы. Для этих форм были определены соответствующие значения pK. Для изученных реакций приводятся значения pD и ϵ .

Die Anwendung des Thiosemikarbazids, das mit einer Reihe von Kationen reagiert, ist in der analytischen Chemie besonders zu deren Nachweis [1] weit verbreitet. Von seinen substituierten Analogon [2] fanden 1-Phenyl-, 1,4-Diphenyl- und 2,4-Diphenylthiosemikarbazid bei der Bestimmung des Rutheniums [3, 4], Rheniums [5], Kupfers [6], Platins [7], Selens [8] und Palladiums [9] Anwendung.

In dieser Arbeit werden Synthese und Eigenschaften eines neuen Reagens, des 4-(4'-Dimethylamino)phenyl-1-phenylthiosemikarbazids (DPTSK) $C_6H_5-NH-NH-CS-NH-C_6H_4-N(CH_3)_2$, das sich für die analytische Verwendung als geeignet erwies, angeführt.

Experimenteller Teil

Herstellung des Reagens

DPTSK wurde durch Mischen der heißen äquimolaren (0,01 Mol) äthanolischen Lösungen des 4-Dimethylaminophenylisothiozyanats (2,1 g) und Phenylhydrazins (1,1 g) hergestellt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches kristallisierten aus der Lösung weiße bis schwachrosa gefärbte nadelförmige Kristalle aus. Diese wurden durch Umkristallisieren aus wäßrig-äthanolischen Lösungen (1:1) gereinigt und im Vakuum getrocknet (Erstarrungstemperatur 268°C).

Für $C_{15}H_{18}N_4S$ (286,34) berechnet: 62,92% C, 6,33% H, 19,56% N, 11,19% S; gefunden: 62,98% C, 6,42% H, 19,50% N, 10,82% S.

Das Derivat des Phenylisothiozyanats wurde mittels Thiophosgenmethode aus dem entsprechenden Amin hergestellt [10]. Die übrigen, in der Arbeit zur Herstellung von Stamm- und Pufferlösungen benutzten Chemikalien, waren käufliche p. a. reine Produkte (Lachema, Brno).

Meßanordnung

Die Absorptionsspektren des Reagens und der Chelate wurden auf dem Registrierenspektrophotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena) aufgenommen. Die pH-Werte der untersuchten Lösungen wurden mit Hilfe des pH-Meters PHM 26 (Radiometer, Kopenhagen) unter Verwendung der Glaselektrode G 202 B und der Kalomelektrode K 400 gemessen.

Arbeitsbedingungen

Die Empfindlichkeit der Reaktionen mit den Ionen Cu(II), Au(III), Hg(II), Pt(IV) und Pd(II) wurde in einem Volumen von 5 ml festgestellt. Die Absorbanz der untersuchten Lösungen der Chelate wurde in einem Bereich von 360—800 nm gemessen. Aufgrund von experimentellen Versuchen wurde für das Studium der Reaktionen ein saures (pH 2,5) und

ein basisches (pH 11,4) Medium gewählt. Im neutralen Milieu trübten sich die Lösungen bei Reaktionen der Ionen mit dem Reagens, und ihr spektrales Studium war unmöglich. Das alkalische Medium wurde erst nach Reagenszugabe gebildet. Der pH-Wert der Britton—Robinson-Pufferlösungen wurde in wäßrig-äthanolischen Lösungen gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Durch spektrophotometrisches Studium des hergestellten Reagens wurde festgestellt, daß im sauren Medium für ihn ein Maximum bei 238 nm ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) charakteristisch ist. Dieses verschiebt sich mit wachsendem pH zu höheren Werten der Wellenlängen hin und hat im neutralen Bereich ein Maximum bei 246 nm ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Durch weitere pH-Erhöhung in den alkalischen Bereich entsteht ein breites Maximum mit einem höchsten Wert $\epsilon = 1,8 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 270 nm, das nach einiger Zeit (ca. 30 min) in ein deutliches Maximum bei 283 nm ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) übergeht. Die Absorptionsspektren des Reagens befinden sich auf Abb. 1 und 2.

Aus dem Studium der azidobasischen Gleichgewichte des Reagens durch Auftragen der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ bei verschiedenen Werten der Wellenlängen geht hervor, daß es in zwei Formen auftritt (Abb. 3). Die pK-Werte dieser beiden Formen wurden graphisch bestimmt und daneben auch rechnerisch [11] aus Beziehung

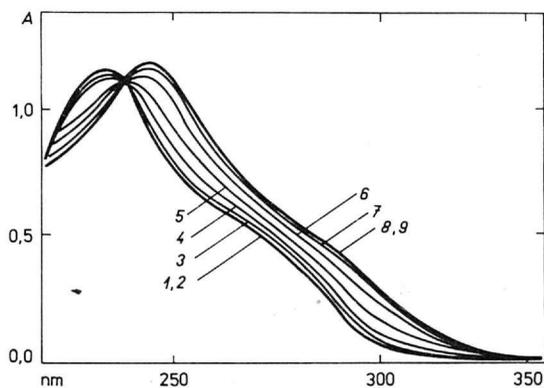


Abb. 1. Absorptionskurven des Reagens in Abhängigkeit vom pH, $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 20% Äthanol, 3 min nach Herstellung, $d = 1 \text{ cm}$.

Kurve:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH:	1,5	2,8	3,5	4,2	4,9	5,6	6,4	7,0	7,7

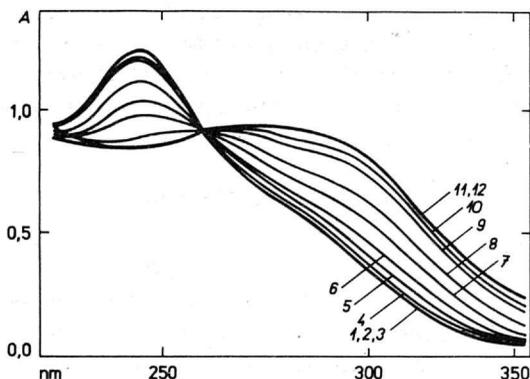


Abb. 2. Absorptionskurven des Reagens in Abhängigkeit vom pH, $c = 5,2 \cdot 10^{-5}$ M, 20% Äthanol, 3 min nach Herstellung, $d = 1$ cm.

Kurve:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH:	8,3	9,6	10,1	10,9	11,2	11,5	11,9	12,1	12,3	12,5	12,8	13,1

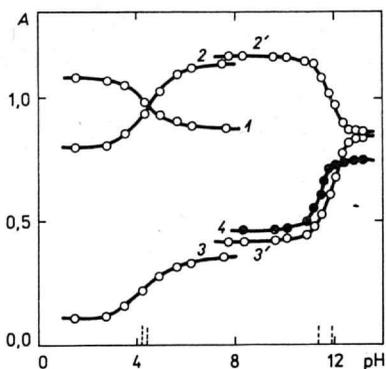


Abb. 3. Abhängigkeit der Änderung der Absorbanz (A) vom pH für das studierte Reagens bei den Wellenlängen: 1. 238; 2., 2'. 250; 3., 3'. 294 nm; $t = 3$ min nach Herstellung; 4. 295 nm, $t = 90$ min nach Herstellung.

$$pK = \text{pH} \pm \log \frac{(A_1 - A)}{(A - A_2)}$$

worin A_1 = Absorbanz des Ions, A_2 = Absorbanz des neutralen Moleküls, A = Absorbanz eines Gemisches des Ions und des neutralen Moleküls (Tabelle 1).

Die isobestischen Punkte bei 240 nm ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) und 260 nm ($\epsilon = 1,8$) können wahrscheinlich den Strukturen zugeschrieben werden, die beim Reagens in Abhängigkeit vom pH entstehen und die mit dem Schema 1 veranschaulicht werden können.

Tabelle 1

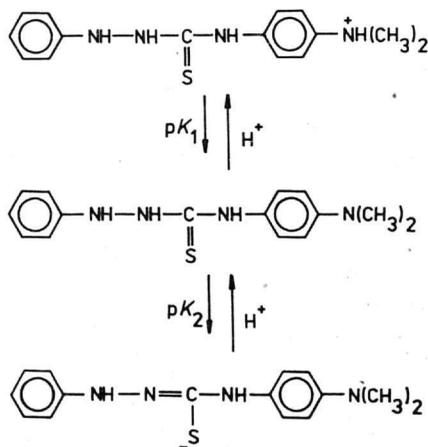
pK-Werte für DPTSK

Konstante	Graphisch	Numerisch
pK_1 (protonierter Stickstoff)	$4,2 \pm 0,1$	$4,12 \pm 0,09$
pK_2 (Thiolgruppe)	$12,0 \pm 0,1$	$12,02 \pm 0,12$

Im sauren Medium kommt es zur Protonierung des Stickstoffs der Dimethylamino-Gruppe, dagegen kann bei der En-Thiol-Tautomerie vorausgesetzt werden, daß sich an ihr das Proton vom Stickstoff der Hydrazogruppe beteiligt.

Durch ein eingehenderes Studium wurde weiterhin festgestellt, daß die Gleichgewichtseinstellung beim geprüften System zeitabhängig ist. Dies ging aus den Absorptionskurven des Reagens hervor, die 90 Minuten nach Herstellung der Stammlösungen (Kurve 4, Abb. 3) registriert wurden. Im Falle der pK_2 -Konstante wird (wie aus dem Schema 1 ersichtlich ist) eine mit der Veränderung der tautomeren Struktur des Reagens zusammenhängende Deprotonierung vorausgesetzt.

Frischbereitete Lösungen des Reagens sind im gesamten pH-Bereich farblos. Durch längeres Stehen ($t > 24$ h) färben sich konzentriertere Lösungen ($c > 10^{-3}$ M) rot mit einem Maximum bei 490 nm. Es kann angenommen werden, daß es zu einer teilweisen Oxidation der Hydrazogruppe zur Azoxy- bis Azogruppe kommt, worauf auch das Absinken des Maximums bei 248 nm hinweist.



Schema 1

Tabelle 2

Einige Charakteristiken der Chelate mit DPTSK

Ion	pH	λ_{max} nm	$\epsilon \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$		pD	Farbe
			3 min nach Herstellung	40 min		
Cu(II)	2,5	770	1,8	3,0	8,2	blau
	11,4	588	1,4	1,4	7,2	violett
Au(III)	2,5	586	0,33	0,7	6,1	rosa
	11,4	556	0,15	0,3	5,4	gelbrosa
Hg(II)	2,5	625	0,1	0,2	5,7	grünblau
	11,4	585	2,2	2,1	6,9	violett
Pt(IV)	2,5	740	0,1	0,4	5,6	grün
	11,4	645	0,02	0,08	4,9	gelbgrün
Pd(II)	2,5	715	0,3	0,25	6,2	grün
	11,4	685	1,7	1,8	7,4	grün

Durch Untersuchung der Reaktionen des dargestellten Reagens mit Ionen wurde festgestellt, daß einige Metallionen der Gruppen Ib, IIb und VIII des Periodensystems deutlich gefärbte Lösungen geben. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieser Studien zusammengefaßt.

Bei den Ionen Cu(II), Hg(II) und Pd(II) beträgt das Verhältnis der reagierenden Bestandteile M:L im sauren als auch basischen Bereich 1:2. Eine eingehende Untersuchung der einzelnen Reaktionsprodukte, sowie auch der störenden Einflüsse bei der Bestimmung der geprüften Ionen ist Gegenstand weiterer Studien.

Literatur

1. Welcher, F. J., *Organic Analytical Reagents, I—IV*. Van Nostrand, New York 1948.
2. Markwald, W., *Ber.* **25**, 3106 (1892).
3. Naito, T. und Suzuki, M., *J. Pharm. Soc. Jap.* **56**, 807 (1936).
4. Hara, T. und Sandell, E. B., *Anal. Chim. Acta* **23**, 65 (1960).
5. Geilmann, W. und Neeb, R., *Z. Anal. Chem.* **151**, 401 (1956).
6. Podčajnova, V. N. und Kazakov, V. J., *Zh. Anal. Khim.* **15**, 692 (1960).
7. Tolubara, A. I. und Usatenko, J. I., *Zavod. Lab.* **32**, 807 (1966).
8. Murašova, V. I., Suškova, S. G. und Bakunina, L. I., *Zavod. Lab.* **33**, 280 (1967).
9. Radušev, A. V. und Statina, L. A., *Zh. Anal. Khim.* **28**, 2360 (1973).
10. Houben, T. und Weyl, T., *Methoden der organischen Chemie*, 9, S. 877. Thieme, Stuttgart 1955.
11. Albert, A. und Serjeant, E. P., *Ionisation Constants of Acids and Bases*, S. 69. Wiley, New York 1962.

Übersetzt von A. Muchová