

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 12

SECTIO AA

1986

Katedra i Zakład Chemii Leków  
Akademia Medyczna w Lublinie

Stanisław ZARĘBA

**Fenoloazooksadiazole jako czynniki chelatujące. Część I.  
2-amino-5-(2'-hydroksynaftylazo-1')-oksadiazol-1,3,4 (AODAN)**

Phenoloazooksadiazols as Chelating Agents.

Part I. 2-amino-5-(2'-hydroxynaphtylazo-1')-1,3,4-oxadiazol (AODAN)

Фенолоазooksадиазоле как хелятирующие средства.

Часть I 2-амино-5-(2'-гидрокси нафтылазо-1')-1,3,4-оксидиазон (AODAN)

W poszukiwaniu nowych, czułych i selektywnych kompleksotwórczych ligandów badano wiele związków azowych z układem heterocyklicznym. Przedmiotem badań były głównie pochodne pirydyny [1-6] i tiazolu [7-12]. Zwrócono również uwagę na pochodne chinoliny [13,14], pirymidyny [15], tetrazolu [16], tiadiazolu [17-19] i triazolu [20,21]. Biorąc pod uwagę analityczne zastosowanie fenoloazotiadiazoli [17-19] tworzących z jonami metali barwne chelaty, w niniejszej pracy przebadano homolog aminotiadiazoloazonaftolu [22] (ATIDAN), który w pięcioczłonowym pierścieniu heterocyklicznym, zamiast siarki posiada atom tlenu: 2-amino-5-(2'-hydroksynaftylazo-1')-osadiazol-1, 3, 4 o proponowanej nazwie skrótovej AODAN.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Odczynniki, roztwory i aparatura

Odczynniki czysta produkcji: Merck (BRD), BDH (U.K.), POCh (Polska), VEB Labor-Chemie Apolda (DDR)

Podstawowe roztwory barwnika (metanolowe z 1 % DMF) o stężeniu  $c = 3 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> otrzymano przez rozpuszczenie odważki związku w dimetyloformamidzie i uzupełnienie metanolem do odpowiedniej objętości.

Roztwory buforowe o pH 2,70-6,60 (bufor octanowy wg Walpoole'a) i pH = 7,15-12,24 (bufor boranowy wg Michaelisa).

Potencjometr PHM 22 firmy Radiometer - Denmark; elektrody szklana typ G 200 i kalomelowa nasycona typ K 100 tej samej firmy  
Spektrofotometr, Spektromom 195 (Węgry), kiuwety 10 mm.

## Otrzymywanie i charakterystyka AODAN

5 g hydrazotiodikarbamidu [23] rozpuszczono w 400 cm<sup>3</sup> 50 % etanolu, dodano 10 g tlenku rtęciowego i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej przez 8 h. Wydzielony osad siarczku rtęciowego odsączono i odmyto 200 cm<sup>3</sup> 50 % gorącego etanolu. Roztwór etanolowo-wodny zagęszczono pod próżnią, a wydzielony osad przekryształizowano z 50 % etanolu uzyskując 1,5 g czerwono-brunatnego krystalicznego (płytki) 2,5-diaminooksadiazolu-1, 3, 4 (40,22 % wydajności teoretycznej) o temp. topn. 224-5°C.

Dla wzoru C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O (m.c.z. 100,082)

Obliczono % : C = 24,002; H = 4,029; N = 55,982

Oznaczono % : C = 24,170; H = 4,260; N = 56,110

1 g 2,5-diaminooksadiazolu-1,3,4 rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dwuzawano roztworem 0,8 g NaNO<sub>2</sub> w 15 cm<sup>3</sup> wody utrzymując temp. od 0 do +5°C. Bezbarwny roztwór soli diazoniowej mieszano jeszcze przez 30 min., a następnie dodano 3 g mocznika w celu rozłożenia nadmiaru kwasu azotawego. Do roztworu wkrapiano 1,44 g β-naftolu rozpuszczonego w 15 cm<sup>3</sup> 10 % wodorotlenku sodowego. Wytrącony pomarańczowy osad odsączono i po wysuszeniu przekryształizowano z 95 % etanolu uzyskując 0,3 g (11,76 % wydajności teore-

tycznej) krystalicznego (igły) związku: 2-amino-5-(2'-hydroksynafty-lazo-1')-okszadiazolu-1,3,4 - AODAN (m.c.z. 255,239) o temp. topn. 361-2°C.

Dla wzoru  $C_{12}H_9N_5O_2$

Obliczono % : C = 56,470; H = 3,554; N = 27,439

Oznaczono % : C = 56,510; H = 3,360; N = 27,650

Związek łatwo rozpuszcza się w dimetyloformamidzie, aminach organicznych, roztworach amoniaku, wodorotlenków i węglanów potasowców, dość łatwo rozpuszcza się w alkoholu n-amylowym, etylowym, metylowym, acetonie. Trudno rozpuszcza się w chloroformie, czterochlorku węgla, bardzo trudno w wodzie i wodnych roztworach kwasów. pH nasyconego roztworu wodnego wynosi 6,75. Maksimum absorpcji roztworu metanolowego znajduje się przy  $\lambda = 468$  nm, a molowy współczynnik absorpcji  $\epsilon = 15750$ .

Zależność krzywych absorpcji roztworów  $c = 4 \times 10^{-5}$  mol/dcm<sup>3</sup> od pH (mieszanka: 2 cm<sup>3</sup> roztworu metanolowego związku + 2 cm<sup>3</sup> metanolu + bufor do 10 cm<sup>3</sup>) przedstawiono na Ryc. 1.

Z wykresu wynika, że w zakresie pH 2,70-12,24 istnieją dwie różne absorbujące formy barwnika:

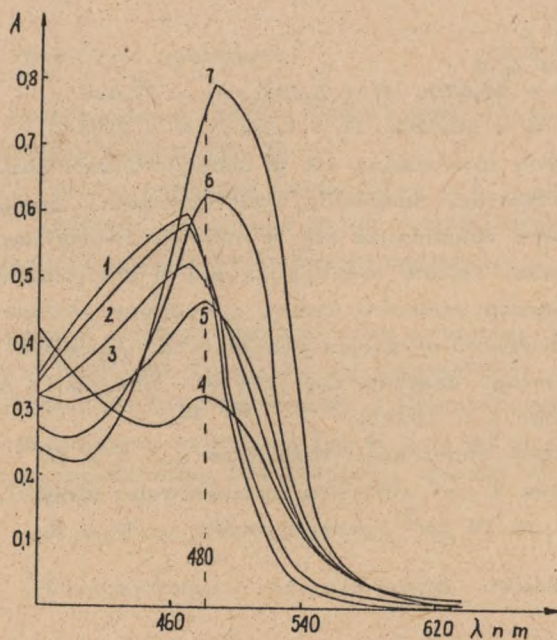
przy pH 2,70-7,10 forma cząsteczkowa LH  $\lambda = 470$  nm

przy pH 8,19-12,24 forma anionowa L<sup>-</sup>  $\lambda = 480$  nm

Stała dysocjacji oznaczona (przy stałej sile jonowej  $\mu = 0,1$  KNO<sub>3</sub>) metodą spektrofotometryczną<sup>24</sup>:  $pK_1 = 9,94 \pm 0,20$  przy  $\lambda = 480$  nm oraz miareczkowania potencjometrycznego<sup>25</sup>  $pK_1 = 9,30 \pm 0,15$ .

#### Reakcje jakościowe AODAN z jonami metali

Barwę kompleksu utworzonego po zmieszaniu 1 cm<sup>3</sup> roztworu metanolowego barwnika ( $c = 2 \times 10^{-4}$  mol/dcm<sup>3</sup>) z 1 cm<sup>3</sup> roztworu soli metalu o tym samym stężeniu i 2 cm<sup>3</sup> buforu (pH = 2,70 - 12,24) porównywano z barwą mieszaniny o takim samym składzie, w której roztwór soli metalu zastąpiono wodą. Wśród przebadanych jonów szybką i wyraźną zmianę zabarwienia roztworu w stosunku do mieszaniny (1 cm<sup>3</sup> barwnika o  $c = 2 \times 10^{-4}$  mol/dcm<sup>3</sup> + 1 cm<sup>3</sup> wody + + 2 cm<sup>3</sup> buforu) "wzorcowej" obserwowano dla jonów: Hg<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>,



Ryc. 1. Krzywe absorbancji AODAN w zależności od długości fali i pH roztworu

Stężenie AODAN  $c = 4 \times 10^{-5}$  mol/dcm<sup>3</sup>

1 - pH = 2,7 - 420; 2 - pH = 5,20; 3 - pH = 7,10;

4 - pH = 0,19; 5 - pH = 9,08; 6 - pH = 10,13;

7 - pH = 11,11-12,20

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .  
Pozostałe kationy  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  
 $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  dawały słabe zabarwienie lub w ogóle nie uzyskano  
zmiany barwy z badanym związkami. Wyniki przedstawiono w tabelicy 1.

Silne zakwaszenie ( $\text{pH} < 2$ ) roztworów kompleksów, dodatek EDTA, jonów  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  powoduje rozkład badanych kompleksów. Z wybranymi do badań kompleksami AODAN z  $\text{Co}^{2+}$ ,

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , przeprowadzono próby ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi; stwierdzono, że tylko alkohol n-amyłowy ekstrahuje całkowicie te kompleksy.

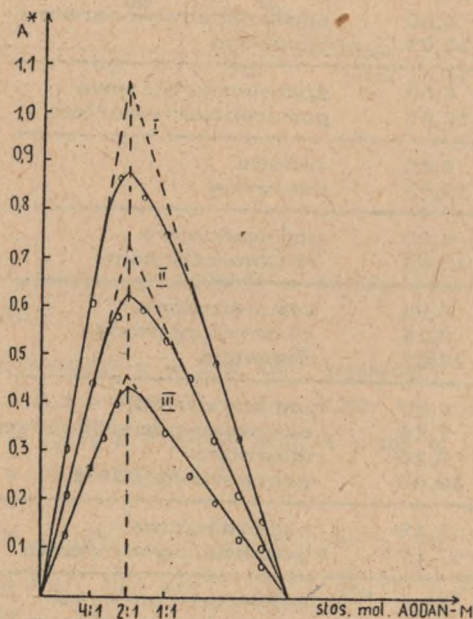
Tab. 1. Barwa produktów reakcji AODAN z jonami metali

Jon metalu	pH reakcji	Barwa kompleksu	Barwa AODAN przy pH
$\text{Hg}^{+}$	2,70 - 4,80	żółto-pomarańczowa	2,70 - 6,18 żółta
	5,94 - 7,16	pomarańczowo-różowa	
	8,19 - 12,03	czerwona	
$\text{Hg}^{2+}$	5,94 - 6,43	pomarańczowa	
	7,16 - 12,03	różowo-czerwona	
$\text{Cd}^{2+}$	5,94 - 7,16	pomarańczowa	
	8,19 - 12,04	pomarańczowo-różowa	
$\text{Zn}^{2+}$	5,94 - 6,60	żółto-pomarańczowa	
	7,16 - 12,03	pomarańczowo-różowa	
$\text{Pb}^{2+}$	5,94 - 6,60	pomarańczowo-czerwona	
	7,16 - 12,03	czerwona	
$\text{Mn}^{2+}$	5,94 - 6,60	żółto-pomarańczowa	
	7,16 - 12,03	pomarańczowo-różowa	
$\text{Co}^{2+}$	4,20 - 5,20	różowa	
	5,94 - 12,03	czerwona	
$\text{Ni}^{2+}$	3,84 - 4,80	pomarańczowa	
	5,94 - 12,03	różowo-czerwona	
$\text{Cu}^{2+}$	2,70 - 5,94	pomarańczowa	
	7,16 - 9,16	różowo-czerwona	
	10,13 - 12,03	czerwona	
$\text{Fe}^{2+}$	4,80 - 5,20	pomarańczowa	7,16 - 12,20 pomarańczowa
	5,94 - 7,16	czerwono-pomarańczowa	
	8,19 - 9,16	czerwona	
	10,13 - 12,03	czerwono-fioletowa	
$\text{Fe}^{3+}$	5,94 - 8,19	pomarańczowa	
	9,16 - 12,03	pomarańczowo-różowa	
$\text{Al}^{3+}$	5,94 - 6,60	żółto-pomarańczowa	
	7,16 - 12,03	pomarańczowo-różowa	
$\text{Bi}^{3+}$	4,80 - 5,20	pomarańczowa	
	5,94 - 6,60	różowo-czerwona	
	7,16 - 12,03	czerwona	

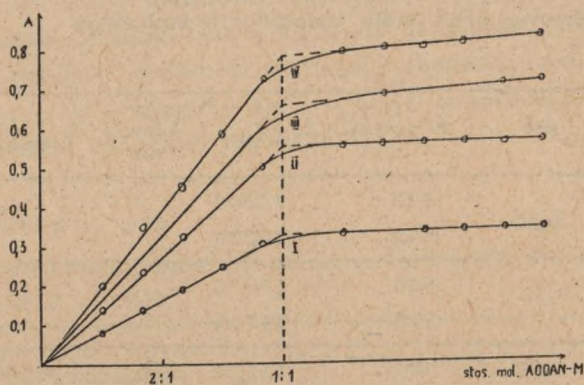
## Skład i stałe trwałości kompleksów

Do wyznaczenia stosunku, w jakim wybrane jony:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Bi}^{3+}$  reagują z AODAN w środowisku (metanolo-wodnym 4:1) słabo kwasowym lub zasadowym przy stałej sile jonowej  $\mu = 0,1$  ( $\text{KNO}_3$ ) jak również do oznaczenia stałych dysocjacji kompleksów, zastosowano metodę spektrofotometryczną.

W oznaczeniach składu wg metody zmian ciągłych Joba 26 w każdej próbie o objętości końcowej  $20 \text{ cm}^3$  suma stężeń reagentów wynosiła  $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dcm}^3$ . Otrzymane wyniki potwierdzono miareczkowaniem spektrofotometrycznym Yoe'go, Jones'a 27 (stałe stężenia ligandu  $c_L = 4,8 \times 10^{-5}$  lub  $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol/dcm}^3$  i zmienne stężenia jonów metali  $c_M = 1 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5} \text{ mol/dcm}^3$ ).



Rys. 2. Krzywe Joba dla stężeń  $L + M c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dcm}^3$  i  $\text{pH} = 9,22$  i układu: I AODAN-Ni = 512 nm; II AODAN-Co = 560 nm; III AODAN-Fe = 540 nm



Ryc. 3. Krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego  $c_L = \text{const} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dcm}^3$   $c_M = 1 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5} \text{ mol/dcm}^3$ ,  $\text{pH} = 9,22$

I	AODAN-Hg	$\lambda = 560 \text{ nm}$
II	AODAN-Cu	$\lambda = 540 \text{ nm}$
III	AODAN-Bi	$\lambda = 540 \text{ nm}$
IV	AODAN-Pb	$\lambda = 530 \text{ nm}$

W oznaczeniach stałych trwałości kompleksów wg nieekwimolowej metody Joba, z zastosowaniem do obliczeń wzoru przystosowanego do układów jednorodzeniowych [28], stężenia roztworów soli metali były stałe we wszystkich seriach i wynosiły  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/dcm}^3$  dla  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dcm}^3$  dla pozostałych badanych kationów. Stężenia ligandu wynosiły - odpowiednio -  $6 \times 10^{-5}$  -  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol/dcm}^3$  i  $1 \times 10^{-4}$  -  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/dcm}^3$ .

Krzywe Joba i miareczkowania spektrofotometrycznego wykazały jednoznacznie, że stosunki molowe L/M wynoszą 1:1 dla AODAN /  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  i 2:1 dla AODAN /  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

Optymalne pH tworzenia się kompleksów, długość fali przy której występuje największa absorbancja kompleksu ( $\lambda_{\text{maks.}}$ ), molowy współczynnik absorbancji ( $\epsilon_{\lambda_{\text{maks.}}}$ ), analityczna długość fali ( $\lambda_{\text{anal.}}$ ), molowy współczynnik absorbancji ( $\epsilon_{\lambda_{\text{anal.}}}$ ) oraz wyniki oznaczeń stałych trwałości kompleksów ( $\lg K$ ) zestawiono w tabelicy 2.

Tab.2. Dane widmowe oraz stałe trwałości kompleksów

Kompleks	pH	$\lambda_{\text{maks.}}$ nm	$\epsilon_{\lambda_{\text{maks.}}}$	$\lambda_{\text{anal.}}$ nm	$\epsilon_{\lambda_{\text{anal.}}}$	$\lg K$																																									
/AODAN/ <sub>2</sub> Ni	9,22	488	19000	512	19375	12,410																																									
		512	19375				/AODAN/ <sub>2</sub> Co	9,22	460	11075	560	11125	12,371	540	11750	/AODAN/ <sub>2</sub> FeII	9,22	500	11625	540	9250	11,433	/AODAN/Cu	9,22	520	11200	540	7625	6,021	/AODAN/Bi	6,23	510	11000	540	8075	5,923	/AODAN/Pb	9,22	390	6800	530	16125	5,885	520	16825	/AODAN/HgII	9,22
/AODAN/ <sub>2</sub> Co	9,22	460	11075	560	11125	12,371																																									
		540	11750				/AODAN/ <sub>2</sub> FeII	9,22	500	11625	540	9250	11,433	/AODAN/Cu	9,22	520	11200	540	7625	6,021	/AODAN/Bi	6,23	510	11000	540	8075	5,923	/AODAN/Pb	9,22	390	6800	530	16125	5,885	520	16825	/AODAN/HgII	9,22	510	11375	560	5625	4,091				
/AODAN/ <sub>2</sub> FeII	9,22	500	11625	540	9250	11,433																																									
/AODAN/Cu	9,22	520	11200	540	7625	6,021																																									
/AODAN/Bi	6,23	510	11000	540	8075	5,923																																									
/AODAN/Pb	9,22	390	6800	530	16125	5,885																																									
		520	16825				/AODAN/HgII	9,22	510	11375	560	5625	4,091																																		
/AODAN/HgII	9,22	510	11375	560	5625	4,091																																									

Krzywe wzorcowe do kolorymetrycznego oznaczania jonów  
 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$

Do 25 cm<sup>3</sup> zbuforowanego roztworu ligandu (pH wg tab. 2) o stężeniu  $c = 2 \times 10^{-4}$  mol/dcm<sup>3</sup> dodawano 0,5 - 13 cm<sup>3</sup> roztworu oznaczanego jonu o tym samym stężeniu (w przypadku  $\text{Fe}^{2+}$  roztwór stabilizowano kwasem askorbowym) i uzupełniano do 50 cm<sup>3</sup> wodą redestylowaną. Pomiar wykonano po upływie 10 min. wobec odnośnika (25 cm<sup>3</sup> zbuforowanego roztworu AODAN o  $c = 2 \times 10^{-4}$  mol/dcm<sup>3</sup> uzupełnionego do objętości 50 cm<sup>3</sup> wodą redestylowaną). Stwierdzono prostoliniowy przebieg krzywych wzorcowych w zakresie stężeń od 0,06 - 130  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  dla  $\text{Co}^{2+}$  i 0,06 - 1,36  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  dla  $\text{Ni}^{2+}$ , 0,06 - 1,06  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  dla  $\text{Fe}^{2+}$  i od 0,06 - 1,34  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  dla  $\text{Cu}^{2+}$ .



Wpływ obcych jonów na wyniki oznaczeń  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 

Pomiary wykonano w takich samych warunkach jak przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych, stosując stałe objętości roztworów soli metali o stężeniach:  $0,94 \mu\text{g}/\text{cm}^3 \text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^3 \text{Fe}^{2+}$  i  $1,14 \mu\text{g}/\text{cm}^3 \text{Cu}^{2+}$ . Aby eliminować wytrącanie wodorotlenków w zasadowym środowisku reakcji ( $\text{pH} = 9,22$ ) do roztworów dodawano po  $10 \text{ cm}^3$   $0,05 \text{ mol}/\text{dcm}^3$  roztworu cytrynianu sodowego lub winianu sodowo-potasowego, a w przypadku  $\text{Fe}^{2+}$  - kwas askorbowy. Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  przedstawiono w tablicy 3.

Tab. 3. Wpływ obcych jonów na oznaczenie Co, Ni, Fe II, Cu

Wprowadzony jon "obcy"	Ilość wprowadzonego jonu "obcego" w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Oznaczone $\mu\text{g}/\text{cm}^3$			
		Co	Ni	Fe II	Cu
1	2	3	4	5	6
	0	0,94	0,94	0,89	1,14
cytrynianowy	200	0,95	0,93	0,23	1,15
winianowy	200	0,96	0,92	0,87	1,16
szczawianowy	200	0,96	0,96	0,88	0,67
EDTA	2	0,32	0	0	0
TEA	200	0,95	0,94	0,57	1,16
askorbowy	500	0,95	0,94	0,89	1,14
$\text{CN}^-$	2	0,74	0	0,57	0,29
$\text{SCN}^-$	500	0,95	0,96	0,88	1,14
$\text{Fe}(\text{CN})_3^{3-}$	2	0,95	0,78	0,87	0,93
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2	0,95	0,56	0,32	1,15
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	200	0,96	0,59	0,90	0,21
$\text{F}^-$	500	0,96	0,93	0,87	1,16
$\text{HPO}_4^{2-}$	200	0,96	0,85	0,50	1,16
$\text{S}^{2-}$	500	0,96	0,94	0,87	1,16
$\text{Co}^{2+}$	2	-	1,50	1,58	2,00
$\text{Ni}^{2+}$	2	1,40	-	1,20	1,95
$\text{Fe}^{2+}$	2	1,30	1,20	-	1,60

1	2	3	4	5	6
Fe <sup>3+</sup>	2	1,60	0,92	0,92	1,17
Cu <sup>2+</sup>	2	1,50	0,78	2,00	—
Cd <sup>2+</sup>	2	1,00	1,23	0,30	1,17
Zn <sup>2+</sup>	2	0,97	1,32	1,14	1,70
Pb <sup>2+</sup>	2	0,95	1,35	1,58	2,00
Al <sup>3+</sup>	200	0,96	0,95	0,90	1,15
Hg <sup>2+</sup>	2	1,00	0,96	0,90	1,15
Hg <sup>+</sup>	2	1,00	0,96	0,90	1,15
Mn <sup>2+</sup>	2	1,90	2,00	0,10	1,15
Mg <sup>2+</sup>	200	0,95	0,93	0,90	1,15
Ca <sup>2+</sup>	200	0,94	0,94	0,90	1,14
Ba <sup>2+</sup>	200	0,94	0,95	0,89	1,15
Sr <sup>2+</sup>	200	0,94	0,93	0,88	1,15
Tl <sup>+</sup>	100	0,96	0,95	0,88	0,95
Cr <sup>3+</sup>	200	0,93	0,95	0,89	1,16
Bi <sup>3+</sup>	100	0,96	0,96	0,88	1,16
Sb <sup>3+</sup>	100	0,96	0,96	0,89	1,15
As <sup>3+</sup>	100	0,95	0,96	0,90	1,13
Ce <sup>3+</sup>	50	0,96	0,96	0,90	1,16
Ag <sup>+</sup>	2	0,75	0,70	1,50	0,80

### DYSKUSJA WYNIKÓW

W niniejszej pracy opisano metodę otrzymywania nowego barwnika 2-amino-1,3,4-oksadiazolilo-5-azo-1'-naftolu (AODAN). Zbadano jego właściwości fizykochemiczne i chelatotwórcze. Spośród 25 przebadanych kationów, zmianę barwy ligandu w środowisku słabo kwasowym lub zasadowym zaobserwowano z jonami: Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> i Cu<sup>2+</sup>. Stwierdzono, że w środowisku słabo kwasowym (pH ok. 6,23) odczynnik tworzy z Bi<sup>3+</sup>, a w środowisku zasadowym (pH ok. 9,22) z Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> związki kompleksowe rozpuszczalne w wodzie ekstrahujące się alkoholem n-amyłowym. Utworzone kompleksy mają skład L/M 1:1 (gdy M = Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) lub 2 : 1 (w przypadku M = Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>).

Trwałość badanych kompleksów AODAN można uszeregować następująco  $Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Bi^{3+} > Pb^{2+} > Hg^{2+}$  i w porównaniu z odpowiednimi kompleksami homologu siarkowego [ 22 ] (2-amino-1,3,4-tiadiazolilo-5-azo-1'-naftolem - ATIDAN) nowy odczynnik tworzy trwalsze kompleksy, ale jest mniej selektywny. Wstępne próby oznaczenia jonów metali w zakresie stężeń: 0,06 - 136  $\mu g/cm^3$  jonów  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , 0,06 - 1,06  $\mu g/cm^3$  jonów  $Fe^{2+}$ , wykonane również w obecności szeregu anionów i kationów (tab. 3), określają możliwość zastosowania i wybiórczość AODAN w analizie powyższych metali. Stwierdzono, że w oznaczeniach nie przeszkadzają, nawet przy 500-krotnym nadmiarze kwas askorbowy,  $SCN^-$ ,  $Fe^-$ ,  $S^{2-}$ ; 200-krotnym cytryniany, winiany, szczawiany, tiosiarczany, fosforany, TEA,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ; 100-krotnym  $Tl^+$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ; 50-krotnym  $Ce^{3+}$ , przeszkadzają natomiast cyjanki, werseniany,  $Fe(CN)_6^{3-}$  i  $S_2O_3^{2-}$  przy oznaczeniu  $Co^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  i  $HPO_4^{2-}$  w oznaczeniu  $Fe^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ , szczawiany w oznaczeniu  $Cu^{2+}$ , a TEA w oznaczeniu  $Fe^{2+}$ . Oznaczeń  $Co^{2+}$  nie można wykonać wobec:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ; jonów  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  wobec:  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ; jonów  $Cu^{2+}$  wobec:  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ . Uzyskane wyniki uzasadniają tym samym możliwość stosowania opisanego odczynnika w analizie kolorymetrycznej wymienionych metali.

## L I T E R A T U R A

1. Anderson R.G., Nickless G.: *Analyst* 92, 1093 (1967)
2. Cheng K.L., Bray R.H.: *Anal. Chem.* 27, 782 (1955)
3. Follard F.H., Geary W.L.: *Anal. Chim. Acta* 20, 26 (1956)
4. Shibata S., Fieschka H.A., Bancard A.J. (eds): *Chelates in Analytical Chemistry*, vol. 4, Dekker, New York 1972
5. Kiss E.: *Anal. Chim. Acta* 66, 395 (1973)
6. Shibata S., Kamata E., Nakashima R.: *Chim. Acta* 82, 169 (1976)
7. Jansen B.S.: *Acta Chem. Scand.* 14, 927 (1960)
8. Hovind H.R.: *Analyst* 100, 769 (1975)
9. Svoboda V.: *Talanta* 4, 201 (1960)
10. Zagruzina A.N., Iwanow M.W., Busiew A.J.: *Ž. Anal. Chim.* 33, 2395 (1978)

11. Pollard F.H. I In: Proc. Intern. Symp. Birmingham. Univ. (1969)
12. Garcia Montelongo F., Gonzales Diaz V., Tallo Gonzalez C.R.: 104, 1091 (1979)
13. Iwanow W.M., Rudometkina T.F.: *Ž. Anal. Chim.* 33, 2426 (1978)
14. Singh I., Geary B.S., Singh P.: *Ž. Anal. Chem.* 248, 42 (1977)
15. Pollard F.H., Nickless G., Samuelson T.T.: *Talanta* 18, 725 (1966)
16. Suchanek M., Sucha L.: *Collect. Czech. Commun.* 43, 1393 (1978)
17. Pollard F.H., Nickless G., Samuelson T.T.: *Talanta* 14, 123 (1964)
18. Domagalina E., Zareba S.: *Chem. Anal.* 21, 105, 411 (1976)
19. Domagalina E., Zareba S.: *ibid* 23, 759 (1978)
20. Cacho J., Nerin C.: *Anal. Chim. Acta* 131, 271 (1981)
21. Gracia Montelongo F., Arias J.J., Jimenez F., Jimenez A.J.: *Microchim. Acta* 1983 II 349
22. Domagalina E., Zareba S.: *Chem. Anal.* 16, 883 (1971)
23. Freund M., Schander A.: *Chem. Ber.* 29, 2506 (1896)
24. Albert A., Sergeant E.: *Konstanty jonizacji kistot i osnovanji (przeklad ros. z angielskiego)* Izd. "Chimia", Moskwa 1964
25. Back E., Steengerg B.: *Acta Chem. Scand.* 4, 810 (1950)
26. Job P.: *Compt. rend.* 180, 928 (1925); *Ann. Chim.* 9, 113 (1928)
27. Yoe J.H., Jones A.L.: *Ind End. Chem. Anal. Ed.* 13, 111 (1944)
28. Sommer L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 22, 414, 453 (1957)

## S U M M A R Y

A method for obtaining a new complex - forming compound 2-amine -5-2'- hydroxynaphtylazo-1'-1,3,4-oxadiazol (AODAN) has been developed. Its following physiochemical properties have been determined: pH of saturated solution (6,75), the molar absorbance coefficient ( $\epsilon_{\lambda_{max}}$  = 15750), absorbance depending on the wavelength and medium pH. For two forms of this compound - undissociated and dissociated the absorption maxima at 470 nm and 480 nm, respectively, have been determined, as well as ionization constants by the spectrophotometric ( $pK_1 = 9,94 \pm 0,20$ ) and potentiometric ( $pK_1 = 9,30 \pm 0,15$ ) methods.

In experiments with metal ions reaction of complex formation without precipitation (rapid and distinct change of ligand colour) was found with ions of  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , which may be utilized in determinations of  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and

$\text{Ni}^{2+}$  ions also in the presence of a number of "foreign" ions. The composition of the following complexes was determined: L/M 1:1 (when  $M = \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ) or 2:1 (when  $M = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) and the results of determination of the stability of these complexes were discussed in comparison with corresponding complexes of sulphur homologue: 2-amino-5-(2'-hydroxynaphtylazo-1'-1,3,4-thiadiazol (ATIDAN).

### Р Е З Ю М Е

Обработано метод получения нового комплексобразующего соединения 2-амино-5-(2'-гидроксинафтилазо-1'-1,3,4-оксадиазоло / АТІДАН /.

Определено физикохимические особенности pH насыщенного раствора / 6,75/, молекулярный коэффициент абсорбации /  $E_{\lambda \text{ макс}} = 15750$  /, абсорбации в зависимости от длины волны и pH среды. Для двух форм недиссоциированной и диссоциированной среды, определено максимум соединения абсорбции отвечающее 470 nm и 480 nm, а также определено константы диссоциации спектрофотометрическим методом /  $\text{pK}_1 = 9.94 - 0.20$  / и потенциометрическим /  $\text{pK}_1 = 9.30 - 0.15$  /.

В исследованиях с ионами металлов определено безосадочную реакцию комплексирования / быстрое и очень сильное изменение цвета лиганда / с ионами:  $\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  которую можно использовать в определении ионов  $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  а также в присутствии ионов "чужих". Определено состав этих комплексов: 2:1 / когда  $M = \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  или 2:1 / когда  $M = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  /, а результаты определения постоянных устойчивых констант этих комплексов обсуждено сравнивая с соответствующими комплексами серного гомола 2-амино-5-(2'-гидроксинафтилазо-1'-1,3,4-тиадиазола / ATIDAN /.

