

Einige heterozyklische Azofarbstoffe als analytische Reagenzien. III.

Herstellung und Studium des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolyl-2-azo)-2-hydroxy-4,5-dimethylbenzols und seiner Chelate mit Cu(II), Co(II), Ni(II)

E. KUČHÁR, T. TORMOVÁ und E. MARTINOVIČOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 10. Juli 1972

Zur Publikation angenommen am 2. Januar 1973

Professor Dr. A. Okáč zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wurde das 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolyl-2-azo)-2-hydroxy-4,5-dimethylbenzol (*I*) hergestellt, und es wurden seine azidobasischen und komplexbildenden Eigenschaften studiert. Die Verbindung *I* bildet im sauren Medium Komplexe mit Cu(II) im Verhältnis 1 : 1 und mit Co(II) und Ni(II) 2 : 1. Ihre Molabsorptivitäten, Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten wurden mittels graphischer und logarithmischer Analyse der Kurven $A = f(\text{pH})$ festgestellt.

1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolyl-2-azo)-2-hydroxy-4,5-dimethylbenzene (*I*) was prepared and its acid-base and complex-forming properties were studied. The compound (*I*) forms complexes with Cu(II) and Co(II) in the ratio 1 : 1 and with Ni(II) in the ratio 2 : 1 in acidic media. The molar absorptivities, equilibrium and stability constants were determined by graphic and logarithmic analyses of the $A = f(\text{pH})$ curves.

Heterozyklische *o*-Hydroxyazofarbstoffe bilden mit vielen Metallkationen farbige Chelate. In der analytischen Praxis werden sie als Reagenzien für die spektrophotometrische Bestimmung von Metallionen, als azidobasische Indikatoren und Metallindikatoren benutzt. Am häufigsten gelangen 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, 4-(2-Pyridylazo)resorzin und 4-(2-Thiazolylazo)resorzin zur Anwendung. Einen vollständigen Überblick über ihre Eigenschaften und analytische Anwendung geben einige zusammenfassende Berichte [1–7]. In unseren früheren Arbeiten wurden die azidobasischen und komplexbildenden Eigenschaften einiger 2-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolyl-2-azo)phenole und 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazolylazo)phenole studiert [8–11]. Als geeignetes komplexbildendes Reagens erwies sich die Verbindung *I*, die mit Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Hg(II), Cd(II) und Zn(II) farbige Chelate bildet.

Experimenteller Teil

Die Verbindung *I* wurde nach einem allgemeinen, in der Arbeit [8] angeführten Arbeitsgang als orangefarbene kristalline Substanz hergestellt und gereinigt. Die Ausbeute betrug 69%. Schmelzpunkt (Kofler) 194–196°C.

Für $C_{17}H_{13}N_3O_2S$ (329,42) berechnet: 12,76% N, 9,70% S; gefunden: 12,60% N, 9,59% S.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden auf dem Spektrophotometer VUS 1 (Zeiss, Jena) mit modifiziertem temperierbarem Küvettenraum durchgeführt. Die Temperatur wurde mittels eines Ultrathermostaten bei $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ konstant gehalten. pH-Meter Radelkis Precision, Typ OP-205 mit Glaselektrode OP-711-2/A und Kalomel-elektrode OP-700. Die Funktion der Glaselektrode wurde im sauren Bereich mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode kontrolliert.

Die Lösung des Reagenses in der benötigten Konzentration wurde aus der 10^{-3} M alkoholischen Lösung hergestellt. Für die Regulierung des pH-Wertes wurden Pufferlösungen nach Britton–Robinson, Azetat- und Formiatpuffer und Lösungen der Perchlorsäure und des Natriumhydroxids benutzt. Die Ionenstärke wurde im pH-Bereich 2–13 mit Hilfe einer Lösung von Natriumperchlorat auf den Wert 0,1 eingestellt. Zur Herstellung der 10^{-1} M Stammlösungen der Metallsalze wurden die Nitrate p. a. benutzt. Die Konzentration der Lösungen wurde chelatometrisch bestimmt [12]. Die Gesamtkonzentration des Äthylalkohols in den gemessenen Lösungen betrug 40 Vol.-%.

Ergebnisse und Diskussion

Im Bereich 5–1 M-HClO₄ und pH 1–13 kommt die Verbindung *I* in drei verschieden gefärbten azidobasischen Formen vor. Der Verlauf der Absorbanz-Kurven ist auf Abb. 1 veranschaulicht. Die grundlegende spektrophotometrische Charakteristik ist in Tabelle 1 angeführt. Der Wert pK_a wurde aus der Kurve der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ bei einer Wellenlänge, die der maximalen Absorbanz der dissoziierten Form entspricht, nach Gleichung

$$pK = \text{pH} - \log \frac{A - \epsilon_{R_1} c_R}{\epsilon_{R_2} c_R - A} \quad (I)$$

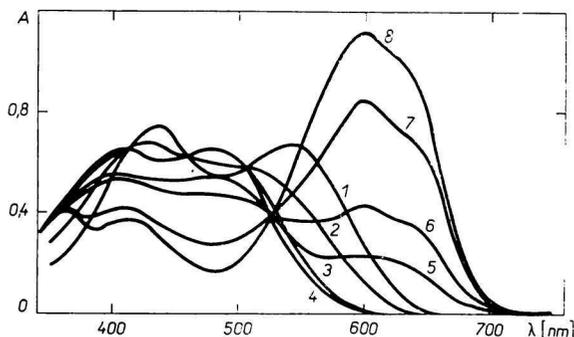


Abb. 1. Absorbanz-Kurven der Lösungen der Verbindung *I*.

$c_R = 3 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm, $I = 0,1$ für pH der Lösungen 2,44–11,40.

1. 5,6 M-HClO₄; 2. 3 M-HClO₄; 3. 1 M-HClO₄.

pH: 4. 2,76; 5. 7,63; 6. 7,98; 7. 8,61; 8. 12,75.

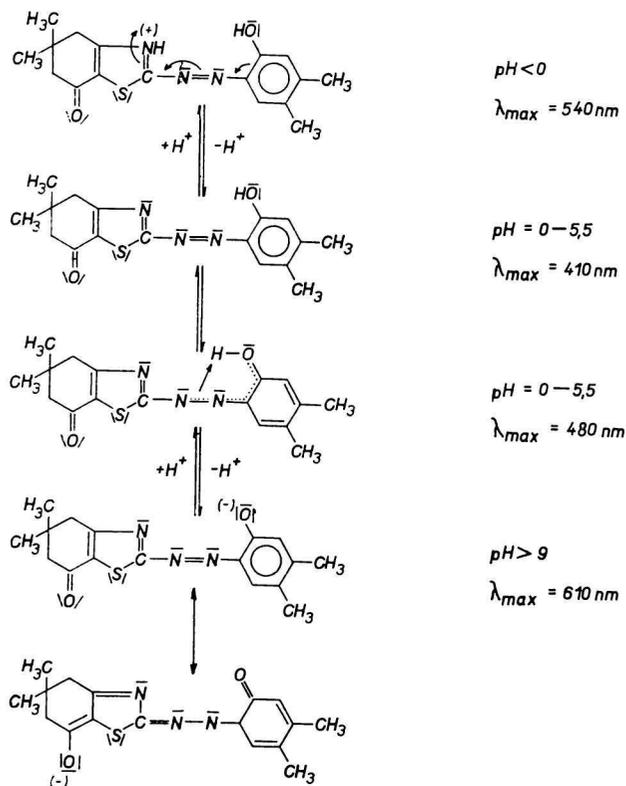
Tabelle 1

Spektrophotometrische Charakteristik der Verbindung I

Form	λ_{\max} [nm]	λ_{iso} [nm]	ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
RH ₂ ⁺	435		1,82 · 10 ⁴
	540		1,67 · 10 ⁴
RH	410	412	1,63 · 10 ⁴
	480	505	1,72 · 10 ⁴
R ⁻	610	525	2,92 · 10 ⁴

$pK_a = 7,77 \pm 0,03.$

errechnet, worin c_R die gesamte analytische Konzentration des Reagenses, ϵ_{R1} , bzw. ϵ_{R2} die entsprechenden Molabsorptivitäten der Grundform bzw. der dissoziierten Form sind.



Schema 1

Bei einem Vergleich der Absorbanz-Kurven der Verbindung *I* und der Derivate mit der —OH-Gruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe [8] beobachten wir einen ausdrucksvolleren Unterschied, bedingt durch die verschiedene Stellung der —OH-Gruppe gegenüber der Azogruppe. Die in *o*-Stellung zur Azogruppe platzierte —OH-Gruppe bildet mit dieser eine innermolekulare Wasserstoffbindung, die in einer Veränderung des Kurven-

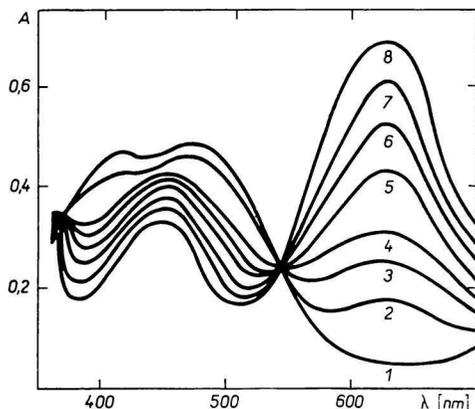


Abb. 2. Absorbanz-Kurven der Lösungen *I* — Cu(II).

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

pH: 1. 0,5; 2. 0,91; 3. 1,11; 4. 1,19; 5. 1,55; 6. 1,80; 7. 2,39; 8. 5,45.

bildes der Absorbanz ihren Ausdruck findet und die Dissoziation des Protons herabsetzt. Es wird als wahrscheinlich vorausgesetzt, daß das Maximum der Absorbanz bei 480 nm auf der Absorbanz-Kurve der Verbindung *I* der Elektronenverteilung, bedingt eben durch die Existenz der innermolekularen Wasserstoffbindung, entspricht. Die Höhe dieses Maximums nimmt mit Hinblick auf die Höhe des Maximums bei 410 nm im Bereich pH 1—13 mit sinkender Azidität des Mediums ab (mit steigendem protophilem Charakter) und im stark sauren Bereich 1—5 *m*-HClO₄ sinkt sie als Folge der wachsenden Protonisierung des Reagenses und zwar infolge der Abnahme der Elektronen-

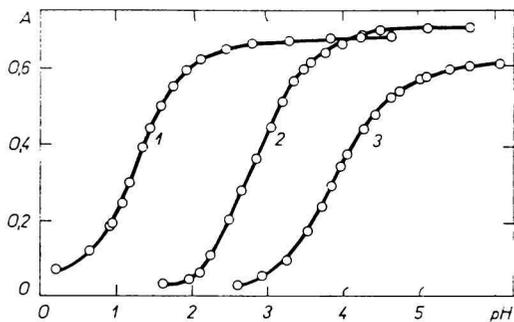


Abb. 3. Kurven der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ der Lösungen *I* mit Cu(II), Ni(II) und Co(II).

$$c_R = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}, c_M = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}; l = 1 \text{ cm.}$$

1. *I* — Cu(II), $\lambda = 630 \text{ nm}$; 2. *I* — Ni(II), $\lambda = 630 \text{ nm}$; 3. *I* — Co(II), $\lambda = 610 \text{ nm}$.

dichte am Stickstoff der Azogruppe. Der Unterschied in der Färbung der dissoziierten Form der Verbindung *I* (blau) und der Derivate mit der —OH-Gruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe (rotviolett) wird durch die unterschiedliche Absorption der *o*-chinoiden und *p*-chinoiden Struktur bewirkt. Die azidobasischen Gleichgewichte der Verbindung *I* veranschaulicht Schema 1.

Die Verbindung *I* bildet mit einigen Metallkationen im sauren bis schwach sauren Medium grün gefärbte Chelate, während das Reagens selbst unter gleichen pH-Bedingungen gelb bis gelborange ist. Bei pH > 2 reagiert es mit Cu(II), Hg(II), Ni(II) und Co(III). Bei pH > 3 reagiert es mit Zn(II), Cd(II) und Fe(II); diese Reaktionen sind aber analytisch weniger bedeutend. Spektrophotometrisch wurde die Bildung der Chelate der Verbindung *I* mit Cu(II), Co(II) und Ni(II) studiert. Spektrophotometrische Charakteristik, Verhältnis der reagierenden Bestandteile, Gleichgewichtskonstanten dieser Chelate wurden auf Grundlage der Meßergebnisse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ bei äquivalenten Verhältnissen der reagierenden Bestandteile und bei einem Überschuß der Kationen und auf Grund von Messungen der Jobschen Kurven [13] im optimalen pH-Bereich bestimmt. Die Abhängigkeit der Absorbanz der Chelate der Verbindung *I* mit Cu(II) vom pH-Wert zeigen Abb. 2 und 3. Die Verbindung *I* reagiert mit Cu(II) im Verhältnis 1 : 1. Das vorausgesetzte Gleichgewicht



das durch die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{[\text{MR}^+][\text{H}^+]}{[\text{M}^{2+}][\text{RH}]}$$

charakterisiert ist, wurde durch die logarithmische Analyse der Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ bestätigt. Mittels graphischer Analyse der erwähnten Abhängigkeit bestimmten wir unter Bedingungen $c_M \gg c_R$ die Werte der Molabsorptivitäten und die Gleichgewichtskonstante nach in der Arbeit [11] angeführten Beziehungen. Die Stabilitätskonstante des Chelates errechneten wir aus der Beziehung

$$K = \frac{k}{K_a}. \tag{2}$$

Analog wurde das chelatbildende Gleichgewicht der Verbindung *I* mit den Kationen Co(II) und Ni(II) studiert. In beiden Fällen ist das molare Verhältnis der reagierenden Bestandteile

$$c_R : c_M = 2 : 1.$$

Das Gleichgewicht



das durch die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{[\text{MR}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}][\text{RH}]^2}$$

charakterisiert ist, bestätigten wir mittels graphischer und logarithmischer Analyse der Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ für Lösungen von $c_M \gg c_R$ nach den in der Arbeit [11] angeführten Beziehungen. Die Werte der Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Chelate I mit Cu(II), Co(II) und Ni(II)

Kation	$c_R : c_M$	λ_{\max} [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	k	K	log K	pD
Cu(II)	1 : 1	630	$2,85 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^1$	$8,04 \cdot 10^3$	8,90	5,9
Co(II)	2 : 1	610	$4,44 \cdot 10^4$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{12}$	12,90	6,0
Ni(II)	2 : 1	630	$4,00 \cdot 10^4$	$4,38 \cdot 10^{-1}$	$1,52 \cdot 10^{13}$	15,18	6,2

Da für die chelatbildende Fähigkeit der Reagenzien dieses Types die Anwesenheit aller drei Donorengruppen (heterozyklischer Stickstoff, Azogruppe, Hydroxylgruppe) notwendig ist, halten wir die Verbindung I für einen dreidonorigen Liganden. Der stärker saure Charakter der Verbindung I gegenüber Derivaten, die keine Ketogruppe enthalten [10, 14], ist die Ursache für die geringere Stabilität der Chelate, aber auch der grösseren Selektivität des Reagenses.

Literatur

1. Kawase, A., *Talanta* **12**, 195 (1965).
2. Sommer, L. und Hniličková, M., *Folia Facult. Rer. Natur. J. E. Purkyně Univ. (Brno)* **5**, 113 (1964).
3. Busev, A. I. und Ivanov, V. M., *Zh. Anal. Khim.* **19**, 1238 (1964).
4. Navrátil, O., *Chem. Listy* **60**, 451 (1966).
5. Pollard, F. N., Nickless, G. und Andersen, R. G., *Talanta* **13**, 725 (1966).
6. Andersen, R. G. und Nickless, G., *Analyst (London)* **92**, 207 (1967).
7. Langová-Hniličková, M. und Sommer, L., *Folia Facult. Rer. Natur. J. E. Purkyně Univ. (Brno)* **9**, No 2 (1968).
8. Kuchar, E., *Chem. Zvesti* **24**, 28 (1970).
9. Kandrác, J. und Kuchar, E., *Chem. Zvesti* **27**, 204 (1973).
10. Kandrác, J. und Kuchar, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 3415 (1972).
11. Kandrác, J. und Kuchar, E., *Sammelbuch Chémia III*. Pädagogische Fakultät der Komenský-Universität, Trnava 1972.
12. Merck, E., *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*, S. 38. E. Merck AG, Darmstadt 1955.
13. Job, P., *Ann. Chim. (Paris)* **9**, 113 (1928).
14. Natagawa, G. und Wada, H., *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect.* **83**, 1098 (1962).

Übersetzt von A. Muchová