

UNTERSUCHUNG VON 2-(5,5-DIMETHYL-4,5,6,7-TETRAHYDROBENZ-THIAZOLYL-2-AZO)-4-METHYLPHENOL UND SEINER CHELATE MIT Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) UND Pb(II)

J. KANDRÁČ und E. KUCHAR

*Institut für Chemie, Pädagogische Fakultät, Komenský-Universität, Trnava und
Institut für analytische Chemie, Komenský-Universität, Bratislava*

Prof. Dipl.-Ing. S. Stankoviansky zum 65. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 20. April 1971

Spektralphotometrisch wurden die optischen und säurebasischen Eigenschaften von 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-5-methylphenol und seiner Chelate mit einigen Metallionen untersucht. Durch geeignete Verfahren wurden die Werte der entsprechenden Dissoziationskonstanten, molaren Extinktionskoeffizienten und Zusammensetzungen der Chelate ermittelt.

Heterocyclische Hydroxyazofarbstoffe reagieren mit zahlreichen Metallionen unter Chelatbildung. Eine Übersicht über die analytischen Eigenschaften der heterocyclischen Azofarbstoffe ist in den Referaten¹⁻³ zusammengefaßt. Unter den untersuchten Verbindungen von diesem Typus wurde die größte Aufmerksamkeit denjenigen Azofarbstoffen gewidmet, die das Thiazol- oder Pyridin-kern enthalten. In letzter Zeit wurden die Eigenschaften von heterocyclischen aus verschiedenen Derivaten von 2-Aminothiazol und substituierten Phenolen dargestellten Azofarbstoffen und von ihren Chelaten mit verschiedenen Kationen⁴⁻¹¹ untersucht. Von den 4-Methylphenolderivaten wurden die Eigenschaften und Metallchelate von 2-(2-Pyridylazo)-4-methylphenol und von 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol untersucht^{12,13}.

In dieser Arbeit haben wir uns mit den optischen und säurebasischen Eigenschaften von 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-methylphenol in wäßrigalkoholischen Lösungen befaßt. Im pH-Bereiche 0,25–12,1 wurden die molaren Extinktionskoeffizienten aller drei farbigen Formen des Farbstoffes und entsprechende Dissoziationskonstanten, ferner die Zusammensetzung und Stabilität der 1,1-Chelate mit Kupfer(II) und Blei(II), der 1,2-Chelate mit Nickel(II), Kobalt(II) und Zink(II) und zuletzt der 1,1- und 1,2-Chelate mit Cadmium(II) bestimmt.

EXPERIMENTELLER TEIL

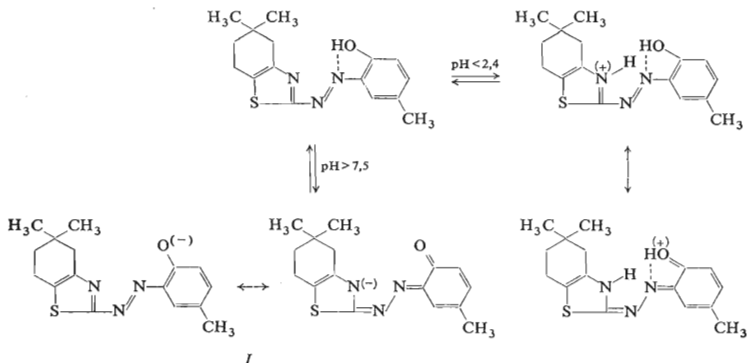
Reagenzien und Geräte. Die Darstellung und Reinheitskontrolle von 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-methylphenol (I) ist bereits früher beschrieben worden¹⁰. Reagenslösungen erwünschter Konzentration wurden aus einer alkoholischen 10^{-2} M Vorratslösung hergestellt. Zur pH-Einstellung wurden 0,1M-HClO₄, 0,1M-NaOH, 1M Acetat-, 1M ammo-

niakalische, 1M Formiat- und Britton–Robinsonsche Pufferlösungen benutzt. Ionenstärke wurde stets auf den Wert von 0,1 mittels NaClO_4 eingestellt. Bei der Untersuchung der Chelatbildung wurden stets Lösungen von Nitraten entsprechender Metallionen von p.a. Reinheit verwendet. Die Konzentration dieser Lösungen wurde durchweg chelatometrisch kontrolliert¹⁴. Für die pH-Messungen diente das Gerät Radelkis Präzisions-pH-Meter OP 205 mit Glaselektrode OP-711-1/A und Kalomelektrode OP-700, Lichtabsorptionsmessungen erfolgten mit dem Spektralphotometer Zeiss VSU-1 (Jena).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eigenschaften des Reagens

Der Verlauf der Extinktion–pH-Kurven im pH-Bereiche 0,25–12,1 läßt auf die Bildung von drei unterschiedlich verfärbten Formen von (I) schließen (Abb. 1). In stark sauren Lösungen unterhalb von pH 2,4 wird die neutrale Form zur roten Form H_2R^+ protonisiert. Im pH-Bereiche 2,4–7,5 besteht das Reagens in gelber nicht dissoziierter Form HR. Oberhalb von pH 7,5 übergeht HR infolge Deprotonisierung auf die rotviolette Form R^- . Entsprechende Gleichgewichte lassen sich folgendermaßen veranschaulichen:



Einzelnen Dissoziationsformen des Reagens (I) entsprechen folgende Lichtabsorptionsmaxima (Abb. 2): 495 und 410 nm (H_2R^+); 540 und 385 nm (R^-). Isobestische Punkte bei 474 nm bzw. bei 490 nm lassen auf einfache Gleichgewichte schließen: $\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{H}^+$; K_{a1} ; bzw. $\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$; K_{a2} . Die Azidität der Hydroxylgruppe des Reagens (I) ist infolge der Existenz einer Wasserstoffbrücke zwischen der Azo- und Hydroxylgruppe wesentlich abgeschwächt. Sowohl die Protonisierung,

als auch die Deprotonisierung von (*I*) ist durch eine Farbänderung begleitet, die den Charakter einer bathochromen Verschiebung der Lichtabsorptionsmaxima besitzt. Der Zusammenhang zwischen der Protonisierung bzw. Deprotonisierung und der Änderung der Molekelkonstitution von (*I*) ist um so ersichtlicher, daß die negative Ladung des Hydroxylsauerstoffs nach erfolgter Deprotonisierung über ganzes Molekül hinaus delokalisiert wird. Die Delokalisierung der elektrischen Ladung in diesen Molekeln wird insbesondere durch die Vertiefung der *p*- π -Konjugation begleitet, was als Ursache der bathochromen Verschiebung zu betrachten ist.

Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten einzelner Formen der Verbindung (*I*), sowie die Werte der Dissoziationskonstanten wurden durch graphische Analyse der Extinktion-pH-Kurven und rechnerisch ermittelt^{8,9}. Aus dem horizontalen Abschnitt der pH-Kurve wurde bei einheitlicher Schichtdicke der entsprechende Wert des molaren Extinktionskoeffizienten gemäß (*I*) errechnet:

$$\varepsilon_R = A/c_R \quad (I)$$

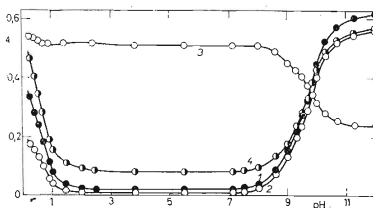


ABB. 1

Extinktion-pH-Kurven der Verbindung (*I*)

Kurve 1 540 nm, 2 560 nm, 3 410 nm, 4 520 nm.

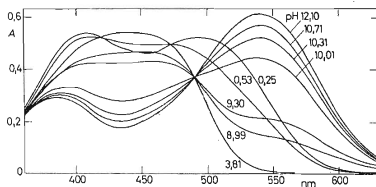


ABB. 2

Extinktionskurven der Lösungen von (*I*) bei variiertem pH

c_R $3,5 \cdot 10^{-4} M$, Schichtdicke 100 cm.

TABELLE I

Werte der molaren Extinktionskoeffizienten und der Dissoziationskonstanten der Verbindung (I)

λ, nm	$\epsilon_{R1} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R2} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{R3} \cdot 10^{-4}$	pK_{a1}	pK_{a2}
540	1,92 ^a	0,57 ^b	1,74 ^c	—	9,65 ^c
520	2,91 ^a	2,32 ^b	1,65 ^c	—0,07 ^a —0,11 ^f	9,66 ^c 9,70 ^d
440	—	15,41 ^b	0,51 ^e	—	9,66 ^e

S. Gl.: ^a (5), ^b (1), ^c (6), ^d (9), ^e (3), ^f (8).

Für die Berechnung der Dissoziationskonstanten wurden die aus den allgemeinen Beziehungen für die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren abgeleiteten Beziehungen (2), (3) benutzt:

$$K_{a1} = (\epsilon_{R1}c_R - A) [H]/(A - \epsilon_{R2}c_R); \quad K_{a2} = (A - \epsilon_{R2}c_R) [H]/(\epsilon_{R3}c_R - A). \quad (2), (3)$$

Die Werte der Extinktionskoeffizienten ϵ_{R2} und ϵ_{R3} wurden aus entsprechenden horizontalen Abschnitten der Extinktion-pH-Kurven gemäß (1) ermittelt. Bei der graphischen Analyse (Abb. 3) wurden die sich nach Umformen der Beziehungen (2), (3) ergebenden Gleichungen (4), (5) verwendet:

$$c_R/A = 1/\epsilon_{R1} + (A - \epsilon_{R2}c_R) K_{a1}/\epsilon_{R1} [H] A; \quad c_R/A = 1/\epsilon_{R3} + (A - \epsilon_{R2}c_R) [H]/K_{a2}\epsilon_{R3} A. \quad (4), (5)$$

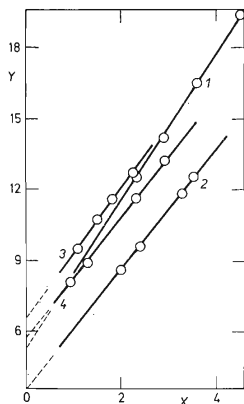


ABB. 3

Graphische Analyse der Extinktion-pH-Kurven der Verbindung (I)

$Y = 10^5 c_R/A$; $X = (A - \epsilon_{R2}c_R)/[H]A$
(1,2) bzw. $10^{10} (A - \epsilon_{R2}c_R) [H]/A$ (3,4). Kurve
1,3 540 nm, 2,4 520 nm.

Die Werte der Dissoziationskonstanten wurden auch durch logarithmische Analyse der pH-Kurven⁹ ermittelt:

$$pK_{a1} = pH - \log \frac{\varepsilon_{R1}c_R - A}{A - \varepsilon_{R2}c_R} \quad pK_{a2} = pH - \log \frac{A - \varepsilon_{R2}c_R}{\varepsilon_{R3}c_R - A} \quad (6), (7)$$

Die gefundenen Werte der molaren Extinktionskoeffizienten und der Dissoziationskonstanten der Verbindung (I) sind in Tabelle I zusammengefaßt.

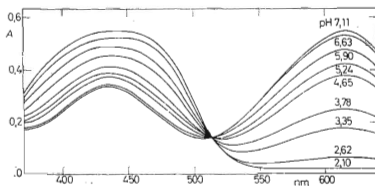


Abb. 4

pH-Abhängigkeit der Extinktionskurven äquimolarer Lösungen von (I) mit Cu(II)

$c_R = c_M = 3,2 \cdot 10^{-5} M$, Küvette 1 cm.

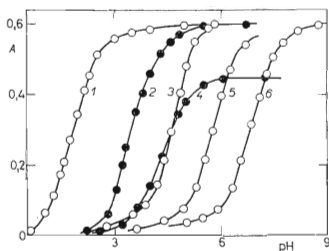


Abb. 5

Extinktion-pH-Kurven der Lösungen von (I) mit überschüssigen Kationen

$c_R 3,2 \cdot 10^{-5} M$, $c_M 1,6 \cdot 10^{-3} M$. Kurve 1 Cu 620 nm, 2 Ni 610 nm, 3 Pb 590 nm, 4 Co 580 nm, 5 Zn 580 nm, 6 Cd 580 nm.

Reaktionen der Verbindung (I) mit verschiedenen Metallionen

1 ml einer $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Reagenslösung wurde mit 1,5 ml Äthanol, mit Metallionenlösung und mit geeigneter Pufferlösung zu 5 ml ergänzt. Die entstandene Verfärbung wurde mit der Verfärbung der reinen Reagenslösung verglichen. Das Reagens (I) reagiert mit zahlreichen Metallionen bereits in saurer oder schwach saurer Lösung unter Bildung von blaugrünen Lösungen. Unter dergleichen Bedingungen ist die Reagenslösung gelb. Unterhalb von pH 1 reagieren auf

ABB. 6

Jobsche Kurven des Reagens (I) mit verschiedenen Kationen

$c_R^0 = c_M^0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Küvetten 2 cm (c, Kurve 1), bzw. 3 cm (d, Kurve 3) sonst 1 cm. pH 5,75; 620 nm (Kurve 1); 570 (2); b Kurve 1 Ni; pH 8,90, 610 nm, 2 Co, pH 8,90, 580 nm; c Zn, 590 nm, pH 6,85 (Kurve 1), pH 9,4 (2). d Kurve 1 Pb, pH 6,75, 590 nm; 2 Cd; pH 8,20, 590 nm 3 Cd, pH 6,87, 590 nm.

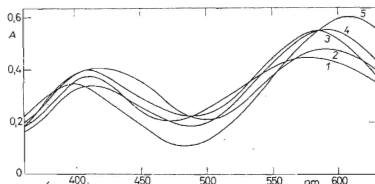
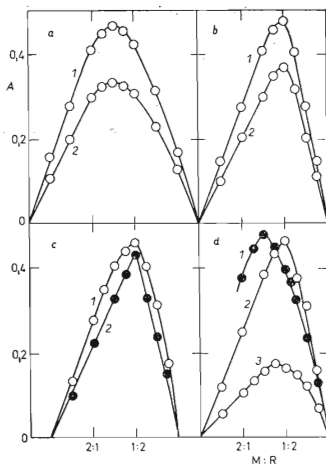


ABB. 7

Lichtabsorptionskurven der Lösungen von (I) mit verschiedenen Kationen

Küvette 1 cm, $c_R 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c_M 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (Kurven 1–3), bzw. $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (Kurven 4, 5); Kurve 1 Co, pH 7,23; 2 Pb, pH 5,02, 3 Cd, pH 7,73, 4 Zn, pH 7,78, 5 Ni, pH 7,44.

diese Weise Bi(III) und Cu(II). Im pH-Bereiche 2–5 reagieren Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), U(VI), Ag(I) und Fe(III). Oberhalb von pH 5 reagiert Mn(II). Nachstehend werden die Nachweisgrenzen für einzelne Ionen angegeben:

Kation	pD	Kation	pD	Kation	pD
Cu(II)	6,6	Zn(II)	6,6	Ag(I)	5,4
Pb(II)	5,5	Cd(II)	6,4	Mn(II)	5,5
Ni(II)	6,6	Bi(III)	5,8	Fe(III)	5,0
Co(II)	6,4	U(VI)	5,3		

Eigenschaften der Metallchelate von (I)

Das Lichtabsorptionsmaximum der blaugrünen Lösungen des Kupfer(II)-chelates liegt bei 615 nm (Abb. 4). Der isosbestische Punkt bei 512 nm der Lichtabsorptionskurven bei variiertem pH-Wert läßt auf einfaches Gleichgewicht zwischen den Reaktionskomponenten schließen (Abb. 4). Aus dem Verlauf der Extinktion-pH-Kurven ist zu ersehen, daß beim Komponentenverhältnis $c_M/c_R = 50$ das Chelat bereits unterhalb von pH 1 gebildet wird (Abb. 5, Kurve 1), im pH-Bereich 4,5–5,0 ist die Chelatbildung quantitativ. In äquimolaren Lösungen wird die Chelatbildung zu höheren pH-Werten verschoben. Aus dem Verlauf der Jobschen Kurven (Abb. 6a) ergibt sich das Komponentenverhältnis 1 : 1.

Mit Nickel(II) bildet das Reagens sowohl in Lösungen mit Kationenüberschuß als auch in äquimolaren Lösungen einen einzigen Chelat, dessen Lichtabsorptionsmaximum bei 610 nm liegt (Abb. 7, Kurve 5). Die Lichtabsorptionskurven bei variiertem pH schneiden sich im isosbestischen Punkte bei 510 nm. Die Extinktionsabhängigkeit vom pH-Wert ist in Abb. 5, Kurve 2, wiedergegeben. Die Zusammen-

TABELLE II

Lage der Lichtabsorptionsmaxima und Werte der molaren Extinktionskoeffizienten, der Gleichgewichtskonstanten und der Stabilitätskonstanten der Chelate von (I)

Kation	λ_{\max} nm	K_{11}	K_{12}	K_{22}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\log K$
Cu(II)	615	11,90 ^a	8,73 ^b	—	1,72 ^{a,b}	10,65 ^f 10,70 ^e
Ni(II)	610	—	—	3,54 ^d	3,28 ^d	19,80 ^g
Co(II)	580	—	—	6,5 · 10 ^{-2 d}	2,52 ^d	18 ^g
Cd(II)	580	1,04 · 10 ^{-4 c}	—	—	1,78 ^c	5,60 ^e
Zn(II)	590	—	—	5,1 · 10 ^{-5 d}	3,70 ^d	14,90 ^g
Pb(II)	590	8,5 · 10 ^{-3 c}	—	—	2,62 ^c	7,50 ^e

S. Gl.: ^a (8), ^b (9), ^c (11), ^d (12), ^e (18), ^f (19), ^g (20).

setzung des Chelats entspricht dem Verhältnis $M : R = 1 : 2$ (Abb. 6b, Kurve 1). Ebenfalls mit Kobalt(II) wird ein einziger Chelat gebildet, dessen Zusammensetzung sich zum Verhältnis $M : R = 1 : 2$ ergibt (Abb. 6b, Kurve 2). Lichtabsorptionsmaximum der Chelatlösungen liegt bei 680 nm (Abb. 7, Kurve 1), der einzige isosbestische Punkt bei 500 nm. Bei Co(II)-Überschuß entsteht der Chelat oberhalb von pH 3 (Abb. 5, Kurve 4).

Der Kadmium(II)-chelate mit (I) wird im pH-Bereiche 5–8 gebildet. Lichtabsorptionsmaximum des Komplexes liegt bei 580 nm (Abb. 7, Kurve 3, Abb. 5, Kurve 6), der isosbestische Punkt im Bereiche 500–505 nm. Die Chelatzusammensetzung ist vom pH-Wert der Lösung abhängig. Bei höheren pH-Werten ist das Komponentenverhältnis $M : R = 1 : 2$ (Abb. 6d, Kurve 2); bei zunehmender Säurekonzentration verschiebt sich die Zusammensetzung zum Verhältnis 1 : 1 (Abb. 6d, Kurve 3). In Lösungen mit Kadmiumüberschuß läßt sich die Bildung des 1,1-Komplexes erwarten.

In Lösungen mit überschüssigen Zinkionen ($c_M/c_R = 50$) erfolgt die Chelatbildung bereits bei pH 4,5, zum Vorschein kommt sie besonders ausgeprägt im pH-Bereiche 5,0–6,5 (Abb. 5, Kurve 5). Das Lichtabsorptionsmaximum des entstehenden Chelats liegt bei 590 nm (Abb. 7, Kurve 4), der einzige isosbestische Punkt bei 505 nm. Das Komponentenverhältnis ist $M : R = 1 : 2$ (Abb. 6c). Die Bleiionen bilden ein einzi-

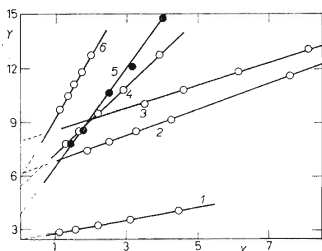


ABB. 8

Graphische Analyse der Extinktion-pH-Kurven der Lösungen von (I) mit Kationenüberschuß

$Y \cdot 10^5 c_R / A$. Kurve 1 Cd, 580 nm, $x = 10^7 [H]$; 2 Ni, 610 nm, $x = 10^4 [H] A^{-1/2}$; 3 Co, 580 nm, $x = 10^5 [H] A^{-1/2}$; 4 Zn, 590 nm, $x = 10^6 [H] A^{-1/2}$; 5 Pb 590 nm, $x = 10^5 [H]$; 6 Cu, 620 nm, $x = 10^2 [H]^2$. $\cdot (1 + K_{a1}) [H]$.

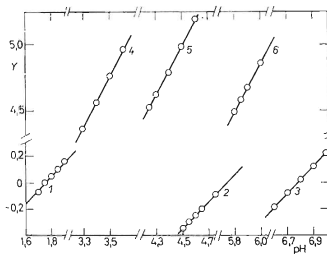


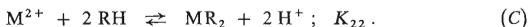
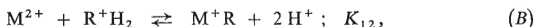
ABB. 9

Logarithmische Analyse der Extinktion-pH-Kurven der Lösungen von (I) mit Kationenüberschuß

Y : Kurve 1 $\log [A(1 + K_{a1}/[H])/(e_1 c_R - A)]$; 2, 3 $\log [A/(e_1 c_R - A)]$; 4–6 $\log e_2 A/(e_2 c_R - 2A)^2$. Kurve 1 Cu, 2 Pb, 3 Cd, 4 Ni, 5 Co, 6 Zn.

ges 1,1-Chelat (Abb. 6d, Kurve 1), dessen Lichtabsorptionsmaximum bei 590 nm (Abb. 7., Kurve 2) und der isosbestische Punkt bei 505–510 nm liegt. Aus dem Verlauf der Extinktion-pH-Kurven ist zu ersehen, daß die Chelatbildung von pH 2,5 ansetzt (Abb. 5, Kurve 3).

Extinktionskoeffizienten und Stabilitätskonstanten der Komplexe. Die Bildung der untersuchten Chelate läßt sich im allgemeinen durch Reaktionen (A)–(C) beschreiben:



Für die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen in Lösungen mit Kationenüberschuß lassen sich unter Berücksichtigung sämtlicher bei jeweiligen Reaktionsbedingungen vorkommenden lichtabsorbierenden Komponenten bei einheitlicher Schichtdicke nach^{9,15} folgende Beziehungen (8)–(12) ableiten:

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{[(H)/K_{a1}] + 1}{K_{11}c_M\varepsilon_1} [H], \quad (8)$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{[(K_{a1}/[H]) + 1] [H]^2}{K_{12}c_M\varepsilon_1}, \quad (9)$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{\{[A([H]/K_{a2}) + 1] - [(\varepsilon_{R2}[H]/K_{a2}) + \varepsilon_{R3}] c_R\} [H]}{K_{11}c_M\varepsilon_1 A}, \quad (10)$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{[H]}{K_{11}c_M\varepsilon_1}, \quad (11)$$

$$\frac{c_R}{A} = \frac{2}{\varepsilon_2} + \frac{\sqrt{(A\varepsilon_2) [H]}}{\sqrt{(K_{22}c_M)\varepsilon_2 A}}. \quad (12)$$

Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten ε_1 , ε_2 einzelner Chelate und der Gleichgewichtskonstanten wurden durch graphische Analyse der aufsteigenden Teile der Extinktion-pH-Kurven mit Hilfe der angeführten Beziehungen ermittelt (Abb. 8). Die Anzahl der bei den Chelatbildungsreaktionen freigesetzten Wasserstoffionen und Werte der Gleichgewichtskonstanten wurden auch durch logarithmische Analyse^{8,15} bestimmt:

$$\log [A(1 + [H]/K_{a1})/(\varepsilon_1 c_R - A)] = \log K_{11} + \log c_M + \text{pH}, \quad (13)$$

$$\log [A(1 + K_{a1}/[H])/(\varepsilon_1 c_R - A)] = \log K_{12} + \log c_M + 2 \text{ pH}, \quad (14)$$

$$\log [A/(\varepsilon_1 c_R - A)] = \log K_{11} + \log c_M + \text{pH}, \quad (15)$$

$$\log \{ [A(1 + [H]/K_{a2}) - c_R(\epsilon_{R3} + \epsilon_{R2}[H]/K_{a2})]/(\epsilon_1 c_R - A) \} = \log K_{11} + \log c_M + \text{pH}, \quad (16)$$

$$\log [A\epsilon_2/(\epsilon_2 c_R - 2A)^2] = \log K_{22} + \log c_M + 2 \text{pH}. \quad (17)$$

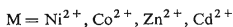
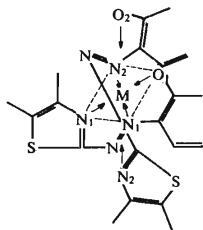
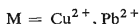
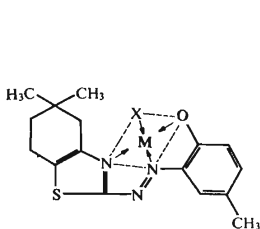
Die graphische Darstellung der Beziehungen (13)–(17) ergab Geraden, derer Richtungskoeffizienten der Anzahl der in vorausgesetzten Gleichgewichten freigesetzten Wasserstoffionen entspricht (Abb. 9). Die angeführten Beziehungen wurden auch zur Berechnung der Werte der Gleichgewichtskonstanten benutzt. Werte der Stabilitätskonstanten einzelner Chelate wurden gemäß den Beziehungen (18)–(20) abgeleitet^{8,15}:

$$K_1 = K_{11}/K_{a2} \quad (18); \quad K_1 = K_{12}/K_{a1}K_{a2} \quad (19); \quad K_2 = K_{22}/K_{a2}^2. \quad (20)$$

Ergebnisse der graphischen und der logarithmischen Analyse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Im Medium von 40% wäßrigem Äthanol bildet (I) mit einzelnen Metallionen 1,1- oder 1,2-Chelate. In sämtlichen untersuchten Fällen kommt bei der Chelatbildung der bathochrome Effekt zum Vorschein. Die Größe der Verschiebung hängt mit dem Wert der Stabilitätskonstante zusammen. Mit Rücksicht auf die Größe des bathochromen Effektes sollte die Stabilität einzelner Chelate von (I) in folgender Reihenfolge abnehmen: CuR^+ , PbR^+ , CdR^+ , NiR_2 , ZnR_2 , CoR_2 . Dies wurde auch durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, mit Ausnahme des Paares ZnR_2 , CoR_2 , wo die Reihenfolge umgekehrt ist.

Im allgemeinen werden die heterozyclischen *o*-Hydroxyazoverbindungen als Dreidonor-Liganden betrachtet. Unsere Ergebnisse stimmen mit dieser Anschauung überein. Da für das Cu(II) -Ion die Koordinationszahl 4 (s.¹⁶) und für sein Chelat mit (I) die Zusammensetzung 1 : 1 charakteristisch sind, kann die angeführte Zusammensetzung als Folgerung des Dreidonor-Charakters der Verbindung (I) betrachtet werden. Die räumliche Anordnung der Chelate von (I) mit normaler Struktur bei der Zusammensetzung M : R wie 1 : 1 bzw. 1 : 2 kann folgendermaßen dargestellt werden:



I

Das Cu(II)-Chelat ist planar. Einzelne Donoratome des Reagens, d.h. Heterostickstoff, Azostickstoff und Hydroxylsauerstoff, befinden sich in den drei Ecken des Quadrates, die vierte Koordinationsstellung wird durch das Molekül des Lösungsmittels besetzt. Die gleiche räumliche Anordnung wird auch im Falle sonstiger 1,1-Chelate vorausgesetzt. Im Falle der 1,2-Chelate wird oktaedrische Anordnung der sechs Donoratome in zwei aufeinander senkrechten Ebenen vorausgesetzt.

LITERATUR

1. Busev A. I., Ivanov V. M.: *Ž. Anal. Chim.* 19, 1238 (1964).
2. Sommer L., Hniličková M.: *Folia, přírodověd. fak., Universita Purkyně, Brno* 5, 113 (1964).
3. Navrátil O.: *Chem. listy* 60, 451 (1966).
4. Kawase A.: *Talanta* 12, 195 (1965).
5. Inokawa S.: *Chem. Abstr.* 59, 11468 (1963).
6. Tadashi H.: *Chem. Abstr.* 57, 7878 (1962).
7. Kawase A.: *Japan Analyst* 11, 612 (1962); 11, 628 (1962); 13, 553 (1964).
8. Hniličková M.: *Dissertation*. Purkyně-Universität, Brno 1966.
9. Kuchár E.: *Chem. zvesti* 24, 28 (1970).
10. Kandrác J., Kuchár E.: *Zborník chémie* II, pädagogische Fakultät, Komenský-Universität, Trnava 1971.
11. Sommer L., Šepel T., Ivanov V. M.: *Talanta* 15, 949 (1968).
12. Nakagawa G., Wada H.: *J. Am. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 83, 1098 (1962); Ref. *Ž. (Chimija)* 10g, 20 (1963).
13. Kawase A.: *Japan Analyst* 11, 621 (1962).
14. Merck E.: *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*. E. Merck AG, Darmstadt 1955.
15. Kandrác J.: *Dissertation*. Komenský-Universität, Trnava 1971.
16. Karapetjanc M. Ch., Drakin S. I.: *Strojenije Veščestva*, S. 217. Izd. Vysš. Škola, Moskau 1967.

Übersetzt von Z. Veselská.