

CHEMISCHE INDIKATOREN VIII.*

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DES KOMPLEXES
DES CALCON-*m*-NITROANILIDS MIT CALCIUMJ. DITZ^a, V. SUK^b und J. NEUMANN^c^a Institut für anorganische Chemie, Ústí nad Labem,^b Institut für analytische Chemie, Karlsuniversität, Prag 2,^c Spolana, Neratovice

Eingegangen am 17. April 1970

In der vorhergehenden Arbeit lenkten wir unsere Aufmerksamkeit auf die azidobasischen Eigenschaften des Calcon-*m*-nitroanilids¹ (Calconalid I, Dinatriumsalz der 1-(2-Hydroxy-3-*m*-nitrophenylcarbonyl-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonsäure) und seine Verwendung als Metall-Farbindikator bei der Titration von Calcium mit Chelaton 3 (siehe^{2,3}). In dieser Arbeit sind die Ergebnisse angeführt, die bei der spektrophotometrischen Untersuchung des Komplexes des Calcon-*m*-nitroanilids mit Calcium gewonnen wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

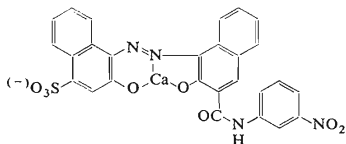
Apparate und Chemikalien

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des Spektrophotometers „Uvispek“ (Hilger and Watts, England) und mit Hilfe des Registrier-Spektrophotometers CF 4 (Optica, Milano) in 1000-cm-Küvetten durchgeführt. Zur pH-Messung diente das mit Glaselektrode G 202 B und Kalomel-Bezugselektrode K 100 versehene pH-Meter PHM 4 c (Radiometer, Dänemark). Die pH-Werte im alkalischen Bereich wurden in einer Lösung nach Messen der Absorbanz mittels Wasserstoffelektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode kontrolliert. Die $6 \cdot 10^{-4}$ M Calcon-*m*-nitroanilidstammllösung wurde auf gleiche Weise wie in der vorhergehenden Arbeit¹ hergestellt. Die $2,46 \cdot 10^{-2}$ M Calciumstammllösung wurde aus CaCO_3 (Isländischer Kalkspat) nach Lösen in geringfügigem Chlorwasserstoffsäureüberschuß bereitet. Die Lösung wurde in einem Quarzmeßkolben aufbewahrt und ihr Wert wurde permanganatometrisch und chelatometrisch kontrolliert. Das demineralisierte Wasser wurde mittels Durchgießens von destilliertem Wasser über den Kationenaustauscher KPS 200 und dem Anionenaustauscher Wofatit 150 hergestellt⁴. Alle übrigen verwendeten Lösungen wurden aus analysenreinen Chemikalien bereitet.

Reaktion des Calcon-*m*-nitroanilids mit Kationen

Wie aus der Untersuchung der azidobasischen Eigenschaften des Calcon-*m*-nitroanilids¹ hervorgeht, sind seine wäßrigen Lösungen im pH-Bereich von 8 bis 13 beständig. Eine Reihe von in diesem pH-Bereich untersuchten Kationen liefert mit Calcon-*m*-nitroanilid markante Farbreaktionen, und zwar geben Mg^{2+} , Mn^{2+} und Zn^{2+} in Gegenwart von Ascorbinsäure im pH-Bereich 8 bis 10 und Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} beim $\text{pH} > 11$ rotgefärbte Lösungen (beim Zn^{2+} mit blauer Fluoreszenz). Bei diesen Reaktionen erfolgte nach Zugabe von Chelaton 3 Änderung der Farbtonung in die ursprüngliche Farbe der Calcon-*m*-nitroanilidlösung, d.h. im pH-Bereich von 8 bis 10 in Blau und beim $\text{pH} >$ in Grünblau.

* VII. Mitteilung: diese Zeitschrift 34, 1600 (1969).



Zusammensetzung des Komplexes von Calcon-*m*-nitroanilid mit Calcium

Vorerst wurde die Abhängigkeit der Absorbanz der Lösung des Komplexes von Calcon-*m*-nitroanilid mit Calcium vom pH-Wert bei der Wellenlänge 665 nm (d.h. λ_{\max}) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 1, Kurve 2 angegeben. Wie aus der angeführten Abbildung hervorgeht, wird in Gegenwart von Calcium der zweite Farbumschlag des Indikators, der in Abwesenheit

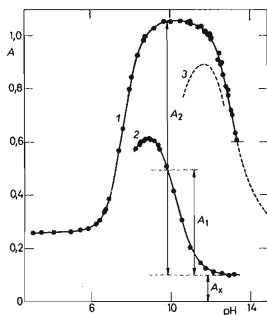


ABB. 1

Abhängigkeit der Absorbanz des Calcon-*m*-nitroanilids und seines Komplexes mit Calcium vom pH-Wert

Kurve 1 Calcon-*m*-nitroanilid, 2 Komplex des Calcon-*m*-nitroanilids mit Calcium, 3 Unterschied der Kurven 1 und 2. $c_L = 6 \cdot 10^{-5} M$, $c_{Ca} = 2,46 \cdot 10^{-3} M$, λ 665 nm. A_1 , A_2 , A_x ... siehe Text.

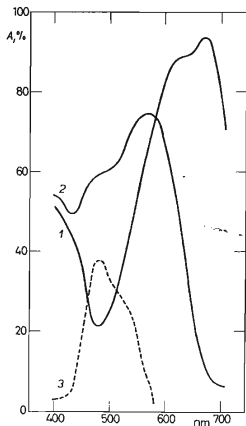


ABB. 2

Abhängigkeit der Lichtabsorption des Calcon-*m*-nitroanilids und seines Komplexes mit Calcium von der Wellenlänge

Kurve 1 Calcon-*m*-nitroanilid, 2 Komplex des Calcon-*m*-nitroanilids mit Calcium, 3 Unterschied der Kurven 1 und 2. $c_L = 6 \cdot 10^{-5} M$, $c_{Ca} = 2,46 \cdot 10^{-3} M$, pH 12,1.

von Calcium erst bei einem über 12 liegenden pH-Wert erfolgt, um ungefähr 2,5 pH-Einheiten nach den niedrigeren Werten hin verschoben. Diese Verschiebung bei der Wellenlänge 665 nm ist so groß, daß der linke Ast der Kurve 2 in den Farbübergang des Indikators umfassenden Bereich übergreift, der dem Gleichgewicht $A_2L^- \rightleftharpoons HL^{2-}$ entspricht. Des weiteren kann aus dieser Kurve geschlossen werden, daß das Calcium einen Komplex mit dem L^{3-} -Ion, nicht aber mit dem H_2L^- - oder HL^{2+} -Ion bildet, da beim $pH < 6$, wo im wesentlichen in der Lösung lediglich das HL^{2-} -Ion existierte, nach Calciumzugabe keine Farbänderung erfolgt. Wie aus der Analogie zum Ausgangsstoff des Calcons vorausgesetzt werden kann, kommt es zu keiner Bildung eines farblich nichtmarkanten Komplexes zwischen dem Calcium und dem HL^{2-} -Ion. Diese Erkenntnis ist für die Berechnung des Wertes der Stabilitätskonstanten, die dem Komplex des Calcon-*m*-nitroanilids mit Calcium entspricht, wichtig. Aus dem Unterschied der Kurve 1 und 2 in Abb. 1 wurde dann, wie in Abb. 2 (Kurve 1 und 2) angeführt wird, der entsprechende pH-Wert (12,1) zur Ermittlung der maximalen Lichtabsorption des Calcon-*m*-nitroanilids und seines Komplexes mit Calcium bestimmt. Die Zeitbeständigkeit des Calcon-*m*-nitroanilids und seines Komplexes mit Calcium wurde bei 482 nm gemessen. Beim Calcon-*m*-nitroanilid erfolgt während vier Stunden praktisch keine Änderung des Absorbanzwertes, während bei seinem Komplex mit Calcium der Absorbanzwert allmählich sinkt. Des weiteren wurde bei der Wellenlänge von 482 nm die Abhängigkeit der Absorbanz des Calcon-*m*-nitroanilid-Calciumkomplexes vom pH-Wert gemessen, wobei festgestellt wurde, daß der Absorbanzwert der gefärbten Lösung nur im pH-Bereich von 11,7 bis 12,5 konstant ist.

Nach Feststellung der optimalen pH-Werte und der maximalen Lichtabsorption des Komplexes von Calcon-*m*-nitroanilid mit Calcium wurde seine Zusammensetzung mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen in der isomolaren Serie untersucht^{5,6}. Die bei den Wellenlängen 482 nm und 500 nm gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 3 angeführt. Wie aus den Maxima der Jobschen Kurven hervorgeht, beträgt das Molverhältnis des Calcon-*m*-nitroanilids zum Calcium 1 : 1. Aus der Analogie zu den übrigen *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen mit dem gleichen Grundskellet kann geschlossen werden, daß der Komplex wahrscheinlich folgende Strukturformel aufweist: Dieser mononukleare Calcon-*m*-nitroanilid-Calciumkomplex entsteht unserer Vorstellung nach auf die Weise, daß sich durch den Eintritt eines Calciumatoms in das Molekül des *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffs ein Chelatsechs- und ein Chelatfünfring durch Verbindung der entsprechenden Atome schließen.

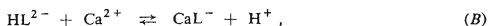
Spektrophotometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Die Bestimmung des Wertes der Stabilitätskonstanten (β_1) des Calcon-*m*-nitroanilid-Calciumkomplexes wurde mittels zweier Verfahren gelöst, die in Fällen entsprechen, wo es sich um einen Komplex mit dem Verhältnis des Liganden zum Metall 1 : 1 handelt.

*Bestimmung von β_1 aus den Kurven der Abhängigkeit der Absorbanz von Calcon-*m*-nitroanilid und seinem Komplex mit Calcium vom pH-Wert*⁷⁻⁹ (Abb. 1). Bei dieser Methode wird die spektrophotometrische Messung der Reagens- sowie der Komplexlösungen bei der Wellenlänge durchgeführt, bei der eine der Komponenten eine maximale Lichtabsorption aufweist. In unserem Fall wurde die maximale Wellenlänge des Indikators als solchen, d.h. bei 665 nm, gewählt. Weiter geht man bei Verwendung des angeführten Verfahrens von folgenden Gleichungen und Beziehungen aus:



$$K_3 = [H^+] \cdot [L^{3-}] / [HL^{2-}], \quad (I)$$



$$K' = [\text{CaL}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HL}^{2-}], \quad (2)$$



$$\beta_1 = [\text{CaL}^-] / [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{L}^{3-}], \quad (3)$$

wo $K_3 = 9,08 \cdot 10^{-14}$ (siehe¹). Nach Einsetzen in die Gleichung (3) für die Ausdrücke (L^{3-}) und $[\text{CaL}^-]/[\text{Ca}^{2+}]$ aus der Gleichung (1) und (2) gelangt man zu dem endgültigen Ausdruck

$$\beta_1 = K'/K_3. \quad (4)$$

Zur Berechnung des Wertes der Stabilitätskonstanten β_1 aus der Gleichung (4) muß lediglich die Gleichgewichtskonstante K' bestimmt werden. Für den negativen Logarithmus der angeführten Gleichgewichtskonstanten $\text{p}K'$ gilt nach Beziehung (2):

$$\text{p}K' = \text{pH} - \log ([\text{CaL}^-]/[\text{HL}^{2-}]) + \log [\text{Ca}^{2+}]. \quad (5)$$

Ein Teil der angeführten Gleichung, und zwar die Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und $\log ([\text{CaL}^-]/[\text{HL}^{2-}])$ wurde mittels der aus Abb. 1 gewonnenen Absorbanzwerte in Abb. 4 graphisch gelöst.

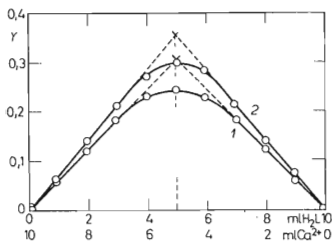


ABB. 3

Bestimmung des Molverhältnisses des Calciums und Calcon-*m*-nitroanilids im Komplex mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen

Kurve 1 λ 482 nm, 2 λ 520 nm. $c_L + c_{Ca} = 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, pH 12,1.

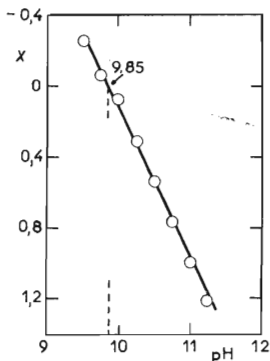


ABB. 4

Abhängigkeit des $\log [\text{CaL}^-]/[\text{HL}^{2-}]$ vom pH-Wert

$c_L = 6 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_{Ca} = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $I \approx 0,2$, Richtungskoeffizient 0,94, $X = \log . [\text{CaL}^-]/[\text{HL}^{2-}]$.

Ist

$$[\text{CaL}^-] = C_L - [\text{HL}^{2-}], \quad [\text{HL}^{2-}] = C_L \cdot (a_1/a_2) \quad (6)$$

und

$$A_1 = a_1 \cdot d, \quad A_2 = a_2 \cdot d,$$

dann ist

$$\log \frac{[\text{CaL}^-]}{[\text{HL}^{2-}]} = \log \frac{c_L - c_L \cdot (a_1/a_2)}{c_L \cdot (a_1/a_2)} = \log \frac{A_2 - A_1}{A_1} \quad (7)$$

wo c_L die freie und im Komplex gebundene Gesamtkonzentration, a_1 den Absorptionskoeffizienten in Gegenwart von Calcium, a_2 denselben in Abwesenheit von Calcium, d die gemessene Schichtdicke (1,000 cm), A_1 die Absorbanz des Calcon-*m*-nitroanilidkomplexes bei der Wellenlänge 665 nm und beim gegebenen pH-Wert 9,85 nach Subtraktion der Limitabsorbanz ($A_x = 0,102$) bei höheren pH-Werten und A_2 die Absorbanz des Calcon-*m*-nitroanilids bei der Wellenlänge 665 nm und beim gegebenen pH-Wert nach Subtrahieren der Limitabsorbanz ($A_x = 0,102$) bei höheren pH-Werten bezeichnen.

Das aus Abb. 4 abgelesene Ergebnis von 9,85 und die Calciumkonzentration wurden in die Gleichung (5) eingesetzt und es wurde die Gleichgewichtskonstante ($K' = 5,74 \cdot 10^{-8}$) ausgewertet. Zur verwendeten Calciumkonzentration muß angeführt werden, daß zwecks Vermeidung deren Änderung bei den Experimentalmessungen ein um zwei Größenordnungen höherer Überschuß an Calcium zur Anwendung gelangte. Gleichzeitig zeigt sich bei der angeführten Methode bereits die teilweise Bildung eines Calciumhydroxokomplexes und infolgedessen hat der Richtungskoeffizient der Geraden in Abb. 4 einen niedrigeren Wert als 1,0, der Theorie entspräche.

Aus der Beziehung (4) wurde die Stabilitätskonstante ausgewertet ($\beta_1 = 6,32 \cdot 10^5$).

Bestimmung von β_1 mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen^{5,6}. Bei dieser Methode geht man von der Beziehung (3) aus; unter Benutzung des Dissoziationsgrades α und der Gesamtkonzentration c gilt

$$\beta_1 = 1 - \alpha/c\alpha^2 \quad (8)$$

Als unbekannte Größe in dieser Beziehung erweist sich lediglich der Dissoziationsgrad, der sich nach Abb. 3 durch die Beziehung

$$\alpha = A_x - A_y/A_x \quad (9)$$

definieren läßt, wo A_x die maximal erreichbare Absorbanz des Calcon-*m*-nitroanilid-Calciumkomplexes bei gegebenem pH-Wert und gegebener Konzentration bedeutet und es sich bei A_y um den tatsächlichen experimentell gemessenen Absorbanzwert des Komplexes bei gleichem pH-Wert und gleicher Konzentration handelt.

Der mit Hilfe dieser Methode festgestellte Mittelwert der Stabilitätskonstanten bei den Wellenlängen 482, 500 und 520 nm beträgt $\beta_1 = 5 \cdot 60 \cdot 10^5$.

Wie aus dem Vergleich der gewonnenen Werte der Stabilitätskonstanten für den Calcon-*m*-nitroanilid-Calciumkomplex unter Verwendung der angeführten Methoden hervorgeht, stehen die gefundenen Werte in sehr guter Übereinstimmung. Die Endwerte der Stabilitätskonstanten entsprechen aber den Werten der sog. bedingten Stabilitätskonstanten, da beide angeführten Methoden der Auswertung des Calcon-*m*-nitroanilid-Calciumkomplexes von der teilweisen Bildung eines Calcium-Hydroxokomplexes und von der Indikatorprotonisierung beeinflusst werden.

LITERATUR

1. Ditz J., Neumann J., Suk V.: diese Zeitschrift 34, 1600 (1969).
2. Ditz J., Suk V., Neumann J.: Chem. listy 62, 1330 (1968).
3. Ditz J., Neumann J., Suk V.: Z. Anal. Chem., im Druck.
4. Mareček J., Ditz J.: Chem. listy 59, 972 (1965).
5. Tockstein A.: Chem. průmysl 7, Beilage I (1957).
6. Sommer L., Tsin-Jao: Chem. listy 55, 574 (1961).
7. Schwarzenbach G., Biedermann W.: Helv. Chim. Acta 31, 678 (1948).
8. Hildebrand G. P., Reilley C. N.: Anal. Chem. 29, 258 (1957).
9. Martell A. E., Calvin M.: *Chemie kovových chelatů*, 1. Ausgabe, S. 101. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1959.

Übersetzt von F. Grundfestová.

CONFORMATIONAL STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF METHYL ESTERS OF SIMPLE ALIPHATIC ACIDS

S. DIRLIKOV, J. ŠTOKR and B. SCHNEIDER

*Institute of Macromolecular Chemistry,
Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 6*

Received October 12th, 1970

For the elucidation of the conformational structure of some polymers carrying ester groups (e.g. of poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate)), it is important to know the orientation of ester groups with respect to the carbon chain. The conformation of the ester group with respect to the aliphatic acid residue was therefore studied by means of vibrational spectra of the simplest models, i.e. of methyl acetate, methyl propionate, methyl isobutyrate and methyl pivalate. Theoretically, the ester group can form both *cis* and *trans* isomers; as in the alkyl esters of aliphatic acids only the *cis* form has always been found¹⁻³, the *trans* form will not be considered in this study.

Infrared spectra in the range 400–3500 cm⁻¹ were measured on the Zeiss UR-10 spectrophotometer. The Raman spectra were measured on the spectrophotometer DFS-12, using a He-Ne laser (30 mW) as excitation source. The temperature dependences of infrared and Raman spectra were measured in special cells^{4,5}.

* Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.