

**SPKTRIFOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG  
UND ANALYTISCHE VERWERTUNG DES CHELATS  
2-(5,5-DIMETHYL-4,5,6,7-TETRAHYDROBENZTHIAZOLYL-2-AZO)-  
-5-HYDROXYBENZUESÄURE MIT Cu(II)\***

J. KANDRÁČ<sup>a</sup> und E. KUCHÁR<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Chemisches Institut, Pädagogische Fakultät,  
Comenius-Universität, 917 24 Trnava, und*

<sup>b</sup>*Institut für analytische Chemie,  
Comenius-Universität, 801 00 Bratislava*

*Prof. Ing. S. Stankoviánsky zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 6. Dezember 1976

Es wurden die Bildung und die Eigenschaften der Chelate der 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-5-hydroxybenzoesäure mit Cu(II) spektrophotometrisch untersucht. Es wurden die Werte der Molextinktionskoeffizienten und der Gleichgewichtskonstanten der Chelationsreaktionen rechnerisch und graphisch gewonnen. Die Stabilitätskonstanten der untersuchten Chelate wurden gleichfalls durch Berechnung gewonnen. Es wurde die Anwendungsmöglichkeit des Reagens für die Cu(II)-Bestimmung überprüft.

Heterocyclische Azoverbindungen sind zufolge ihrer vorteilhaften analytischen Eigenschaften auch in der Jetztzeit Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. Eine Übersicht ihrer Eigenschaften und ihrer analytischen Verwertung sind zusammenfassend in den Arbeiten<sup>1-8</sup> angeführt. Es werden die aus verschiedenen 2-Aminothiazolderivaten hergestellten heterocyclischen Azoverbindungen untersucht<sup>9-16</sup>. 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-5-hydroxybenzoesäure sowie ihr Chelat mit Cu(II) wurden in Arbeit<sup>17</sup> überprüft.

**EXPERIMENTELLER TEIL**

Die Herstellung und spektrophotometrische Untersuchung der Eigenschaften der 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-5-hydroxybenzoesäure sind in den Arbeiten<sup>18,19</sup> angeführt. Die erforderlichen Konzentrationen der bei der Chelatuntersuchung verwendeten Reagenslösungen wurden aus  $10^{-2}$  M äthylalkoholischer Reagensvorratslösung hergestellt. Zur Herstellung der Cu(II)-Lösungen gelangte Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von p. a. Reinheit, welches durch Verwendung von Chelaton III standardisiert wurde<sup>20</sup>, zur Anwendung. Zur Einstellung des pH-Wertes dienten 1 M Acetat-, 1 M Chlorazetat-, 1 M Monochloracetat- und 1 M Formiatpufferlösungen. Zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert 0,1 wurde 1 M-NaCl herangezogen. Die erforderliche Chelaton-III-lösung wurde nach<sup>21</sup> hergestellt.

\* XIX. Mitteilung in der Reihe Einige heterocyclische Azoverbindungen als analytische Reagentien; XVIII. Mitteilung: Zborník Chémia VIII, Pädagogische Fakultät Comenius-Universität, Trnava, im Druck.

Zur pH-Messung der Lösungen gelangte das pH-Meter „Radelkis-Präzision“ Typ OP-205 zur Anwendung. Das Elektrodensystem wurde von der Glaselektrode OP 711-1/A und der Kalomel-elektrode OP-700 gebildet.

Die Lösungsabsorbanz wurde einerseits mittels des Zeiss-Registrierspektrophotometers „Specord UV-VIS“, andererseits mittels des Zeiss-Apparates „VSU 1“ gemessen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-5-hydroxybenzoesäure reagiert mit Cu(II) unter Entstehen farbiger Chelate. In wäßrig-alkoholischen Lösungen mit 50% Gehalt an 96%igem Äthylalkohol unter äquimolarer Vertretung der Reagens und Cu(II) entsteht das Chelat bereits beim pH > 2,0. In Lösungen mit fünfzigfachem Cu(II)-Überschuß verschiebt sich die Chelatbildung in den saureren Bereich (Abb. 2). Wie aus der Analyse der in Abb. 1, bzw. Abb. 2 veranschaulichten Absorptionskurven ersichtlich ist, entstehen bei der Reaktion des Reagens mit Cu(II) zwei verschieden gefärbte Chelate. Im saureren Bereich bildet sich ein protonisiertes Chelat von dunkelroter Färbung, dessen Absorptionsmaximum der Wellenlänge 520 nm entspricht. Bei höherem pH-Wert entsteht das normale blaufärbte Chelat. Sein Absorptionsmaximum entspricht der Wellenlänge 607 nm. Der Serie der auf das protonisierte Chelat bezogenen Absorbanzkurven entspricht der isosbestische Punkt 463 nm, der Serie der Kurven des normalen Chelats der isosbestische Punkt 547 nm. In Abb. 1 und 2 ist der Unterschied in der Schärfe der isosbestischen Punkte ersichtlich, in Abb. 1 sind beide isosbestische Punkte scharf. Dies beweist den einfachen Charakter der Gleichgewichte zwischen den absorbierenden Komponenten

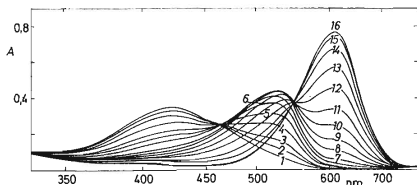
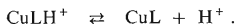


ABB. 1

Absorbanzkurven der Reagenslösungen mit Cu(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert

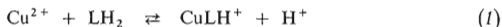
$c_M = c_L = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 1 cm-Küvette; pH 1 1,55, 2 1,90, 3 2,18, 4 2,60, 5 2,90, 6 3,18, 7 3,55, 8 3,96, 9 4,20, 10 4,50, 11 4,80, 12 5,15, 13 5,53, 14 5,97, 15 6,50, 16 7,00.

Bei Lösungen mit Cu(II)-Überschuß (Abb. 2) entsteht das Chelat in so saurem Bereich, in dem sich auch das Reagens in seinen zwei absorbierenden azidobasischen Formen zeigt. Darin muß die Ursache des unscharfen isosbestischen Punktes erblickt werden.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, beträgt die mittels der Variationsmethode<sup>21,22</sup> spektrophotometrisch gewonnene Chelatzusammensetzung  $M : L = 1 : 1$ . Das gleiche Ergebnis wird auch bei der Lösungsmessung mit höherem pH-Wert gewonnen.

Die Werte der Molextinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{1H}$ ,  $\varepsilon_1$ , sowie der Gleichgewichtskonstanten  $K_{11H}$ ,  $K_a$  werden durch Berechnung, einige auch mittels graphischer Analyse der Kurven  $A = f(\text{pH})$  (Abb. 4) gewonnen.

Für die Berechnung wie auch für die graphische und logarithmische Analyse wurden die Beziehungen verwendet, die aus dem vorausgesetzten Chelationsgleichgewicht



abgeleitet wurden, wobei diese aus den Existenzbedingungen des  $\text{CuLH}^+$ -Chelats sowie des Reagens als solchen unter Existenzbedingungen des Chelats

$$K_{11H} = A[\text{H}]/c_M(\varepsilon_{1H}c_L - A) \quad (2)$$

resultieren<sup>19</sup>.

$$\varepsilon_{1H} = \{A_1A_2([\text{H}]_1 - [\text{H}]_2)\} / \{c_L(A_1[\text{H}]_1 - A_2[\text{H}]_2)\} \quad (3)$$

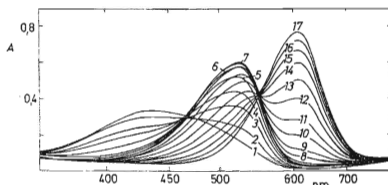


Abb. 2

Absorbanzkurven der Reagenslösungen mit Cu(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert

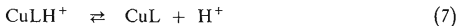
$c_M = 8,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $c_L = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 1 cm-Küvette; pH: 1 0,55, 2 mol  $\cdot \text{dm}^{-3}$ ; 0,90, 3 1,20, 4 1,42, 5 1,75, 6 2,20, 7 2,53, 8 3,30, 9 3,75, 10 4,15, 11 4,40, 12 4,80, 13 5,10, 14 5,40, 15 5,70, 16 6,05, 17 6,98.

$$c_L/A = 1/\varepsilon_{1H} + [H]/(\varepsilon_{1H}K_{11H}c_M) \quad (4)$$

$$\log [A/(\varepsilon_{1H}c_L - A)] = \log K_{11H} + \log c_M + \text{pH} \quad (5)$$

$$\log \beta_H = \log K_{11H} + \text{p}K_{a2} \quad (6)$$

Die Parameter des normalen Chelats,  $\text{CuL}$   $\varepsilon_1$ ,  $K_a$  werden durch Berechnung auf Grund der aus dem Dissoziationsgleichgewicht des protonisierten Chelats abgeleiteten Beziehungen



$$K_a = \{(A - \varepsilon_{1H}c_L)[H]\}/(\varepsilon_1c_L - A) \quad (8)$$

$$\varepsilon_1 = A/c_L \quad (9)$$

$$\log \beta = \log K_a + \log \beta_H + \text{p}K_{a3} \quad (10)$$

gewonnen. Die Ergebnisse der Berechnung und der graphischen Analyse sind in Tabelle I angeführt.

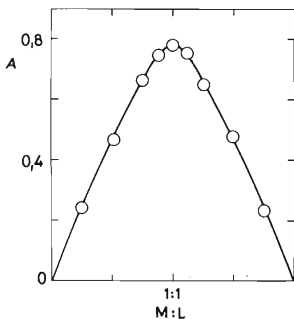


ABB. 3

Jobsche Kurven des Reagens mit  $\text{Cu(II)}$   
 $c_L^0 = c_M^0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 1 cm-Küvette; pH 3,75;  $\lambda$  520 nm.

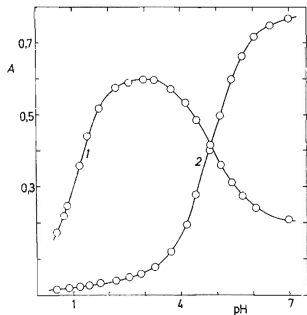


ABB. 4

Kurven  $A = f(\text{pH})$  der Reagenslösungen mit  $\text{Cu(II)}$

$c_M = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $c_L = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 1 520 nm; 2 607 nm.

Das untersuchte Reagens bildet mit Cu(II) ein protonisiertes Chelat, das bei höherem pH-Wert dissoziiert. Der Übergang des protonisierten in das normale Chelat ist von einem bathochromen Effekt begleitet. Durch die isosbestischen Punkte in Abb. 1 wird die Existenz einfacher Gleichgewichte zwischen dem absorbierenden Reagens und dem protonisierten Chelat bei niedrigeren pH-Werten und dem protonisierten und normalen Chelat bei höheren pH-Werten bestätigt. Voraussetzungs-

TABELLE I

Werte der Molextinktionskoeffizienten, Gleichgewichtskonstanten und Stabilitätskonstanten der Chelate

$\lambda$ , nm	$\epsilon_{1H} \cdot 10^{-4}$	$K_{11H} \cdot 10^{-2}$	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$K_a \cdot 10^{-5}$	$\log \beta_H^{-1}$	$\log \beta$
520	$3,8141 \pm 0,1409^a$ ; $1,176 \pm 0,032^b$ ;				$6,57 \pm 0,011^c$ ;	
607			$4,8440^d$ ;	$0,72 \pm 0,136^e$ ;		$10,46 \pm 0,034^f$
520	$3,7594^g$ ;	$1,180^g$ ;				

Berechnet auf Grund der Beziehung: <sup>a</sup> (3), <sup>b</sup> (2), <sup>c</sup> (6), <sup>d</sup> (9), <sup>e</sup> (8), <sup>f</sup> (10), <sup>g</sup> (4).

TABELLE II

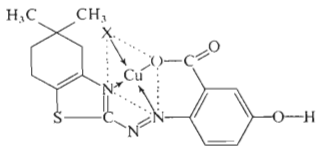
Chelatometrische Cu(II)-Bestimmung mit Hilfe des untersuchten Reagens

S gegebene Kupfermenge in mg,  $\bar{x}$  Mittelwert des gewonnenen Kupfers in mg. v. violett, g. gelb, ggr. gelbgrün, blgr. blaugrün, r. rot, gr. grün, sf. scharf, lg. langsam.

S	$\bar{x}^a$	$\frac{S - \bar{x}^a}{R}$	Farb- übergang		$\bar{x}^b$	$\frac{S - \bar{x}^b}{R}$	Farb- übergang	
0,127	0,125	1,387	v.-g.	lg.	0,125	0,559	r.-g.	lg.
0,318	0,315	1,000	v.-g.	lg.	0,315	0,997	r.-g.	lg.
0,635	0,632	0,438	v.-g.	sf.	0,632	0,221	r.-g.	sf.
1,271	1,268	0,531	v.-g.	sf.	1,269	0,281	r.-g.	sf.
3,177	3,177	0,000	v.-ggr.	sf.	3,177	0,000	r.-g.	sf.
6,354	6,354	0,000	v.-ggr.	sf.	6,354	0,000	r.-ggr.	sf.
12,708	12,708	0,000	v.-g.	sf.	12,708	0,000	r.-g.	sf.
31,770	31,849	0,500	v.-g.	sf.	31,920	0,318	r.-g.	sf.
63,540	63,858	0,500	v.-blgr.	sf.	64,175	0,667	r.-blgr.	sf.
127,080	128,986	1,500	v.-blgr.	lg.	128,986	1,500	r.-blgr.	lg.

<sup>a</sup> Bezogen auf pH 5,00; <sup>b</sup> bezogen auf pH 2,60.

gemäß wird die Funktion der Donoratome außer von Heterostickstoff und Stickstoff der Azogruppe auch vom Sauerstoff der Carboxylgruppe erfüllt, die sich auf der Passivkomponente in der *o*-Stellung zur Azogruppe befindet. Es handelt sich also um einen Dreidonorliganden, dessen Donoratome mit Rücksicht auf das konjugierte System, in einer Ebene liegen. Die Raumanordnung des protonierten Chelats kann folgend veranschaulicht werden.



Die gewonnenen Angaben hinsichtlich der Stabilität der untersuchten Chelate weisen auf die Verwendungsmöglichkeit des Reagens als Metallochromindikator bei der chelatometrischen Cu(II)-Bestimmung hin. Diese Möglichkeit wurde überprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

10 ml wäßrige Cu(II)-Lösung wurden mit Monochloracetatpuffer- oder Acetatpufferlösung und mit 2 Tropfen 0,3% äthylalkoholischer Reagenslösung versetzt; die Bestimmung wird viermal wiederholt. Die Testcharakteristik  $u_0$  (siehe<sup>23</sup>) wurde auf Grund der Beziehung

$$u_0 = (S - \bar{x})/R$$

berechnet. In die Berechnung wurden die einzelnen Ergebnisse, die der Q-Test ausschloß, nicht einbezogen.

Das untersuchte Reagens ist als Metallochromindikator geeignet. Es kann in dieser Funktion und unter diesen Bedingungen für die Bestimmung von 0,5–63,5 mg Cu herangezogen werden. Bei niedrigerem Cu(II)-Gehalt geht der Farbübergang langsam vor sich, bei höherem Cu(II)-Gehalt ist der Farbumschlag wenig markant und es erfolgt auch Fällung des Chelats. Die Begrenzung der bestimmbareren Cu(II)-Menge ergab sich aus dem Vergleich der Lordschen Charakteristik  $u_0$  mit dem kritischen tabellarisierten  $u_{0K}$ -Wert, bezogen auf die statistische Sicherheit 0,05 und auf den Serienbereich  $n = 4$ .

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse der Chelate des Reagens mit Cu(II) wurden die Bedingungen für die Reagensverwendung bei der spektrophotometrischen Cu(II)-Bestimmung begrenzt. Zur Überprüfung der Bestimmungsmöglichkeiten kamen die Parameter des protonierten Chelats zur Anwendung. In einen 25 ml-Meßkolben wurden 2 ml  $10^{-3}M$  äthylalkoholische Reagenslösung, 2,5 ml 1M Acetat-

pufferlösung, 2,5 ml 1M-NaCl sowie die erforderliche Cu(II)-Lösungsmenge einpipettiert, worauf mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde. Die Absorbanzwerte der hergestellten Lösungen wurden in 0,50 cm dicken Küvetten bei der Wellenlänge von 520 nm gemessen. Die Absorbanz der Lösungen änderte sich während 24 Stunden nicht. Bis zur Konzentration von  $3 \cdot 10^{-6}$  g Cu cm<sup>-3</sup> war die Absorbanzabhängigkeit von der Kupferkonzentration linear. Die Reproduzierbarkeit der Messung für den Konzentrationsbereich von 1,5–2,5 µg Cu cm<sup>-3</sup>, ausgedrückt als mittlerer Fehler bei der Berechnung von zehn Bestimmungen, beträgt  $\pm 0,69\%$ . Der Wert des Sandelschen Koeffizienten, bezogen auf 0,001 A, beträgt 0,0017 µg Cu.

## LITERATUR

1. Kandráč J., Kuchár E.: Zborník Chémia VII, Pädagogische Fakultät, Comenius Universität, Trnava 1976.
2. Suchánek M.: Sb. Vys. Šk. Chemicko-Technol. Praha H 9 (1973).
3. Panfilov A. T.: Ref. Zh., Khim. 12 G 5 (1975).
4. Kawase A., Fuziwara J.: Japan Analyst 23, 5 (1974).
5. Kovalev V. V.: Ref. Zh., Khim. 12 G 6 (1975).
6. Siubata S.: Japan Analyst 21, 551 (1972).
7. Wada H.: Japan Analyst 21, 543 (1972).
8. Eliseyeva O. P.: Ref. Zh., Khim. 7 G 13 (1976).
9. Kalina J. P., Putnin J. K., Gudriniece E. J., Kreicberga D. P.: Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Khim. No 4, 412 (1970).
10. Dedkov Yu.: Ref. Zh. Khim. 2 G 27 (1971).
11. Kalina J. P., Putnin J. K., Gudriniece E. J., Sadovaya T. V.: Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Khim. No 1, 63 (1969).
12. Okhanova L. A.: Ref. Zh., Khim. 23 G 13 (1969).
13. Kalina J. P., Putnin J. K., Gudriniece E. J.: Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Ser. Khim. No 2, 145 (1972).
14. Bubnova L. A.: Ref. Zh., Khim. 16 G 83 (1972).
15. Kuchár E., Tormová T.: Acta Fac. Rerum Natur. Comen. Univ. Chim. 17, 21 (1972).
16. Gusev S. I., Zhvakina M. V., Kozhevnikova I. A.: Zh. Anal. Chim. 26, 1493 (1971).
17. Kuchár E., Tormová T., Ivanova L.: Acta Fac. Rerum Natur. Comen. Univ. Chim. 1974, 19.
18. Kandráč J., Kuchár E.: Zborník Chémia III, Pädagogische Fakultät, Comenius Universität, Trnava 1972.
19. Kandráč J.: Zborník Chémia VIII, Pädagogische Fakultät, Comenius-Universität, Trnava, im Druck.
20. Merck E.: *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*. Merck A. G., Darmstadt 1955.
21. Job P.: Ann. Chim. (Paris) (10), 9, 113 (1928).
22. Schwarzenbach G., Flaschka H.: *Die komplexometrische Titration*. Elsener, Stuttgart 1965.
23. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1971.

Übersetzt von K. Grundfest.