

**Heterozyklische Azoverbindungen als analytische
Reagenzien. XXII.
Spektrophotometrisches Studium des Chelates
des 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-
-4-äthylphenols mit Kupfer(II) und seine analytische Anwendung**

J. KANDRÁČ

*Lehrstuhl für Chemie der Pädagogischen Fakultät
der Komenský-Universität, 917 24 Trnava*

Eingegangen am 12. November 1979

Zur Publikation angenommen am 25. März 1980

Es wurde das Kupfer(II)-Chelat des 2-(5,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-äthylphenols spektrophotometrisch studiert. Es wurden der molare Absorptionskoeffizient des Chelates und der Wert der Gleichgewichtskonstanten der chelatbildenden Reaktion rechnerisch und mittels graphischer Analyse aufgrund von Angaben aus der Kurve $A = f(\text{pH})$ bestimmt. Die Möglichkeiten einer Ausnutzung des Reagens als Metallochromindikator bei der chelatometrischen Bestimmung des Cu(II)-Ions und als spektrophotometrisches Reagens für das Cu(II)-Ion wurden überprüft.

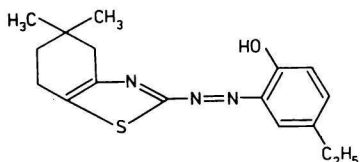
Copper(II) chelate of 2-(5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-ethylphenol has been studied by spectrophotometry. The molar absorption coefficient of the chelate and the equilibrium constant for the chelation reaction have been obtained by calculation and graphical analysis based on data extracted from the curve $A = f(\text{pH})$. The possibilities to use the reagent as a metalochromic indicator in the determination of Cu(II) ions or as a spectrophotometric reagent for Cu(II) ions have been verified.

Спектрофотометрически были изучены хелат меди(II) с 2-(5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолил-2-азо)-4-этилфенолом. Молярный коэффициент поглощения хелата и величина константы равновесия его образования были получены расчетом и графическим методом на основании кривой $A = f(\text{pH})$. Были проверены возможности использования реагента как металлохромного индикатора при хелатометрическом определении ионов Cu(II), а также в качестве спектрофотометрического реагента на Cu(II).

Heterozyklische Azoverbindungen, zu denen auch das studierte Reagens gehört, finden in der analytischen Praxis weitreichende Verwendung. Sie können als azidobasische Indikatoren benutzt werden; viele von ihnen sind geeignete Metallo-

chromindikatoren sowie auch spektrophotometrische und extraktions-spektrophotometrische Reagenzien. Viele dieser Reagenzien können für die Bestimmung des Cu(II)-Ions verwendet werden [1—8].

Das studierte Reagens stellt, wie dies aus der unten wiedergegebenen Strukturformel hervorgeht, eine *o*-Hydroxyazoverbindung dar.



Die ausführliche Beschreibung seiner Darstellung befindet sich in Arbeit [9], die Ergebnisse seines spektrophotometrischen Studiums sind in Arbeit [10] zusammengefaßt, wo neben den Charakteristiken der einzelnen Formen des Reagens auch die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten, die den Absorptionsmaxima der einzelnen Formen entsprechen, und die Werte der Dissoziationskonstanten des Reagens angegeben sind. Es bestätigte sich die Möglichkeit einer Ausnutzung des Reagens als azidobasischer Indikator bei der Bestimmung starker Säuren und Basen.

Experimenteller Teil

Zur Bereitung der Maßlösung wurde eine Lösung des Reagens in 96%igem Äthanol und eine wäßrige Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ p. a. benutzt. Zur Messung wurden Systeme in 50%iger wäßriger Lösung von Äthanol benutzt. Die Konzentration der $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde chelatometrisch kontrolliert [11].

Die Maßlösung des Chelaton III wurde nach [12] bereitet. Zur Titration wurde eine 0,1 M Lösung des Chelaton III benutzt.

Für die Einstellung des pH-Wertes wurden Chlorazetat-, Formiat-, Azetat- und ammoniakale Pufferlösung benutzt. Zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert 0,1 wurde NaClO_4 benutzt.

Zur Messung des pH-Wertes wurde der pH-Meter Radelkis Precision Typ OP-205 benutzt. Das Elektrodensystem setzte sich aus der Glaselektrode OP-711-1/A und der Kalomelektrode OP-700 zusammen.

Die Absorbanz der Lösungen wurde am Registrier-Spektrophotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena) gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Das geprüfte Reagens bildet mit den Metallionen gefärbte Chelate. Für die Bestimmung der *pD*-Werte der einzelnen Reaktionen wurden zu 1 ml einer

$2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung des Reagens 1,5 ml Äthylalkohol, 0,5 ml 1 M Azetatpufferlösung, die Lösung des Metallions zugegeben und das entstandene Volumen mit destilliertem Wasser auf 5 ml ergänzt. Die ermittelten Werte pD sind folgende: Cu(II) 6,9; Ni(II) 6,9; Co(II) 6,9; Zn(II) 6,9; Cd(II) 6,7; Fe(III) 5,0; Fe(II) 5,8; Ag(I) 5,4; Bi(III) 6,1; Mn(II) 6,0.

In äquimolaren Lösungen reagiert das Reagens mit den Cu(II)-Ionen bei $pH > 2$. Bei einem fünfzigfachen Überschuß des Cu(II)-Ions beginnt die Chelatbildungsreaktion bereits bei $pH > 1$. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, verläuft bei einem pH von 4,5 die Chelatbildung bei $c_M/c_L = 50$ quantitativ.

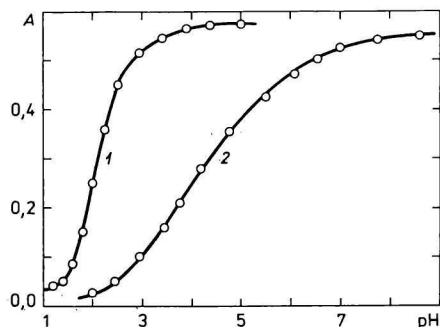


Abb. 1. Kurven $A = f(pH)$ des Reagens mit Cu(II)-Ionen; $\lambda = 625$ nm.

1. $c_M/c_L = 50$; $c_M = 1,6 \cdot 10^{-3}$ M; 2. $c_M = c_L = 3,2 \cdot 10^{-5}$ M.

Das entstandene Chelat ist blaugrün gefärbt. Wie die Abbildungen 2 und 3 zeigen, entsprechen die Absorptionsmaxima des Chelates den Werten 625 und 439 nm. Im Absorptionsspektrum der äquimolaren Lösungen des Chelats befindet sich ein scharfer isobestischer Punkt, der einem einfachen Gleichgewicht zwischen Reagens und dem entstehenden Chelat entspricht. Im Falle eines fünfzigfachen Überschusses an Cu(II)-Ionen verschiebt sich die Chelatbildung in den saureren

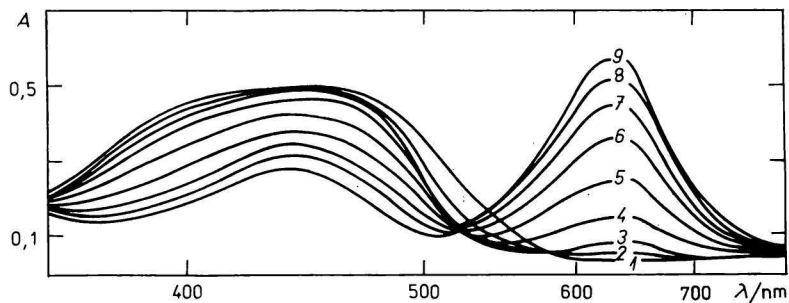


Abb. 2. Absorbanzkurven der Reagenslösungen mit Cu(II)-Ionen in Abhängigkeit vom pH.

$c_L = 3,2 \cdot 10^{-5}$ M; $c_M = 1,6 \cdot 10^{-3}$ M; $l = 1,00$ cm.

pH: 1. 1,20; 2. 1,40; 3. 1,60; 4. 1,80; 5. 2,00; 6. 2,25; 7. 2,55; 8. 2,95; 9. 5,00.

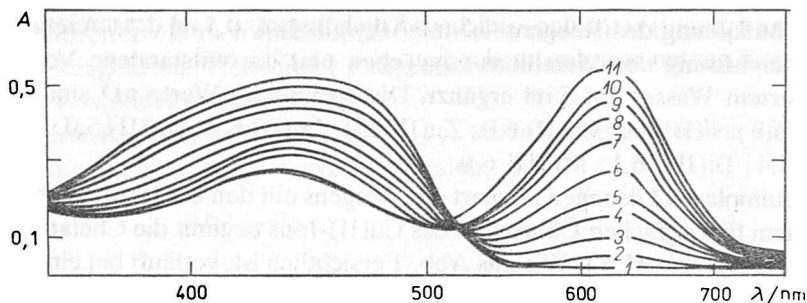


Abb. 3. Absorbanzkurven der Reagenslösungen mit Cu(II)-Ionen in Abhängigkeit vom pH.

$$c_L = c_M = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; l = 1,00 \text{ cm.}$$

pH: 1. 2,00; 2. 2,47; 3. 2,95; 4. 3,44; 5. 3,74; 6. 4,15; 7. 4,77; 8. 5,55; 9. 6,08; 10. 6,55; 11. 8,05.

Bereich, wo bei gewissen pH-Werten das Reagens neben der molekularen auch in protonierten Form auftritt, was auch durch eine geringe Schärfe des isobestischen Punktes auf Abb. 2 in Erscheinung tritt.

Die Zusammensetzung des Chelates wurde mit Hilfe der Jobschen Methode festgestellt. Aus den Jobschen Kurven, die durch Messen von aus 10^{-3} M Stammlösungen des Reagens und des Cu(II)-Ions in einem Gesamtvolumen von 10 ml hergestellten Lösungen bei $l = 2,00$ cm und $\lambda = 625$ nm konstruiert worden waren, resultiert eine Zusammensetzung des Chelates M:L bei pH 4,15 1:1, bei pH 9,45 1:2.

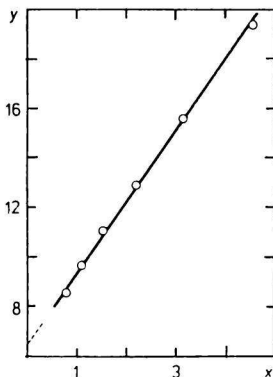


Abb. 4. Graphische Analyse der Kurve $A = f(\text{pH})$ des Reagens mit Cu(II)-Ionen; $\lambda = 625$ nm.

$$x = [\text{H}^+] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 \right) 10^4; y = \frac{c_L}{A} 10^5.$$

$$c_M/c_L = 50; c_M = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

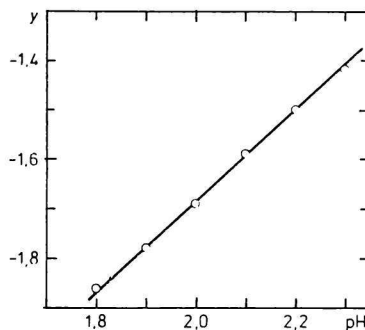


Abb. 5. Logarithmische Analyse der Kurve $A = f(\text{pH})$ des Reagens mit Cu(II)-Ionen; $\lambda = 625$ nm.

$$y = \log \frac{A \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 \right)}{\epsilon_1 c_L - A}.$$

$$c_M/c_L = 50; c_M = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Wenn wir die Werte der Gleichgewichtskonstanten und des molaren Absorptionskoeffizienten aus den in der Kurve $A = f(\text{pH})$ enthaltenen Angaben unter Bedingungen von $c_M > c_L$ errechnen, setzen wir die Gültigkeit des in der Gleichung



ausgedrückten Gleichgewichtes voraus.

Beim Ableiten der bei der Ausrechnung, der graphischen und logarithmischen Analyse benutzten Endbeziehungen gehen wir von der Serie dieser Gleichungen aus

$$*K_{11} = \frac{[\text{CuL}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{LH}]} \quad (1)$$

$$c_L = [\text{LH}_2^+] + [\text{LH}] + [\text{CuL}^+] \quad (2)$$

$$A = \varepsilon_1[\text{CuL}^+] \quad (3)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \cong c_{\text{Cu}^{2+}} \quad (4)$$

Die Beziehung für die Stoffbilanz des Reagens kann durch die Ausschaltung von LH_2^+ vereinfacht werden, wodurch wir

$$c_L = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}}\right) [\text{LH}] + [\text{CuL}^+] \quad (5)$$

erhalten.

Durch Lösung dieses Systems von Gleichungen erhalten wir die Endbeziehungen, aus denen $*K_{11}$ und ε_1 errechnet werden. Ebenso bilden sie die Grundlage für die graphische und logarithmische Analyse der Kurven $A = f(\text{pH})$.

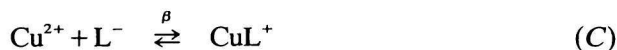
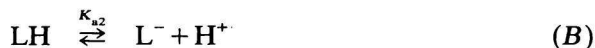
$$*K_{11} = \frac{A[\text{H}^+] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1\right)}{c_M(\varepsilon_1 c_L - A)} \quad (6)$$

$$\frac{c_L}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{[\text{H}^+] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1\right)}{*K_{11}\varepsilon_1 c_M} \quad (7)$$

$$\log \frac{A \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1\right)}{\varepsilon_1 c_L - A} = \log *K_{11} + \log c_M + \text{pH} \quad (8)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{A_1 A_2 \left\{ [\text{H}^+]_1 \left(\frac{[\text{H}^+]_1}{K_{a1}} + 1\right) - [\text{H}^+]_2 \left(\frac{[\text{H}^+]_2}{K_{a1}} + 1\right) \right\}}{c_L \left\{ A_1 [\text{H}^+]_1 \left(\frac{[\text{H}^+]_1}{K_{a1}} + 1\right) - A_2 [\text{H}^+]_2 \left(\frac{[\text{H}^+]_2}{K_{a1}} + 1\right) \right\}} \quad (9)$$

Das Gleichgewicht (A) faßt in sich zwei elementare Gleichgewichte zusammen



infolgedessen gilt

$$*K_{11} = \beta K_{a2} \quad (10)$$

Von den experimentellen Angaben des Reagens und des Chelates sind die Werte $*K_{11}$ und K_{a2} zugänglich, und so ermöglicht der Ausdruck (10) die Ausrechnung der Stabilitätskonstanten des Chelates.

Die aus den Beziehungen (6), (9) und (10) rechnerisch ermittelten Ergebnisse sind statistisch beurteilt. Die Genauigkeit der erzielten Ergebnisse wurde durch das Vertrauensintervall ausgedrückt

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm \frac{t}{n^{1/2}} s \quad (11)$$

bei einer Bedeutungsebene von 0,05 und bei $n = 20$ [13](Abb. 4 und 5).

Die Ergebnisse der Ausrechnung und der graphischen Analyse faßt Tabelle 1 zusammen.

Tabelle 1

Mittelwerte des molaren Absorptionskoeffizienten ϵ_1 , der Gleichgewichtskonstanten $*K_{11}$ und der Stabilitätskonstanten des Chelates

λ/nm	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$*K_{11}$	$\log \beta$
625	$1,5928 \pm 0,1118^a$	$0,126 \pm 0,0039^a$	$9,04 \pm 0,009^a$
625	$1,6923^b$	$0,128^b$	

a) Durch Ausrechnung ermittelt; b) durch graphische Analyse ermittelt.

Durch Vergleich der Stabilität des studierten Chelates und des Cu(II)-Chelatonates zeigte sich die Möglichkeit einer Ausnutzung des Reagens als Metallochromindikator bei der chelatometrischen Bestimmung des Cu(II)-Ions. Beim Überprüfen dieser Möglichkeit wurde die Lösung des Cu(II)-Ions mit einer Chelaton III-Lösung titriert. Die erzielten Ergebnisse sowie auch der Kontrast der Farbübergänge am Ende der Titration werden zusammen mit dem Wert des relativen Fehlers [14] in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Titrimetrische Bestimmung des Cu(II)-Ions mit Hilfe des studierten Reagens (pH 5,00)

Gegeben Cu in mg	Gefunden Cu in mg	Relativer Fehler in %	Charakteristik des Farbüberganges
0,32	0,31	-3,1	bg—o allmählich
0,64	0,63	-1,5	bg—o allmählich
1,27	1,26	-0,7	bg—o scharf
3,18	3,17	-0,3	bg—g scharf
6,35	6,35	0	bg—g scharf
12,71	12,74	+0,2	b—bg wenig ausdrucksvoll
31,77	32,25	+1,5	b—bg wenig ausdrucksvoll

bg — blaugrün; o — orange; b — blau; g — grün.

Arbeitsvorschrift

Zu 10 ml einer wäßrigen Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wurden 2,5 ml 1 M Azetatpufferlösung vom pH 5,00 und zwei Tropfen einer 0,3%igen äthanolischen Lösung des Reagens zugegeben und das Volumen mit Wasser auf 15 ml ergänzt. Es wurde mit einer 0,1 M Lösung von Chelaton III titriert.

Unter den gegebenen Bedingungen ist das studierte Reagens für die chelatometrische Bestimmung des Cu(II)-Ions in einem Bereich von 1,27—12,71 mg Cu geeignet.

Wird anstelle der Azetatpufferlösung Formiat- (pH 3,60) bzw. Chlorazetatpufferlösung (pH 2,60) benutzt, wurden infolge eines ausdruckslosen Farbüberganges bei unterschiedlichen Konzentrationen des Cu(II)-Ions wenig verlässliche Ergebnisse erzielt.

Die relativ hohe Stabilität des studierten Chelates, der hohe Wert seines molaren Absorptionskoeffizienten wiesen auf die Möglichkeit einer Ausnutzung des Reagens für die spektrophotometrische Bestimmung des Cu(II)-Ions hin.

Anfertigung der Eichkurve

In einen Meßkolben mit einem Volumen von 25 ml wurden 2 ml 10^{-3} M Lösung des Reagens pipettiert, 10,5 ml Äthanol, 2,5 ml 1 M Azetatpufferlösung, 2,5 ml 1 M-NaCl und die notwendige Menge der Lösung der Cu(II)-Ionen. Das entstandene Volumen wurde bis zur Markierung mit redestilliertem Wasser ergänzt. Es wurde die Absorbanz in Küvetten von $l = 1,00$ cm, bei $\lambda = 600$ nm gemessen. Der Absorbanzwert der einzelnen Lösungen blieb im Verlauf von 24 Stunden unverändert. Der lineare Charakter der Abhängigkeit $A = f(c_{\text{Cu}})$ bleibt bis zum Wert $2,5 \mu\text{g cm}^{-3}$ erhalten. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist in einem Konzen-

trationsintervall von $1-2 \mu\text{g Cu cm}^{-3} \pm 1,00\%$. Der Wert des Sandel-Koeffizienten beträgt, bezogen auf $0,001 A$ $0,0040 \mu\text{g Cu cm}^{-2}$. Der aus dem Richtungskoeffizienten der Eichkurve errechnete Wert ε_1 ist $1,5286 \cdot 10^4$.

Von der Tatsache ausgehend, daß die Chelatbildung des studierten Reagens mit Cu(II)-Ionen von einem großen bathochromen Effekt begleitet wird, was einen genügenden Kontrast der Farbänderung zur Folge hat, und daß das entstehende Chelat stabil ist, kann das studierte Reagens als geeignetes organisches Reagens für die spektrophotometrische und titrimetrische Bestimmung des Cu(II)-Ions angesehen werden.

Literatur

1. Ivamoto, T. und Kawamori, K., *Anal. Chim. Acta* 26, 167 (1962).
2. Lucchesi, C. A., Stearns, C. A. und Hirn, C. F., *Chemist. Analyst* 48, 9 (1959).
3. Cheng, K. L. und Bray, R. H., *Anal. Chem.* 27, 782 (1955).
4. Hnilíčková, M. und Sommer, L., *Talanta* 13, 667 (1966).
5. Terajima, K. und Tomijoka, H., *Jap. Analyst* 18, 998 (1969).
6. Czakis-Sulikowska, D. M. und Radwanska-Doczekalska, G., *Chem. Anal. (Warsaw)* 16, 1363 (1971).
7. Betteridge, D., John, D. und Snape, F., *Analyst (London)* 98, 1168 (1973).
8. Frei, R. N. und Mikatukova, V., *Mikrochim. Acta* 2, 290 (1971).
9. Kandrác, J. und Kuchár, E., *Zborník Chémia V.* (Sammelbuch der Chemie V.) Pädagogische Fakultät, Komenský-Universität, Trnava 1974.
10. Kandrác, J., *Acta Fac. Rerum Natur. Univ. Comenianaë (Chimia)*, im Druck.
11. Merck, E., *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*. Merck A.G., Darmstadt 1955.
12. Schwarzenbach, G. A. und Flaschka, H., *Die komplexometrische Titration*. F. Enke, Stuttgart 1965.
13. Eckschlager, E., *Chyby chemických rozborů*. (Fehler in chemischen Analysen.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1971.
14. *Symboly veličin a názvosloví používané v analytické chemii*. (In der analytischen Chemie benutzte Symbole, Größen und Terminologie.) Academia, Prag 1973.

Übersetzt von A. Muchová