

## PYRIDYLAZOMETHINVERBINDUNGEN ALS ANALYTISCHE REAGENTIEN

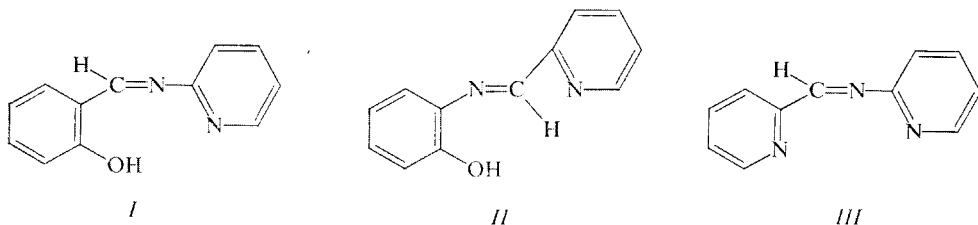
Z. HOLZBECHER und HUYNH VAN TRUNG

*Institut für analytische Chemie,  
Prager Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

Eingegangen am 18. Juli 1975

Es wurden die komplexbildenden und fluoreszierenden Reaktionen und azidobasischen Eigenschaften dreier strukturell ähnlicher Reagentien u.zw. Salicyliden-2-aminopyridin (SAP), 2-Pyridiniden-2-aminophenol (PAF) und 2-Pyridiniden-2-aminopyridin (PAP) unter Verwendung von potentiometrischen, spektrophotometrischen und fluorimetrischen Methoden untersucht. Es wurden die Dissoziationskonstanten der Reagentien in verschiedenen Lösungsmitteln, die Zusammensetzung und Stabilität der Metallkomplexe Be-SAP und Sc-PAF bestimmt, desweiteren wurde eine Methode zur spektrophotometrischen Scandiumbestimmung mit dem Reagens PAF (Bestimmungsgrenze 0,08  $\mu\text{g Sc/ml}$ ) ausgearbeitet.

Von den Pyridinazomethinverbindungen wurden zu analytischen Zwecken bisher verhältnismäßig wenige Substanzen untersucht<sup>1-3</sup>. In dieser Arbeit haben wir uns auf die Untersuchung dreier strukturell ähnlicher Reagentien, u. zw. auf Salicyliden-2-aminopyridin (SAP) *I*, 2-Pyridiniden-2-aminophenol (PAF) *II* und Pyridiniden-2-aminopyridin (PAP) *III*, deren protonisierten Formen als dreibasische Säuren auftreten können, eingestellt, um den Einfluß der Orientierung der Azomethin-Gruppe mit Rücksicht auf die Aci- ( $-\text{OH}$ ) und Cyclo- ( $\text{>N}$ ) Gruppe in den Reagentien *I* und *II*, ggf. den Einfluß des Austausches der Aci-Gruppe ( $-\text{OH}$ ) durch



weitere Cyclogruppen ( $\text{>N}$ ) im Reagens *III* auf ihr Komplexbildungsvermögen und Lumineszenzeigenschaften<sup>4</sup> festzustellen. Die Reagentien *I* und *II* und ihre Komplexe mit Cu, Co, Ni, Zn und  $\text{UO}_2(\text{II})$  wurden bereits früher untersucht<sup>1,2</sup>. Das Reagens *III* wurde bisher nicht beschrieben.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Verwendete Chemikalien und Apparate

Reagens *I* (Smp. 66–67°C) und *II* (Smp. 106°C) wurden auf Grund von Literaturangaben<sup>1</sup>, Reagens *III* auf folgende Weise hergestellt: Die heiße Lösung von 4,7 g 2-Aminopyridin in 5 ml Wasser wurde mit einer heißen Lösung von 5,3 g destilliertem 2-Pyridylaldehyd in 3 ml Äthanol vermischt. Nach Erkalten des Gemisches schieden sich weiße Kristalle aus, die mit 50%igem Äthanol gewaschen und zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurden (Smp. 119°C). Für  $C_{11}H_9N_3$  (183,2) berechnet: 71,73% C, 5,43% H, 22,82% N; gefunden: 70,80% C, 5,66% H, 23,72% N.

Bei den verwendeten Metallsalzen handelte es sich um analysenreine Präparate (Merck, Darmstadt), ggf. (Lachema, Brno). Der Titer der 0,1M Stammlösungen von Be-, Zn-, Sc-, Al- und Ga-Perchloraten mit dem pH-Wert von ca. 2 wurde mittels üblicher gravimetrischer oder maßanalytischer Methoden bestimmt. Die Lösungen wurden erst knapp vor dem Versuch auf die erforderliche Konzentration verdünnt. Wasser und Äthanol wurden redestilliert, Dioxan wurde nach Trocknen mit Kaliumhydroxid 12 Std. mit Natrium gekocht und dann destilliert.

Zum Messen des pH-Wertes gelangte das pH-Meter „Radelkis“ vom Typ OP-205 mit kombinierter Glas- und Kalomelektrode zur Anwendung. Die Temperatur betrug  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Die gemessenen pH-Werte der Lösungen mit verminderter Aktivität des Wassers entsprechen tatsächlich nicht der Aktivität der Wasserstoffionen und dienen nur zu Vergleichszwecken, wobei das pH-Meter bei den Messungen dieser Lösungen unter Verwendung von wäßrigen Lösungen der üblichen pH-Standardwerte geeicht wurde. Zur Fluoreszenzerregung bei den qualitativen Beobachtungen wurde die analytische Quecksilberlampe „Theta-Sonne“ (Theta-Mehlis, NDR) mit dem die Strahlung der Wellenlänge 366 nm durchlassenden Woodschen Filter herangezogen. Die fluorimetrischen Messungen wurden mit dem Zeiss-Apparat „Specol“ mit Fluoreszenzaufsatz und mit blau fluoreszierendem, gläsernem GG17 in 1 cm-Küvetten durchgeführt. Zu den spektrophotometrischen Messungen dienten der Zeiss-Apparat „Specord“ und 1 cm-Küvetten.

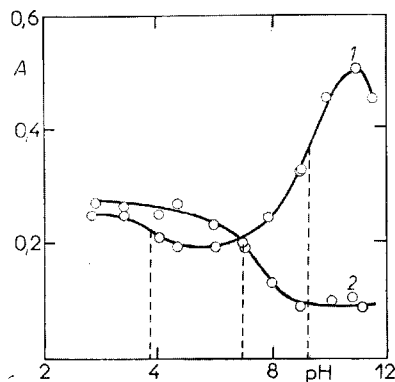


ABB. 1

Abhängigkeit der SAP-Absorbanz vom pH-Wert bei verschiedenen Wellenlängen

Gemisch Dioxan : Wasser = 3 : 7;  $c = 3,3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ . Kurven (pH): 1 1,181, 2 7,04;  $t = 25 \pm 2^\circ$ . Kurven (nm): 1 232, 2 256.

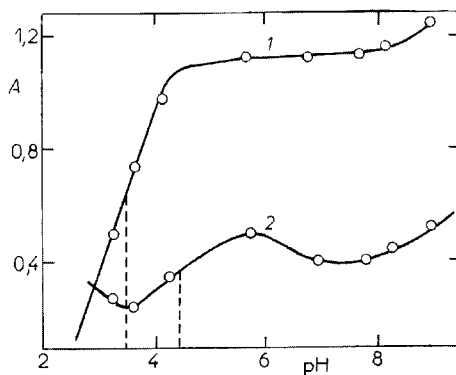


ABB. 2

Abhängigkeit der PAF-Absorbanz vom pH-Wert bei verschiedenen Wellenlängen

20% Äthanol;  $c = 4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ; Kurven (pH) 1 1,00, 2 3,35. Kurven (nm) 1 204, 2 232.

## Absorptionsspektren der Reagentien, ihre Dissoziationskonstanten und Fluoreszenzen

Die Absorptionsspektren der Reagentien wurden in Äthanol-Wasser-, bzw. in Dioxan-Wasserlösungen gemessen; der pH-Wert der Lösungen wurde für starksaure Medien durch Zugabe von Perchlorsäurelösung, für starkbasische Medien durch Zusatz von Natriumhydroxidlösung, in den übrigen Fällen durch Zugabe von Pufferlösungen (Essigsäure und Ammoniak mit der Gesamtkonzentration 0,2M bzw. des Britton-Robinsonschen Puffers<sup>5</sup> mit einer Ionenstärke  $I$  0,15 und einer Gesamtkonzentration 0,02M) eingestellt. Die Spektren wurden sogleich nach dem Mischen der Lösungen gemessen, da sich in einigen Fällen, hauptsächlich im basischen Medium, die Absorbanz der Lösung zufolge der Zersetzung der Reagentien nach 15 bis 30 Minuten ändert. Die Absorbanzabhängigkeit bei den Wellenlängen der Maxima der einzelnen Reagensformen vom pH-Wert ist in Abb. 1–3 veranschaulicht. Aus den Diagrammen wurden die annähernden Werte der Reagensdissoziationskonstanten mittels eines üblichen Verfahrens abgelesen<sup>6</sup> und mit ihren potentiometrisch gewonnenen Werten (siehe weiter) in Tabelle I angeführt.

TABELLE I

Dissoziationskonstanten der Reagentien

$t = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ ; gewonnen spektrophotometrisch (1), potentiometrisch (2); Literaturangaben<sup>1,2</sup> (3).

Reagens	$pK_{a1}$			$pK_{a2}$			$pK_{a3}$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
SAP	3,9 <sup>a</sup>	$3,91 \pm 0,08^b$	—	7,0 <sup>d</sup>	—	6,37 <sup>b</sup>	9,3 <sup>a</sup>	$9,35 \pm 0,05^b$	9,77 <sup>b</sup>
PAF	3,5 <sup>c</sup>	$3,65 \pm 0,14^d$	3,05 <sup>b</sup>	4,4 <sup>c</sup>	$4,60 \pm 0,17^d$	4,45 <sup>b</sup>	—	$11,53 \pm 0,23^d$	11,80 <sup>b</sup>
PAP	4,0 <sup>e</sup>	$3,50 \pm 0,10^e$	—	6,2 <sup>e</sup>	$6,66 \pm 0,20^e$	—	9,0 <sup>e</sup>	$7,33 \pm 0,08^e$	—

<sup>a</sup> 30% Dioxan, <sup>b</sup> 50% Dioxan, <sup>c</sup> 20% Äthanol, <sup>d</sup> 50% Äthanol, <sup>e</sup> 10% Äthanol.

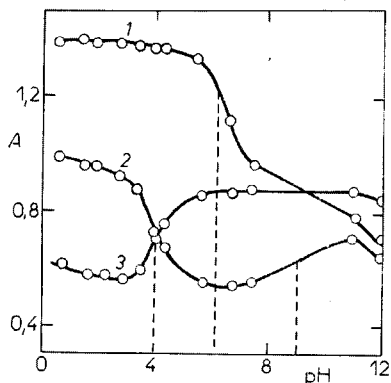


ABB. 3

Abhängigkeit der PAP-Absorbanz vom pH-Wert bei verschiedenen Wellenlängen

10% Äthanol;  $c = 8 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ; Kurven (pH): 1 0,60, 2 1,57, 3 2,07. Kurven (nm): 1 274, 2 203, 3 259.

Aus den bei der potentiometrischen Titration von annähernd  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  Reagenslösungen in verschiedenen Medien mit konstanten Lösungsmittelkonzentrationen mittels einer Lösung von ungefähr  $0,1 \text{M-HClO}_4$ , bzw. NaOH gewonnenen Angaben wurden die Dissoziationskonstanten mittel des Verfahrens nach Noyes<sup>7</sup> berechnet und sind in Tabelle I angeführt. Die Ergebnisse wurden stets aus sechs Punkten der Titrationskurven gewonnen und können als korrekter als die spektrophotometrisch gewonnenen (siehe früher) erachtet werden.

Von den geprüften Reagentien im festen Zustand fluoresziert im Ultraviolettlicht lediglich SAP stark gelb. In neutralen Reagenslösungen fluoreszieren sie fast nicht, in mit Perchlorsäure angesäuerter Lösung fluoreszieren sie stark violett. Im basischen Medium fluoreszieren lediglich SAP und PAF. Durch Halogenide wird die Fluoreszenz der mit Perchlorsäure angesäuerten Reagenslösungen gelöscht. Die intensivste Fluoreszenzlöschung durch Halogenide kann bei PAF in der Reihenfolge  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$ , die der wachsenden Deformabilität entspricht, beobachtet werden.

#### Farbige und fluoreszierenden Reagenreaktionen mit Metallionen

Die Reaktion wurde im Reagensglas mit  $1 \text{ ml } 10^{-3} \text{M}$  Reagenslösung in Dioxan, bzw. 96%igem Äthanol und einigen Tropfen wäßriger Metallsalzlösung mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \text{ mg Metall/ml}$  durchgeführt. Das Gemisch wurde mit Perchlorsäure angesäuert oder mit Natriumhydroxid alkalisiert. Es wurden die in Tabelle II zusammengefaßten Farbänderungen, bzw. Fluoreszenzen im Ultraviolettlicht beobachtet.

TABELLE II

Farb- und Fluoreszenzreaktion der Reagentien im ungefähr neutralen Medium

Anmerkung: r rot, v violett, br braun, bl blau, rs rosa, gr grün, g gelb, sw schwach.

Salz	SAP		PAF gefärbt	Salz	SAP		PAF gefärbt
	gefärbt	fluoresc.			gefärbt	fluoresc	
Ag	—	—	g	Ga	g	bl	r
Al <sup>a</sup>	g	gr-g	g	Hg	—	—	g
Au(III) <sup>b</sup>	—	—	br g	In	—	gr-g	—
B	—	g	—	Mg	—	—	—
Ba	—	—	sw-g	Mn	—	—	—
Be	—	gr-g	—	Ni	gr	—	g
Bi	—	—	br-g	Pb	—	—	g
Ca	—	—	sw-g	Pd <sup>d</sup>	—	—	—
Cd	—	—	g	Pt(IV)	g	gr	—
Ce(IV)	g	—	—	Sc <sup>a</sup>	g	g	g
Co	g	—	r	Tl(I)	—	gr-g	—
Cr(III)	—	—	—	Seltene	—	—	g
Cu	g	—	br	Erden	—	—	—
Fe(II) <sup>c</sup>	—	—	—	Zn	—	gr-g	g
Fe(III)	v	—	g	Sr	—	—	g

<sup>a</sup> Mit PAF gelbe Fluoreszenz, <sup>b</sup> mit PAP Rosafärbung, <sup>c</sup> mit PAP Blaufärbung, <sup>d</sup> mit PAP Gelbfärbung.

Am intensivsten fluoreszieren die SAP-Komplexe mit Be und Zn und die PAF-Komplexe mit Sc und Al; mit der Zeit verringert sich die Fluoreszenzintensität aller fluoreszierenden Komplexe.

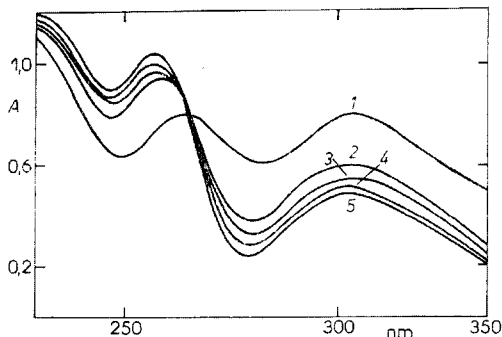


ABB. 4

Absorptionsspektrum des SAP-Be-Komplexes in Abhängigkeit von der Zeit

Dioxan : Wasser = 1 : 1;  $c_{\text{SAP}} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ;  $c_{\text{Be}} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ; pH = 6,3, 1 cm-Küvette;  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ; Kurve (Zeit in min): 1 0, 2 5, 3 15, 4 30, 5 60.

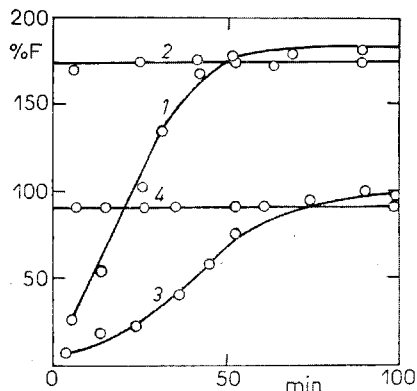


ABB. 5

Zersetzung des SAP-Be-Komplexes

$c_{\text{SAP}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $c_{\text{Be}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  $c_{\text{Sal}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; pH 6,3; 50% Dioxan,  $\lambda_{\text{exct}} = 367 \text{ nm}$ ;  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ; 1 cm-Küvette; Kurven: 1 SAP-Be-Komplex, 2 Sal-Be-Komplex, 3 SAP-Reagens, 4 Salicylaldehyd.

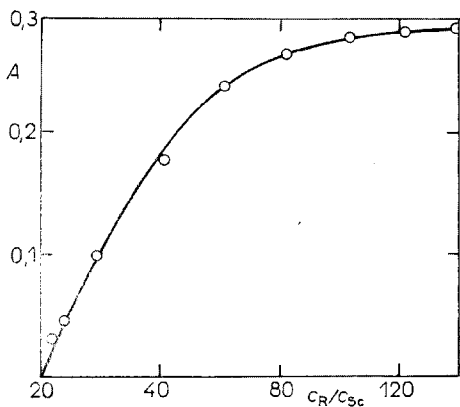


ABB. 6

Spektrophotometrische Scandiumtitration mittels PAF-Reagens  $c_{\text{Sc}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M} = \text{konst}$ ;  $c_{\text{R}}$  Veränderliche; pH 6,2; 20% ÄthOH; 416 nm, 1 cm-Küvette

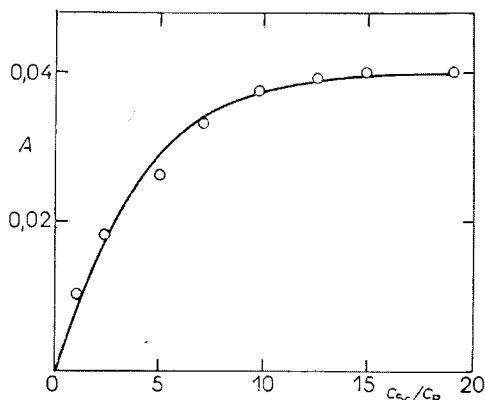


ABB. 7

Spektrophotometrische Titration des PAF-Reagens mit Scandium 20% ÄthOH, pH 6,12,  $c_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$  konst;  $c_{\text{Sc}}$  Veränderliche, 1 cm-Küvette, 416 nm

## Zusammensetzung und Stabilität der Komplexe

Die Zusammensetzung der Be-SAP-Komplexe wurde mit Hilfe der fluorimetrischen Methode der kontinuierlichen Variationen<sup>8</sup> in mit Acetatpuffer auf den pH-Wert 6,3 gepufferten Lösungen ermittelt, wo die Fluoreszenzintensität des Komplexes am maximalsten ist. Die Fluoreszenzintensität wurde sofort nach dem Mischen der Lösungen gemessen. Wie aus der Jobschen Kurve hervorgeht, beträgt das Molverhältnis von Metall und Reagens 1 : 1.

Die effektive Stabilitätskonstante des Komplexes ( $\beta'_{\text{Be-SAP}} \approx 6,3 \cdot 10^3$ ) wurde durch Extrapolation der Schenkel der Jobschen Kurve nach Schaeppi und Treadwell<sup>9</sup>, die in diesem Fall herangezogen werden kann, ermittelt, da in auf diese Weise verdünnten Lösungen die Fluoreszenzintensität linear proportional der Konzentration des Komplexes ist.

Die Änderung des Absorptionsspektrums des Be-SAP-Komplexes in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 4 veranschaulicht. Wie aus dem isobestischen Punkt am Diagramm hervorgeht, zersetzt sich der Komplex in eine andere Substanz. In Abb. 5 sind die Zeitabhängigkeiten der Fluoreszenzintensität des SAP-Reagens als solchen, des Be-SAP-Komplexes, des Salicylaldehyds (Sal) als solchen, und Be-Sal-Komplexes angeführt, wobei die Lösungen stets nur im Augenblick des Messens mit Ultraviolettlicht bestrahlt wurden. Ungefähr in einer Stunde gleichen sich die Fluoreszenzintensität des Reagens SAP als solchen und die des Salicylaldehyds als solchen praktisch und ebenso die Intensität des Berylliumkomplexes beider Reagentien. Es kann also auch vorausgesetzt werden, daß das Reagens SAP und sein Berylliumkomplex sich in der Lösung unter Entstehen von Salicylaldehyd bzw. seines Berylliumkomplexes zersetzen.

Die Zusammensetzung des Zn-SAP-Komplexes wurde analog wie beim Beryllium-SAP-Komplex bestimmt. Aus den entsprechenden Jobschen Kurven kann das Molverhältnis Zn : SAP = = 1 : 2 abgelesen werden.

Die Zusammensetzung des Sc-PAF-Komplexes wurde spektrophotometrisch durch logarithmische Analyse<sup>10</sup> bestimmt. Das Absorptionsspektrum des Komplexes ändert sich im Bereich von 5–90 Minuten praktisch nicht. Wie aus den in Abb. 6–9 angeführten Ergebnissen hervorgeht, beträgt das Molverhältnis Sc : PAF = 1 : 1. Die effektive Stabilitätskonstante des

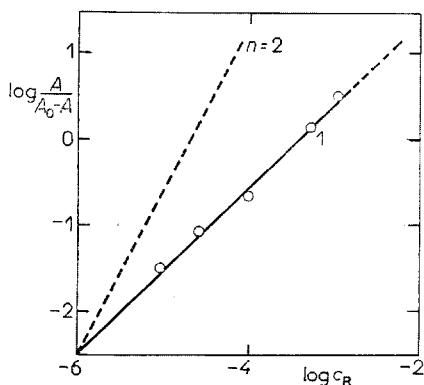


ABB. 8

Logarithmische Analyse des PAF-Sc-Komplexes bei Reagensüberschuß

Versuchsbedingungen siehe Abb. 6.

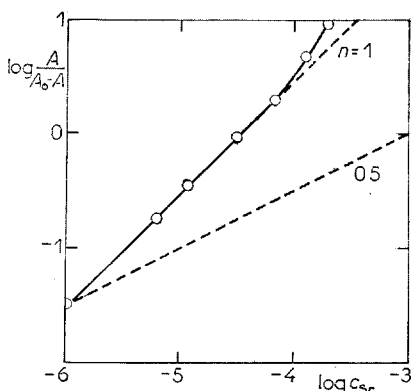
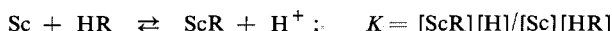


ABB. 9

Logarithmische Analyse des PAF-Sc-Komplexes bei Sc-Überschuß

Versuchsbedingungen siehe Abb. 7.

Komplexes wurde aus den in Abb. 10 angeführten spektrophotometrischen Angaben mittels der Methode nach Betteridge und John<sup>11</sup> bestimmt, wo für das komplexe Gleichgewicht



bei überschüssiger Scandiummenge

$$c_{\text{R}}/A = 1/\epsilon_{\text{ScR}} + [\text{H}^+]/Kc_{\text{Sc}}\epsilon_{\text{ScR}} \quad (I)$$

gilt und die effektive Stabilitätskonstante gleich ist  $\beta'_{\text{ScR}} = K/K_{\text{HR}}$ , wo  $c_{\text{R}}$  die Gesamtreagenskonzentration,  $c_{\text{Sc}}$  die Gesamtscandiumkonzentration,  $A$  die Absorbanz,  $\epsilon_{\text{ScR}}$  den Molabsorptionskoeffizienten des Komplexes bezeichnen und  $K_{\text{HR}} = K_{\text{a}_3} = 10^{-11,5}$  (Tab. I). Aus der graphischen Abhängigkeit  $c_{\text{R}}/A$  von  $[\text{H}^+]$  (Abb. 11) kann an der Achse der Koordinaten  $\epsilon_{\text{ScR}} = 5,2 \cdot 10^3$  abgelesen werden. Der Richtungskoeffizient der Geraden ist gleich 17,1, so daß  $\beta'_{\text{ScR}} \approx 1/17,1 \cdot 10^{-3} \cdot 5,2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-11,5} \approx 3,5 \cdot 10^9$ .

### Spektrophotometrische Scandiumbestimmung

Zur Feststellung der Eichkurve werden in einen 10 ml-Meßkolben verschiedene Volumina  $10^{-4}\text{M}$  Scandiumperchloratlösung, ggf. weiterer Metallsalze bei der fallweisen Untersuchung ihres Störeinflusses, 1 ml 1M Acetatpuffer mit dem pH-Wert 6,12, 2 ml  $10^{-3}\text{M}$  PAF-Reagenslösung in Äthanol eingemessen, worauf das Gemisch bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und gemischt wird. Nach ungefähr 20 Minuten wird die Lösungsabsorbanz bei 416 nm gemessen. Die Eichkurve ist bis zum Gehalt von ungefähr 2,25  $\mu\text{g}$  Sc/ml linear. Präzision und Bestimmungsgrenze wurde für den gegebenen Scandiumgehalt statistisch<sup>12</sup> stets aus einem Satz von vier Parallelbestimmungen ermittelt. Die durch relative Standardabweichung ausgedrückte Präzision der

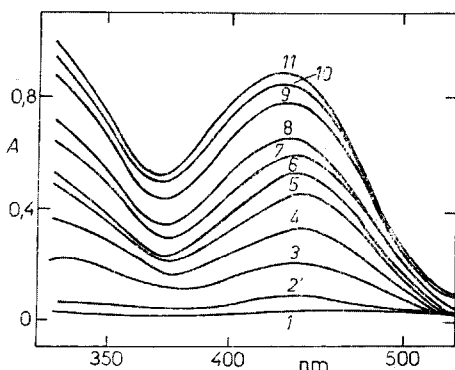


ABB. 10

Absorptionsspektrum des PAF-Sc-Komplexes bei verschiedenem pH-Wert

20% ÄthOH;  $c_{\text{PAF}} = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $c_{\text{Sc}} = 10^{-3}\text{M}$ , 1 cm-Küvette;  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Kurven (pH): 1 3,82, 2 4,22, 3 4,41, 4 4,66, 5 4,86, 6 4,92, 7 4,99, 8 5,22, 9 5,77, 10 5,84, 11 6,12.

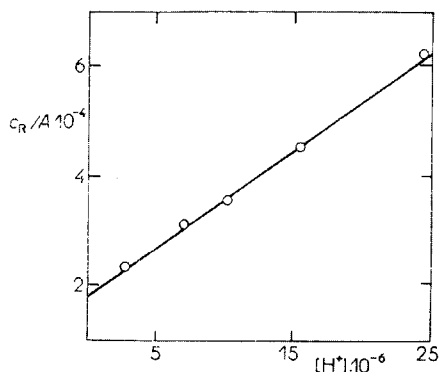


ABB. 11

Abhängigkeit  $c_{\text{R}}/A$  von der  $\text{H}^+$ -Konzentration bei Sc-Überschuß

Versuchsbedingungen siehe Abb. 10; 430 nm.

Methode  $s_r$  in Abhängigkeit von der Scandiummenge ist in Abb. 12 angeführt. Am präzisesten ist die Bestimmung im Intervall von 0,4–2,5  $\mu\text{g Sc/ml}$ . Die Bestimmungsgrenze wurde als Scandiummenge berechnet, die der dreifachen Absorbanzabweichung des Blindversuches entspricht, und beträgt 0,076  $\mu\text{g Sc/ml}$ .

Die Selektivität der Scandiumbestimmung wurde mit  $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$  Scandiumlösungen ermittelt. Der Störeinfluß einiger Fremdelemente auf die Bestimmung ist in Abb. 13 veranschaulicht. Den größten Störeinfluß zeigen die Kationen folgender Metalle: Co, Cd, Cu, Dy, Fe(III), Ga, Ni, Sn und Zn. Erheblich stören auch Al, La, Mn und Th, durch die die Absorbanz erhöht, und Be, Lu und Y, durch die sie verringert wird. Der Einfluß von Be, Al und Th kann durch Maskieren mit Fluorid im 50fachen Überschuß beseitigt werden. Alkali- und Erdalkalimetalle stören nicht.

## DISKUSSION

Wie aus der Abhängigkeit der Reagensabsorptionsspektren vom pH-Wert und den Ac-, bzw. alkalimetrischen potentiometrischen Titrations der Reagentien hervorgeht, können beim Reagens SAP in Lösungen azidobasische Gleichgewichte (1) vorausgesetzt werden.

Analoge Gleichgewichte zwischen den Partikeln  $\text{H}_3\text{R}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{R}^+$  sowie  $\text{HR} + \text{R}^-$  können beim Reagens PAF vorausgesetzt werden. Beim Reagens PAP können Gleichgewichte (2) vorausgesetzt werden.

$K_{a1}$  entspricht offenbar der Protonisierung des Stickstoffs der Azomethingruppe, die den geringsten basischen Charakter aufweist. Die nichtbindenden Elektronen

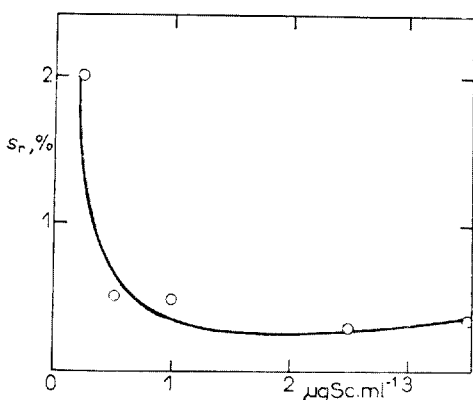


ABB. 12

Präzision der spektrophotometrischen Sc-Bestimmung mit PAF-Reagens

$s_r$  Relative Standardabweichung; 1 ml 0,2M Acetatpuffer pH 6,12 und 2 ml  $10^{-3}\text{M}$  Reagenslösung/10 ml; 1 cm-Küvette.

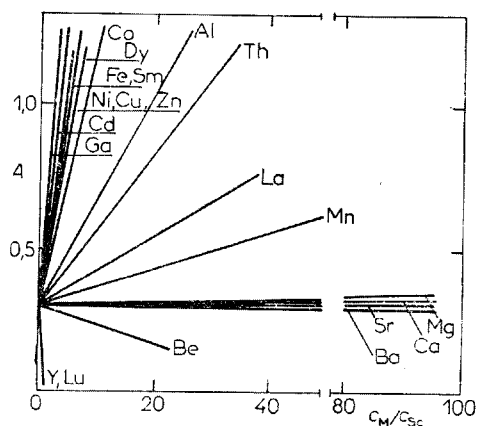
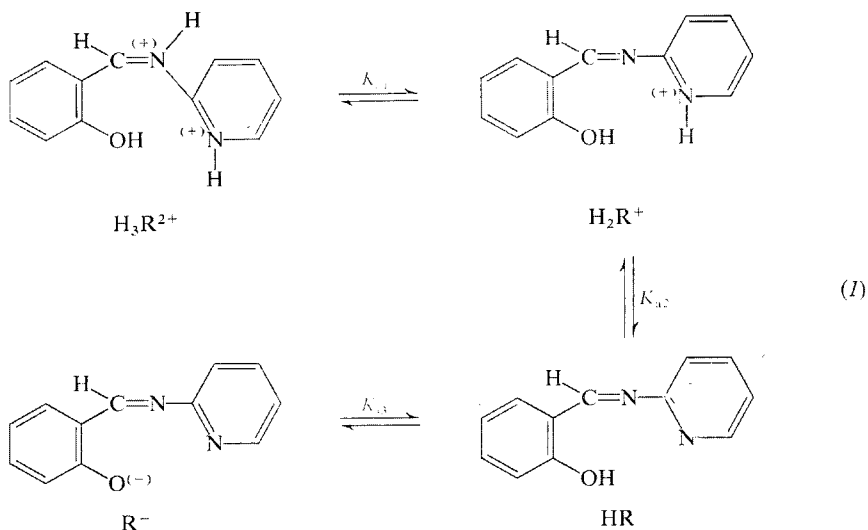


ABB. 13

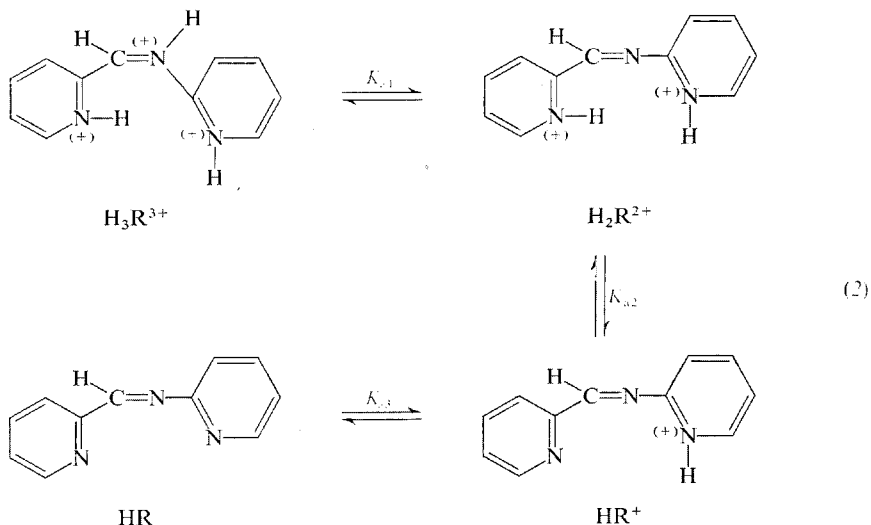
Einfluß von Fremdelementen auf die Sc-Bestimmung mit PAF-Reagens

$c_M/c_{Sc}$  Molverhältnis des Fremdelements zum Scandium;  $c_{Sc} = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; 20% ÄthOH pH 6,12; 416 nm, 1 cm-Küvette,  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .





dieses Stickstoffs sind in den Nachbar-Pyridinring konjugiert, so daß sie die Protonisierung des Heterostickstoffs dieses Rings unterstützen, dessen Deprotonisierung  $K_{a3}$  entspricht. Wie aus den Werten der einzelnen Dissoziationskonstanten der Reagentien PAF und PAP hervorgeht (Tab. I), beeinflusst der Ersatz der Aci-Gruppe —OH durch das heterocyclische Atom des Stickstoffs die Protonisierung des Azomethinstickstoffs fast nicht, beeinflusst jedoch erheblich die Protonisierung des zweiten Heterostickstoffs.



Die starke Fluoreszenz der protonisierten Formen aller drei Reagentien kann damit erklärt werden, daß bei der Protonisierung ihrer Moleküle die Elektronendichte in den konjugierten Systemen sinkt, wodurch der Übergang  $\pi^* \leftarrow \pi$  unterstützt wird.

Es wurde das Komplexbildungsvermögen der Reagentien mit Metallen untersucht. PAF bildet mit der Mehrzahl der Metalle gelbe bis rote Komplexe, während SAP nur mit einigen wenigen Metallen schnell sich zersetzende Farbkomplexe bildet. Die größere Stabilität der PAF-Komplexe wurde bereits von Geary, Nickless und Pollard<sup>1</sup> beobachtet; sie kann damit erklärt werden, daß in PAF das Zentralion gleichzeitig in zwei fünfgliedrigen Ringen gebunden ist, während es in SAF im sechsgliedrigen und viergliedrigen Ring gebunden ist, so daß seine Stabilität gering ist.

Es wurde festgestellt, daß durch Zersetzung des Beryllium-SAP-Komplexes ein stabiler Beryllium-Salicylaldehydkomplex entsteht, der intensiver als der ursprüngliche Komplex fluoresziert.

Der Komplex Sc-PAF wurde zur empfindlichen spektrophotometrischen Scandiumbestimmung herangezogen. Die Bestimmungsgrenze (0,08  $\mu\text{g Sc/ml}$ ) ist niedriger oder mit anderen zur Bestimmung dieses Elements verwendeten Methoden (Xylenolorange<sup>13</sup>-0,16–3,6  $\mu\text{g}$ , Arsenazo I<sup>13,14</sup> 0,07–2  $\mu\text{g}$ , Alizarin S<sup>14</sup> 0,23  $\mu\text{g}$ ) vergleichbar. Die Bestimmung wird von Alkali- und Erdalkalimetallen, in Gegenwart von Fluoriden auch von Be, Al und Th bis zum Verhältnis  $c_M/c_{Sc} = 100$  nicht gestört.

#### LITERATUR

1. Geary W. J., Nickless G., Pollard F. H.: *Anal. Chim. Acta* 26, 575 (1962).
2. Pollard F. H., Nickless G., Anderson R. G.: *Talanta* 13, 728 (1966).
3. Sommer L., Maung Gyee W. P., Ryan D. E.: *Scripta Fac. Sci. Nat. UJEP Brunensis, Chemia* 2, 115 (1972).
4. Huynh Van Trung: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1975.
5. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, 3. Ausg., S. 66. Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
6. Sommer L., Jin-Tsin-Jao: *Chem. Listy* 55, 607 (1961).
7. A. A. Noyes im Buch: *Konstanty Ionizací Kíslo i Osnovanií* (A. Albert, E. Sergeant, Red. (Übersetzung aus dem Englischen), S. 48. Izd. Khimia, Moskau 1964.
8. Holzbecher Z.: *Luminiscenční analýsa*, S. 102. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV Prag 1957.
9. Schaeppi Y., Treadwell W. D.: *Helv. Chim. Acta* 31, 577 (1948).
10. Bent H., French C.: *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 568 (1941).
11. Betteridge D., John D.: *Analyst* (London) 98, 319, 512, 520, 1167 (1973).
12. Eckschlagner K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
13. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*, S. 299. Academia, Prag 1973.
14. Koch O. G., Koch-Dedic G. A.: *Handbuch der Spurenanalyse*, 2. Ausg., S. 104. Springer Verlag, Berlin 1974.

Übersetzt von K. Grundfest.