

UNTERSUCHUNG EINIGER 1-(7-OXO-5,5-DIMETHYL-4,5,6,7-TETRAHYDROBENZTHIAZOLYL-2-AZO)-HALOGENPHENOLE UND IHRER CHELATE MIT Cu(II) UND Ni(II)*

E. KUCHÁR, T. ŽIAKOVÁ, M. VAČKOVÁ und S. STANKOVIANSKY

*Institut für analytische Chemie,
Comenius Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 15. Februar 1973

Es werden die Eigenschaften der hergestellten heterozyklischen Azoverbindungen u.zw. des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-5-fluor-2-hydroxybenzols (*I*), -5-chlor-2-hydroxybenzols (*II*), -5-brom-2-hydroxybenzols (*III*) angeführt. Mit Hilfe der spektrophotometrischen Methode wurden die azidobasischen und chelatbildenden Eigenschaften dieser Verbindungen mit Cu(II) und Ni(II) untersucht. Es wurde eine photometrische Methode zur Cu(II)- und Ni(II)-Bestimmung vorgeschlagen.

Heterocyclische Azoverbindungen gelangen im weitgehenden Maß zur Anwendung und werden als geeignete analytische Reagentien untersucht, wovon die große Anzahl publizierter Arbeiten und Kollektivreferate zeugt. Viele von ihnen sind in unseren vorhergehenden Arbeiten angegeben, in denen auch die Herstellung und Eigenschaften einiger 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-phenole und 2-(5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-phenole¹⁻⁵ angeführt wurden. Von Kawase wurden einige 2-(2-Thiazolylazo)-chlorphenole⁶ hergestellt.

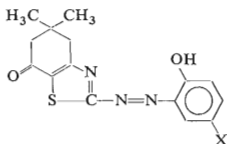
EXPERIMENTELLER TEIL

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Spektrophotometers VUS 1 und des Zeiss-Apparates „Spekord UV VIS“ mit modifiziertem, temperierbarem Küvettenraum bei $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (Höpler-Ultrathermostat, Typ NB) durchgeführt. Die pH-Werte wurden mittels des Apparates „Radiometer PHM 26“ mit Glaselektrode G 202 und Kalomelektrode K 100 gemessen. Die Reagensstammlösungen wurden mit einer Konzentration von 10^{-3}M in Äthylalkohol hergestellt. Die Kationensalzkonzentration wurde chelatometrisch bestimmt⁷. Zur pH-Einstellung der Lösungen dienten Britton-Robinsonsche, Acetat- und Formiat-Pufferlösungen, sowie eine Perchlorsäure- und Natriumhydroxidlösung. Die Ionenstärke wurde mittels einer Natriumperchloratlösung auf $I = 0,1$ eingestellt.

Die Verbindungen *I–III* wurden auf Grund des in Arbeit¹ angeführten Arbeitsganges mit einer Ausbeute von *I* 62%, *II* 65%, *III* 50% d. Theorie hergestellt und gereinigt. Sie weisen folgende

* VI. Mitteilung in der Reihe Einige heterocyclische Azoverbindungen als analytische Reagentien; V. Mitteilung: Zborník Chémia IV, S. 41, Pädagogische Fakultät der Komenský-Universität, Trnava 1973.

Schmelzpunkte (Köfler) auf: *I* 235–237°C, *II* 231–233°C, *III* 234–236°C. Für die Verbindung *I* $C_{15}H_{14}FN_3O_2S$ (Mol. Gew. 319,3) berechnet: 13,16% N, 10,03% S; gefunden: 12,88% N, 9,82% S; für *II* $C_{15}H_{14}ClN_3O_2S$ (Mol. Gew. 335,8) berechnet: 12,53% N, 9,54% S, gefunden: 12,37% N, 9,41% S; für *III* $C_{15}H_{14}BrN_3O_2S$ (Mol. Gew. 380,2) berechnet: 11,05% N, 8,41% S, gefunden: 10,87% N, 8,24% S.



X = F, Cl, Br

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den Verbindungen *I–III* handelt es sich um schwache Säuren, die sich in 40%-igen wäßrigen Äthanollösungen im pH-Bereich von 0–12 in zwei verschiedenfarbenen azidobasischen Formen vorfinden. Im pH-Bereich von 0–5,5 existieren sie in der nichtdissoziierten gelben LH-Form. Beim pH > 9 zeigen sich die Verbindungen *I–III* in ihrer dissoziierten violettgefärbten L[–]-Form. Die Existenz des angeführten Gleichgewichts wird durch die Maxima der Lichtabsorption und durch einen isosbestischen Punkt bestätigt. Die spektrophotometrische Charakteristik und die auf Grund der in der Arbeit² angeführten Beziehungen sind in Tabelle I angeführt.

Im sauren bis schwachsauren Medium bilden die Verbindungen *I–III* grüngelbe Chelate mit Cu(II) und Ni(II) und weniger intensiv gefärbte Chelate mit Co(II),

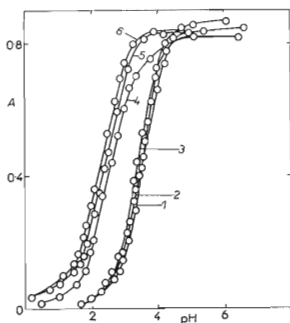


ABB. 1

Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ der Lösungen *I–III* mit Cu(II) und Ni(II).

$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, c_M : Kurve 1 *I*, $c_{\text{Ni}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 2 *II*, $c_{\text{Ni}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 3 *III*, $c_{\text{Ni}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 4 *III*, $c_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 5 *II*, $c_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 6 *I*, $c_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. λ_{max} 630 nm für Ni-Chelate und λ_{max} 640 nm für Cu-Chelate.

Cd(II), Hg(II) und Pb(II). Die Reagenslösungen sind unter den gegebenen Bedingungen gelb bis gelborangefarben. Die Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ weisen auf das Entstehen eines Cu(II)-Chelats hin (Abb. 1). Die Jobschen Kurven⁸ zeigen beim pH 3,5 und λ 640 nm das Maximum beim Verhältnis M : L = 1 : 1. Das Gleichgewichtsbildungsverhältnis wurde auch mittels der Methode der spektrophotometrischen Titrations bestimmt. Unter den Untersuchungsbedingungen wurde ein Bildungsverhältnis 1 : 2 nicht festgestellt. Durch graphische und logarithmische Analyse der Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ bei $c_M \gg c_L$ (Abb. 2 und 3) nach den Beziehungen

$$C_L/A = 1/\varepsilon_1 + [H^+]/(K_{1,1}\varepsilon_1 c_M) \quad (1)$$

$$\log (A/\varepsilon_1 c_L - A) = \log K_{1,1} + \log c_M + \text{pH} \quad (2)$$

TABELLE I

Spektrophotometrische Charakteristik der Verbindungen I—III

Verbindung	λ_{max} nm	$\varepsilon_{\text{max}} 10^{-4}$ $\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	λ_{max} nm	$\varepsilon_{\text{max}} 10^{-4}$ $\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	pK _a
I	385	1,10	605	2,60	7,35
	455	1,38			
II	385	1,35	605	2,42	6,93
	455	1,15			
III	385	1,15	602	2,35	6,80
	455	1,30			

TABELLE II

Spektrophotometrische Charakteristik der Komplexe I—III mit Cu(II) und Ni(II)

Cu(II)-Chelate				Ni(II)-Chelate		
$\varepsilon_{640} \cdot 10^{-4}$	$\log K_{1,1}^a$	$\log \beta_1 (\text{ML})^b$		$\varepsilon_{630} \cdot 10^{-4}$	$\log K_{1,2}^c$	$\log \beta_2 (\text{ML}_2)^d$
I	2,12	0,15	7,50	2,18	0,11	14,80
II	2,10	0,03	6,97	2,15	0,16	14,02
III	2,04	—0,10	6,71	2,05	0,41	14,01

^a $K_{1,1} = (\text{ML}) [\text{H}]/c_M [\text{LH}]$, ^b $\beta_1 (\text{ML}) = K_{1,1}/K_a$, ^c $K_{1,2} = [\text{ML}_2] [\text{H}]^2/c_M [\text{LH}]^2$, ^d $\beta_2 (\text{ML}_2) = K_{1,2}/K_a^2$.

wurde das vorausgesetzte Gleichgewicht $\text{LH} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{LM}^+$ bestätigt und aus den angeführten Beziehungen wurden der Molabsorptionskoeffizient ε_1 und die Gleichgewichtskonstanten $K_{1,1}$ berechnet. Der Charakter der Chelatabsorptionsspektren der Verbindungen *II* und *III* mit Cu(II) ist analog wie beim Chelat *I*- Cu(II) . Die Werte der Molabsorptionskoeffizienten, der Gleichgewichtskonstanten $K_{1,1}$ und der Stabilitätskonstanten β_1 für die Chelate *I*–*III* mit Cu(II) sind in Tabelle II angeführt.

Analog wurde das chelatbildende Gleichgewicht der Verbindungen *I*–*III* mit Ni(II) untersucht. Mit Hilfe der Jobschen Methode und der Methode der spektrophotometrischen Titrations wurde das Bildungsverhältnis 2 : 1 bestimmt. Der Molabsorptionskoeffizient ε und die Gleichgewichtskonstante $K_{1,2}$ wurden aus der graphischen Analyse (Abb. 2) der Abhängigkeitskurve $A = f(\text{pH})$ unter der Bedingung $c_M \gg c_L$ berechnet.

$$c_L/A = 2/\varepsilon_2 + ([\text{H}^+] \sqrt{A\varepsilon_2})/(\varepsilon_2 A \sqrt{K_{1,2} c_M}). \quad (3)$$

Das vorausgesetzte Gleichgewicht $2 \text{LH} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{ML}_2 + 2 \text{H}^+$ wurde mittels logarithmischer Analyse (Abb. 3) bestätigt.

$$\log [A\varepsilon_2/(\varepsilon_2 c_L - 2A)^2] = \log K_{1,2} + \log c_M + 2 \text{pH}. \quad (4)$$

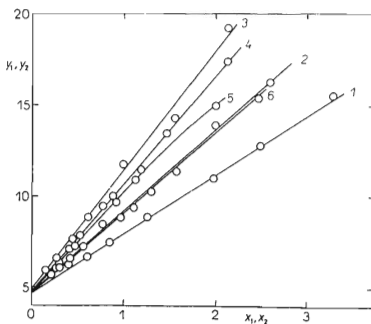


Abb. 2

Graphische Analyse der Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ der Lösungen *I*–*III* bei Kationenüberschuß

$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$; $c_M = 4 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $x = [\text{H}]/c_M$, $y = 10^5 c_L/A$, Kurve 1 *I*-Cu, 2 *II*-Cu, 3 *III*-Cu; $x_2 = 10^2 [\text{H}]/\sqrt{c_M A}$; $y_2 = 10^5 c_L A$; 4 *I*-Ni, 5 *II*-Ni, 6 *III*-Ni.

Die Werte der Molabsorptionskoeffizienten, sowie der Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten sind in Tabelle II angeführt.

Die Verbindungen *I–III* zeigen im Vergleich mit Thiazolylazo-, Benzthiazolylazo- und 5,5-Dimethylbenzthiazolylazohydroxyazoverbindungen^{2,6,9} saureren Charakter des Protons der OH-Gruppe und niedrigere Basizität des heterozyklischen Stickstoffs. Die erhöhte Azidität wird durch die Gegenwart der Ketogruppe im Molekül verursacht; dies ist auch der Grund der Verkleinerung der Chelatstabilität. Die Raumverteilung der Donoratome in den Chelaten mit der Zusammensetzung 1 : 1 für Cu(II) und 2 : 1 für Chelate mit Ni(II) ist in Arbeit² erörtert.

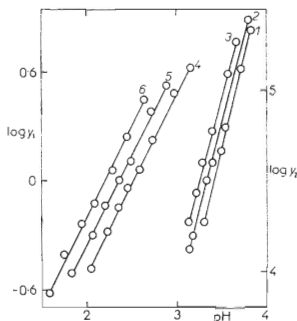


Abb. 3

Logarithmische Analyse der Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ der Lösungen *I–III* mit Cu(II)- und Ni(II)-Überschuß

$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c_M = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $y_2 = A\varepsilon_2/(\varepsilon_2 c_L - 2A)^2$, $\lambda = 630 \text{ nm}$. Kurve 1 *I*-Ni, 2 *II*-Ni, 3 *III*-Ni, $y_1 = A/\varepsilon_1 c_L - A$, $\lambda = 640 \text{ nm}$ Kurve 4 *III*-Cu, 5 *II*-Cu, 6 *I*-Cu.

Es wurden die Bedingungen der spektrophotometrischen Cu(II)- und Ni(II)-Bestimmung in reinen Lösungen mit dem Reagens *II* überprüft.

Arbeitsgang bei der Kupferbestimmung. In einen 50 ml-Meßkolben werden 4 ml 10^{-3} M alkoholische Reagenslösung, 20 ml Äthylalkohol und eine Kupfer(II)-salzlösung pipettiert. Die Lösung wird bis zur Marke mit einer Acetatpufferlösung (pH 4) aufgefüllt und nach 10 Minuten wird ihre Absorbanz bei $\lambda = 640 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ cm}$ gemessen. Die Abhängigkeit $A = f(c_{\text{Cu}})$ ist bis zur Konzentration $7,1 \mu\text{g Cu/ml}$ linear. Die Reproduzierbarkeit der Messung beträgt im Bereich von $0,5–7,1 \mu\text{g Cu/ml} \pm 0,9\%$. Die quadratische Standardabweichung wurde aus 10 Messungen ermittelt. Die Lösungsabsorbanz ist mindestens 36 Stunden beständig.

Die Nickelbestimmung wird ähnlich wie die Kupferbestimmung durchgeführt. Die Lösungsabsorbanz wird bei $\lambda = 630 \text{ nm}$ gemessen. Die Abhängigkeit $A = f(c_{\text{Ni}})$ ist bis zur Konzentration von $6,8 \mu\text{g Ni/ml}$ linear. Analog können zur Kupfer- und Nickelbestimmung die Verbindungen *I* und *III* herangezogen werden.

LITERATUR

1. Kuchár E.: Chem. zvesti 24, 28 (1970).
2. Kandrác J., Kuchár E.: diese Zeitschrift 37, 3415 (1972).
3. Kandrác J., Kuchár E.: Zborník Chémia III 73. Pädagog. Fak. Komenský-Universität, Trnava 1972.
4. Kandrác J., Kuchár E.: Chem. zvesti 27, 204—217 (1973).
5. Kuchár E., Tormová T., Ivanová L.: Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comen. Chimia, im Druck.
6. Kawase A.: Bunseki Kagaku 11, 621 (1962); Chem. Abstr. 57, 7878 (1962).
7. Merck E.: *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*. E. Merck, Darmstadt 1955.
8. Job P.: Ann. Chim. (Paris) 9, 113 (1928).
9. Busev S. A., Žvakina M. V., Koževnikova I. A.: Ž. Anal. Chim. 26, 850 (1971).

Übersetzt von K. Grundfest.