

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL. XLII/XLIII, 16

SECTIO AA

1987/1988

Katedra Chemii Leków
Akademia Medyczna Lublin

Stanisław ZARĘBA

Pochodne triazolowe jako odczynniki analityczne. Część I
Właściwości analityczne pirokatechinoazo- i rezorcynoazotriazolu
(TRIAP, TRIAR)

Triazole Derivatives as Analytic Reagents. Part I. Analytic Properties of
Pyrocatechinoazo- and Resorcynoazotriazole (TRIAP, TRIAR)

Wśród metalochromowych wskaźników stosowanych w chemii analitycznej, szeroko reprezentowaną grupę stanowią heterocykliczne barwniki azowe. Związki te - obok kwasowo-zasadowego charakteru związanego z obecnością solotwórczej grupy fenolowej (w pozycji orto lub meta do grupy azowej) lub kwasowej (-COOH, -SO₃H, -AsO₃H₂, -SH) - mają zdolność reagowania z jonami metali.

W ostatnich latach zainteresowanie w analizie szeregu kationów wzbudziły pochodne 1,2,4-triazolu: naftolem [1,2], rezorcyną [3], metylorezorcyną [4], dimetylofenolem [5], tymolem [6], diaminotoluenem [7], oraz pochodne kwasu 1,2,4-triazolo-3-karboksylowego [8]. Opracowano warunki syntezy tych związków i ich właściwości analityczne. Azopochodne triazolu posiadające trzy atomy azotu w pięciocłonowym pierścieniu heterocyklicznym wykazują większą zdolność reagowania z jonami metali [1] niż odpowiednie pochodne pirydyny, tiazolu, tiadiazolu czy innych heterocyklicznych układów.

Poszukując nowych czułych i selektywnych związków azowych do oznaczeń jonów metali z pięciocłonowym pierścieniem heterocyklicznym, przedstawiam metodę otrzymywania, właściwości fizykochemiczne i chelatotwórcze dwóch barwników azowych szeregu 1,2,4-triazolu: z pirokatechiną-3-(3',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,2,4-triazolu (TRIAP), z rezorcyną - 3-(2',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,2,4-triazolu (TRIAR). Syntezę 3-(2',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,2,4-triazolu opisał Jusupow i współpracownicy [3] podając charakterystykę oraz zastosowanie do kolorymetrycznego oznaczania wanadu V³⁺. W stosunku do innych jonów metali 3-(2',4'-

dihydroksyfenyloazo-1')-1,2,4-triazol (skrótowo nazwany TRIAR) potraktowano tu jako nowy odczynnik.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki, roztwory i aparatura

Stosowano odczynniki c.s.d.a. produkcji Merck (BRD) B.D.H (U.K.), POCh (Polska), Veb Labor-Chemii Apolda (D.D.R.). Podstawowe roztwory metanole wodne (1:1) soli metali (roztwory soli żelazawych z dodatkiem 0,05 g kwasu askorbowego na 100 ml roztworu w celu zabezpieczenia jonów Fe (II) przed utlenieniem) o stężeniu $c = 5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} mol/l. Roztwory metanole barwników o stężeniu $c = 1 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, 2×10^{-4} , $2,5 \times 10^{-4}$, 3×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-4} , 6×10^{-4} mol/l otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki związku w dimetyloformamidzie i uzupełnienie metanolem do odpowiedniej objętości. Roztwory buforowe o pH 2,70 - 6,60 (octanowe) według Walpoola i 7,20 - 12,30 (boranowe) według Michaelisa. Potencjometr PHM 22 firmy Radiometr - Denmark; elektrody szklana typ G 202 C i kalomelowa nasycona typ K 100 tej samej firmy. Spektrofotometr, Spektromom 195 D (Węgry); kiuwety 10,0 mm.

Otrzymywanie i charakterystyka barwników

0,841 g 3-amino-1,2,4-triazolu [9] rozpuszczono w 15 ml 25% HCl i oziębiono do temp. 0°C. Do roztworu wkraplano ciągle mieszając 0,8 g NaNO₂ rozpuszczonego w 10 ml wody, utrzymując temp. od 0 do +5°C. Po 30 min. od zakończenia diazowania dodano ok. 3 g mocznika w celu rozłożenia nadmiaru kwasu azotawego. Do tak otrzymanej soli diazoniowej dodawano ciągle mieszając 1,11 g resorcyny lub pirokatechiny rozpuszczonej w 15 ml 10% NaOH. Wytrącił się pomarańczowy (TRIAR) lub pomarańczowo-czerwony (TRIAP) bezpostaciowy osad. Barwniki po odsączeniu przekrystalizowano z bezwodnego etanolu z dodatkiem węgla aktywnego uzyskując 0,8 g TRIAR i 1 g TRIAP (krystalizuje z cząsteczką wody) bezpostaciowych związków. Dane fizykochemiczne TRIAR i TRIAP tj. wyniki analizy elementarnej, widmowej UV-Vis (rotworów metanolewych), IR (w KBr) oraz wartości stałych dysocjacji grup -OH oznaczonych metodą spektrofotometryczną [10] i potencjometryczną [[11] (przy stałej sile jonowej $I = 0,1$) przedstawiono w tablicy 1.

Czystość badanych związków (oprócz analizy elementarnej) potwierdzono metodą chromatografii cienkowarstwowej stosując żel silanizowany 60 H (E. Merck). Płytki szklane pokryto pastą sorpcyjną uzyskano przez zmieszanie 25 g adsorbentu z 50 ml roztworu metanolu z wodą (3:20). Płytki z 0,25 mm warstwą adsorbentu suszono na powietrzu. Chromatogramy rozwijano w poziomych komorach "Sandwicz" stosując jako fazę ruchomą mieszaniny: Faza I - 10 ml buforu fosforanowego o pH 7,70; 10 ml H₂O; 5 ml metanolu; 25 ml acetonitrylu; 1,92 g 10 % sterinolu o stężeniu 10⁻² mola. Wartość R_F w tym układzie dla TRIAR wynosi 0,82, a dla TRIAP 0,87. Faza II - 2 ml 1 x 10⁻¹ (mol/l kwasu octowego; 2 ml buforu fosforanowego pH = 7,70; 1 ml H₂O; 2 ml acetonitrylu; 4 ml metanolu Chromatografię cienkowarstwową przeprowadzono na płytkach zrównoważonych fazą ruchomą wobec markera K₂Cr₂O₇: Wartości R_F określono w stosunku do plamki markera z uwagi na to, że plamki nakraplano za czołem fazy ruchomej wraz z markerem. W tym układzie dla TRIAR R_F wynosi 0,76, a dla TRIAP 0,92. W powyższych układach uzyskano z badanych związków tylko jedną plamkę.

Związki łatwo rozpuszczają się w dimetyloformamidzie, dimetylosulfotlenku, wodorotlenkach i węglanach litowców, słabo rozpuszczają się w metanolu i etanolu, dobrze po ogrzaniu. Słabo rozpuszczają się w acetonie i dioksanie. Bardzo słabo rozpuszczają się w eterze, czterochlorku węgla, chloroformie, benzenie, wodzie i wodnych roztworach kwasów.

Reakcje TRIAR i TRIAP z jonami metali

Zmieszano 2 ml metanolowego barwnika o $c = 2 \times 10^{-4}$ mol/l z 2 ml roztworu buforowego (pH 2,70 - 12,30) i 2 cm³ roztworu soli metalu o tym samym stężeniu co roztwór barwnika. Barwę utworzonego kompleksu porównywano z barwą roztworów, w których roztwór soli metalu zastąpiono wodą.

W ten sposób przebadano reakcję z jonami: Ag⁺, Tl⁺, Hg⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Sn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, As³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, In³⁺, Ce³⁺, La³⁺. Wyniki reakcji chelatowania przedstawiono w Tabeli 2.

Wyraźną zmianę zabarwienia roztworu (tworzenie kompleksu) w stosunku do barwy roztworu wzorcowego obserwowano dla jonów: Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺ (z TRIAR i TRIAP) Cd²⁺, Hg⁺, Hg²⁺, Al³⁺ (TRIAP). Zakwaszenie (pH < 2,0) lub zalkalizowanie (pH > 12,0) mieszaniny poreakcyjnej powoduje rozkład kompleksu do żółtego barwnika (środowisko kwasowe) lub żółtopomarańczowego anionu (środowisko zasadowe). Dodatek EDTA, CN⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, 8-hydroksychinoliny, powoduje rozpad kompleksów, również szczawiany, winiany, cytryniany, glicyna rozkładają kompleksy z Pb²⁺, Bi³⁺, Al³⁺ (TRIAP). Barwne chelaty nie ekstrahują się rozpuszczalnikami organicznymi.

Tab. 2. Barwa produktów reakcji TRIAR i TRIAP z jonami metali

Jon metalu	pH reakcji	Barwa kompleksu	Barwa odczynnika przy pH				
Co ²⁺	2,70 - 4,60	żółtopomarańczowa	TRIAR				
	4,78 - 5,60	pomarańczowa					
	6,45 - 12,30	czerwona					
Cu ²⁺	2,74 - 12,30	czerwona		2.74-8.66 żółta			
	Fe ²⁺	7,85 - 9,23			ciemnopomarańczowa		
Fe ³⁺	9,67 - 12,30	czerwona			9.67-12.30 żółtopomarańczowa		
	5,60 - 6,60	żółtopomarańczowa					
Ni ²⁺	7,63 - 12,30	pomarańczowa				TRIAP	
	2,74 - 3,60	żółtopomarańczowa					
	3,84 - 6,45	pomarańczowa					
Pb ²⁺	7,63 - 12,30	żółtopomarańczowa					2.74-10.13 jasnożółta
	4,80 - 6,20	jasnopomarańczowa					
	6,45 - 12,30	pomarańczowa					
Bi ³⁺	2,74 - 8,20	żółtopomarańczowa	11.10-11.60 żółta				
	8,66 - 11,20	pomarańczowa					
	11,48 - 12,30	jasnopomarańczowa					
Co ²⁺	6,57 - 12,30	brunatnofioletowa		12.00 - 12.30 żółtopomarańczowa			
Cd ²⁺	6,57 - 7,16	pomarańczowoczerwona					
	8,19 - 12,30	czerwonobrunatna					
Cu ²⁺	3,84 - 5,20	fioletowobrunatna			TRIAP		
	5,60 - 12,30	brunatna					
Fe ²⁺	5,60 - 12,30	brunatna				2.74-10.13 jasnożółta	
Fe ³⁺	5,60 - 12,30	brunatna					
Ni ²⁺	6,57 - 12,30	fioletowobrunatna					11.10-11.60 żółta
Pb ²⁺	6,57 - 12,30	żółtopomarańczowa					
Bi ³⁺	6,57 - 12,30	żółtopomarańczowa					
Hg ²⁺	3,84 - 4,60	brunatna	12.00 - 12.30 żółtopomarańczowa				
	4,78 - 6,57	czerwonobrunatna					
	7,16 - 12,30	żółtobrunatna					
Hg ⁺	3,84 - 9,23	czerwonobrunatna		TRIAP			
	10,13 - 12,30	brunatna					
Al ³⁺	5,60 - 7,16	żółtopomarańczowa			2.74-10.13 jasnożółta		

Skład i stałe trwałości kompleksów

Do wyznaczenia stosunku w jakim jony: Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺ reagują z TIDAR i TIDAP, a Cd²⁺ i Al³⁺ z TIDAP (przy stałej sile jonyowej I = 0,1 KNO₃) zastosowano metodę spektrofotometryczną (zakres widzialny). W oznaczeniach składu kompleksów według metody smian ciągłych Joba [12] w każdej próbie o objętości końcowej 20 ml suma natężeń (L + M) wynosiła dla kompleksów z TRIAR 5 x 10⁻⁵ mol/l; dla kompleksów TRIAP z Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ i Al³⁺ c_{L+M} = 1 · 10⁻⁴ mol/l, a z Cu²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ 2 x 10⁻⁴ mol/l. Otrzymane wyniki potwierdzono miareczkowaniem spektrofotometrycznym Yoe'go i Jones'a [13] stałe stężenie ligandów: 2,4 x 10⁻⁵ mol/l dla TRIAR z Cu²⁺ lub 3,2 x 10⁻⁵ mol/l dla TRIAR z Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺; 4,8 x 10⁻⁵ mol/l dla TRIAP z Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ lub 6,4 x 10⁻⁵ mol/l dla TRIAP z Fe²⁺,

Tab. 3. Analityczna charakterystyka kompleksów TRIAR i TRIAP

Kompleks	pH	$\lambda_{maks.}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda maks.}$	$\lambda_{anal.}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda anal.}$	ϵ_L przy $\lambda_{anal.}$ kompleksu	lg K
(TRIAR) ₂ Fe III	9,22	460 520	21750 19250	520	19250	750	11,78
(TRIAR) ₂ Fe II	9,22	460 520	22500 26000	520	26000	750	11,46
(TRIAR) ₂ Co	9,22	470	25100	500	19500	3250	11,40
(TRIAR) ₂ Ni	9,22	470	31250	470	31250	14000	10,92
(TRIAR) ₂ Bi	9,22	470	23750	500	20250	3250	10,64
(TRIAR) ₂ Pb	9,22	480	28250	500	26250	3250	10,15
(TRIAR) Cu	9,22	480	24000	500	25750	3250	5,27
(TRIAP) ₂ Fe III	6,20	450	15750	450	15750	5600	9,19
(TRIAP) ₂ Fe II	6,20	450	16250	450	16250	5600	8,68
(TRIAP) ₂ Al	6,45	460	18625	460	18625	7450	8,44
(TRIAP) ₂ Bi	8,30	430	13800	500	8750	925	6,99
(TRIAP) Co	11,35	520	14625	520	14625	440	6,01
(TRIAP) Ni	11,35	520	15500	520	15500	440	5,95
(TRIAP) Cu	11,35	470	11300	500	11250	1550	5,57
(TRIAP) Cd	11,35	500	13750	500	13750	1550	4,79
(TRIAP) Pb	7,20	430	13975	490	8800	1800	3,20

Fe³⁺, Bi³⁺, Al³⁺ i zmienne stężenie jonów metali ($c_M = 1 \times 10^{-6}$ do 1×10^{-4} mol/l). Zgodne według obu metod (zmian ciągłych Joba i stosunków molowych Yoe'go i Jones'a) wyniki wykazały, że stosunki molowe wynoszą 1:1 dla TRIAR i TRIAP: Cu²⁺ i TRIAP: Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺; 2:1 dla TRIAR i TRIAP: Fe²⁺, Fe³⁺ i Bi³⁺; dla TRIAR: Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺; dla TRIAP: Al³⁺.

W oznaczeniach stałych dysocjacji według nieekwimolowej metody Joba [12] z zastosowaniem dla obliczeń wzoru przystosowanego do układów jednorodzeniowych [14], stężenia roztworów soli metali były stałe we wszystkich seriach i wynosiły $c_M = 5 \times 10^{-5}$ mol/l, a stężenia ligandów zmieniały się od 1×10^{-4} - 3×10^{-4} mol/l.

Optymalne pH tworzenia się kompleksów, długość fali ($\lambda_{maks.}$), molowy współczynnik absorpcji ($\epsilon_{\lambda maks.}$), analityczna długość fali ($\lambda_{anal.}$) i współczynnik absorpcji dla tej długości fali ($\epsilon_{\lambda anal.}$), współczynnik absorpcji ligandu przy analitycznej długości fali ($\lambda_{anal.}$) kompleksu oraz wyniki oznaczeń stałych trwałości kompleksów wyrażone jako ich lg K zestawiono w Tabelicy 3.

Przygotowanie krzywych wzorcowych do oznaczeń jonów Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Bi³⁺ i Pb²⁺ przy użyciu TRIAR i Fe³⁺, Fe²⁺, Bi³⁺, Al³⁺ i Co²⁺ przy użyciu TRIAP

Dla kolebek miarowych poj. 50 cm³ przeniesiono po 24 ml zbuforowanego roztworu (pH wg tabeli 3) TRIAR o $c = 1 \times 10^{-4}$ mol/l lub TRIAP o $c = 2 \times$

10^{-4} mol/l i dodano od 0,5 do 13 ml roztworu soli metali Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} (stabilizowany kwasem askorbowym), Pb^{2+} , Ni^{2+} o tym samym stężeniu co roztwór barwnika lub do 16 ml roztworów TRIAP dodawano od 0,5 do 18 ml roztworu soli Co^{2+} o tym samym stężeniu ($c = 2 \times 10^{-4}$ mol/l) i wszystkie próbki uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 50 ml. Wartości absorbancji oznaczone przy analitycznej długości fali wobec odnośnika (roztwory jak wyżej ale bez soli metalu) wykazują prostoliniowy przebieg w zakresie stężeń podanych w tabelicy 4. W tej tabelicy przedstawiono również (dla 10 pomiarów) wartości współczynnika korelacji (r) i równania regresji ($y = a \cdot x \pm b$).

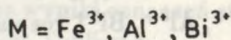
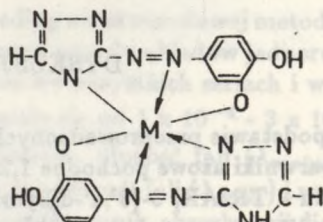
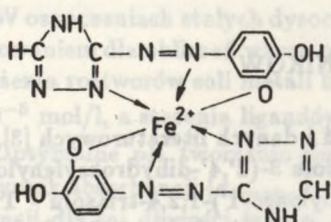
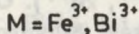
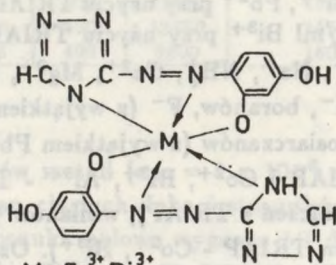
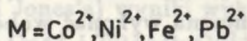
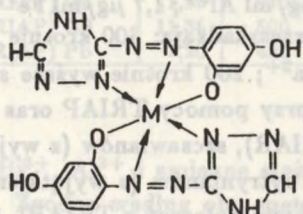
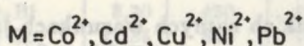
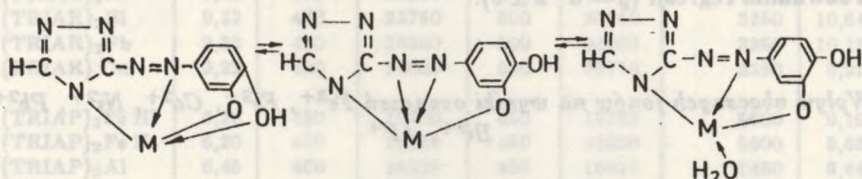
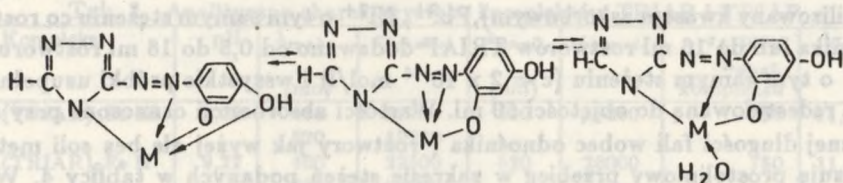
Wpływ ubocznych jonów na wyniki oznaczeń Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+}

W badaniach przeprowadzonych w takich samych warunkach jak przy wyznaczeniu krzywych wzorcowych oznaczeniom (ok. $1 \mu\text{g/ml}$ Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; $3,0 \mu\text{g/ml}$ Bi^{3+} , Pb^{2+} przy użyciu TRIAR lub $1 \mu\text{g/ml}$ Al^{3+} ; $1,7 \mu\text{g/ml}$ Fe^{2+} , Fe^{3+} oraz $8,0 \mu\text{g/ml}$ Bi^{3+} przy użyciu TRIAP) nie przeszkadzają: 300 krotnie wyższe stężenia K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; 200 krotnie wyższe stężenie Cl^- , Br^- , I^- , boranów, F^- (z wyjątkiem Al^{3+} przy pomocy TRIAP oraz Bi^{3+} - TRIAR); tiosiarczanów (z wyjątkiem Pb^{2+} - TRIAR), szczawianów (z wyjątkiem Pb^{2+} - TRIAR i Co^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} - TRIAP), cytrynianów (z wyjątkiem Pb - TRIAR i połączeń z TRIAP), winianów (z wyjątkiem połączeń z TRIAP), glicyny (z wyjątkiem TRIAP - Co^{2+} , Bi^{3+}). Oznaczeń nie można wykonać wobec CN^- , EDTA, żelazo i żelazicyjanów, 8-hydroksychinoliny, siarczków.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań i danych literaturowych [3], stwierdzono, że barwniki azowe pochodne 1,2,4-triazolu 3-(2',4'-dihydroksyfenyloaso-1')-1,2,4-triazolu - TRIAR; 3-(3',4'-dihydroksyfenyloaso-1')-1,2,4-triazolu - TRIAP o charakterze difenoli tworzą z jonami metali (Hg^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} rozpuszczalne w wodzie barwne chelaty) zmiana pierwotnego zabarwienia ligandu) nie ekstrahujące się rozpuszczalnikami organicznymi (typu: węglowodorów, ich chlorowcopochodnych, eterów, estrów lub wyższych alkoholi). Utworzone kompleksy z TRIAR i Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} mają skład L:M 2:1, a TRIAR z Cu^{2+} 1:1; TRIAP z Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} 2:1, a TRIAP z Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 1:1. Ich strukturę można przedstawić jak na schemacie.

Trwałość badanych kompleksów TRIAR ze względu na jon centralny można uszeregować następująco:



Tab. 4. Ocena statystyczna kolorymetrycznej metody oznaczania jonów metali

Barwnik	Oznaczany jon metalu	zakresy stężeń ($\mu\text{g/ml}$)	współczynnik korelacji (r)	Równanie regresji ($y = a \cdot x \pm b$)
TRIAR	Fe^{3+}	0,05 - 1,50	0,99390	$0,03924 \cdot x + 0,00266$
	Fe^{2+}	0,05 - 1,50	0,99790	$0,03260 \cdot x + 0,02137$
	Co^{2+}	0,05 - 1,50	0,99874	$0,05374 \cdot x - 0,00725$
	Ni^{2+}	0,05 - 1,50	0,99914	$0,05345 \cdot x + 0,01431$
	Bi^{3+}	0,05 - 4,80	0,99848	$0,04777 \cdot x + 0,01308$
	Pb^{2+}	0,05 - 5,25	0,99718	$0,04723 \cdot x + 0,00256$
TRIAP	Fe^{3+}	0,05 - 2,68	0,99964	$0,12774 \cdot x - 0,00806$
	Fe^{2+}	0,05 - 2,68	0,99926	$0,16474 \cdot x + 0,00777$
	Al^{3+}	0,05 - 1,30	0,99988	$0,21734 \cdot x - 0,00818$
	Bi^{3+}	0,05 - 10,03	0,99884	$0,06911 \cdot x - 0,00284$
	Co^{2+}	0,05 - 4,01	0,99930	$0,05443 \cdot x - 0,00062$
	Ni^{2+}	0,05 - 3,52	0,99877	$0,07175 \cdot x + 0,01013$

$\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$

a s TRIAP:

$\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$

Biorąc pod uwagę wartość $\varepsilon_{\lambda\text{maks}}$, czułość reakcji barwnej badanych jonów s TRIAR można przedstawić w kolejności:

$\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$

a s TRIAR:

$\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$

TRIAR tworzy trwalsze kompleksy i jest bardziej czułym odczynnikiem niż TRIAP.

Barwniki pochodne triazolu-1,2,4 (TRIAR, TRIAP) są mało selektywnymi odczynnikami, lecz ze względu na dość duże wartości stałych trwałości kompleksów (wyrażone $\lg K$), a także współczynnik korelacji (wartość $r \approx 1$) mogą być stosowane do oznaczeń kolorymetrycznych wymienionych jonów metali w dość dużym zakresie stężeń (tabela 4).

L I T E R A T U R A

- [1] Cacho J., Nerin C.: *Anal. Chim. Acta* 131, 271 (1981)
- [2] Cacho J., Nerin C.: *Anal. Chim. Acta* 131, 277 (1981)
- [3] Jusupow M.In., Dustmanowa A.D. i in.: *Deposit. Doc.* 1981 VINITI 706-81 wg.: *Chem. Abstr.* 97, 16265 d (1981)
- [4] Moutelongo F.G., Arias J.J. i in.: *Microchim. Acta* 349 (1983)
- [5] Cacho J., Nerin C., Gonzales M.P.: *An. Quim. Ser. B* 73, 406 (1983) wg. *Chem. Abstr.* 102, 16680 g (1985)
- [6] Cacho J., Balarra M.A., Nerin C.: *Afinidadol* 40, 75 (1983); wg. *Chem. Abstr.* 99, 47116 b (1983)
- [7] Arias J.J., Jimenes F. i in.: *An. Quim. Ser. B* 79, 248 (1983); wg.: *Chem. Abstr.* 102, 38973 g (1983)
- [8] Israilow M.A., Jusupow M.In., Pachadekanow D.N.: *Izv. Akad. Nauk Tadšk., SSSR otd. Fiz.-mat., Geod-Chim.* 1, 43 (1981) wg. *Chem. Abstr.* 97, 16265 d (1981)

- [9] Thiele J., Manchot W.: *Ann.* 303, 33 (1898)
- [10] Albert A., Serieant E.P.: *Ionization Constants of Acid and Bases*. John Wiley and Sons Inc. New York 1962
- [11] Back E., Steenberg B.: *Acta Chim. Scand.* 4, 810 (1950)
- [12] Job P.: *Ann. Chim. Phys.* 9, 113 (1928); *Compt. rend.* 196, 181 (1933); 198, 827 (1934)
- [13] Yoe I.H., Jones A.L.: *Ind. Eng. Chem. Anal. ed* 16, 111 (1944)
- [14] Sommer L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 22, 414 (1957)

SUMMARY

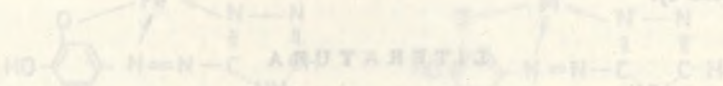
New complex-forming azodyes derivatives of 1,2,4-triazole: 3-(3',4'-dihydroxyphenylazo-1')-1,2,4-triazole (TRIAP) and 3-(2',4'-dihydroxyphenylazo-1')-1,2,4-triazole (TRIAR) have been obtained. The maxima of methanol solutions absorbance occur at $\lambda = 255$ and 375 nm, the molar absorbance coefficients $\epsilon_{\lambda_{max}}$ are 8530 and 16000 respectively (TRIAP); $\lambda = 400$ nm, $\epsilon_{\lambda_{max}} = 16400$ (TRIAR). Both compounds form coloured chelates soluble in water which can not be extracted with organic solvents:

TRIAP with Hg^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} ;
 TRIAR with Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} .

Molar ratio between TRIAP and Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} or TRIAR and Cu^{2+} is 1:1, whereas between TRIAP and Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} or TRIAR and Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} is 2:1. TRIAR forms more stable complexes and is more sensitive than TRIAP.

Described compounds are not selective but because of high stability constants (expressed as $\lg K$) and correlation coefficients ($r \sim 1$) can be used in colorimetric determination of tested metal ions in relatively large concentration range.

Złożone w redakcji 8 I 1990



- [1] Čech J., Hrbáček O., Štěrba J.: *Chem. Abstr.* 54, 117 (1961)
- [2] Čech J., Hrbáček O., Štěrba J.: *Chem. Abstr.* 54, 117 (1961)
- [3] Jurek M.A., Białas M.A., D. J. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1961, 102, 102 (1961)
- [4] Mochizuki Y.G., Aida J.J.: *Inorganic Chemistry* 1961, 102, 102 (1961)
- [5] Čech J., Hrbáček O., Štěrba J.: *Chem. Abstr.* 54, 117 (1961)
- [6] Čech J., Białas M.A., Hrbáček O.: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1961, 102, 102 (1961)
- [7] Aida J.J., Shimizu Y.: *Inorganic Chemistry* 1961, 102, 102 (1961)
- [8] Jurek M.A., Białas M.A., D. J. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1961, 102, 102 (1961)