

UNTERSUCHUNG DER FÄRBUNG VON MAGNESIUMHYDROXID MIT EINIGEN HYDROXYPHENAZINEN

E. RUŽIČKA und J. KANDRNÁL

*Institut für analytische und organische Chemie,
Palacký-Universität, 771 47 Olomouc*

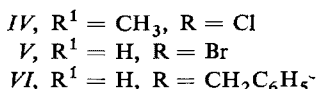
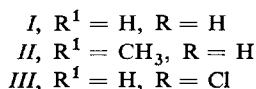
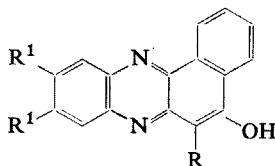
Eingegangen am 26. Februar 1974

In der vorliegenden Arbeit wird die Verwendung des 5-Hydroxybenzo[*a*]phenazins sowie einiger Derivate als selektive Reagentien zum Nachweis und zur Bestimmung von Magnesium durch Färbung seines Hydroxids untersucht. Mit Hilfe spektrophotometrischer Untersuchung wurde die Eignung der angeführten Reagentien zum Nachweis, weniger jedoch für die Bestimmung von Magnesium aufgezeigt.

Das Färben des Magnesiumhydroxids mittels organischer Reagentien gehört zu den ältesten analytischen Magnesiumreaktionen. Beginnend mit der ersten, hierfür Alkantinktur empfehlenden Arbeit¹ wurde später eine ganze Reihe geeigneter Reagentien beschrieben, wobei es sich bei der allgemein angeführten funktionsanalytischen Gruppe um eine Azogruppe handelt, welche die Hydroxy- und Nitrogruppe in der *o*- oder *p*-Stellung aufweist². Neben den angeführten Azofarbstoffen erweisen sich auch Substanzen unterschiedlichen Typs als geeignete Reagentien, wobei die besten Ergebnisse bei Verwendung von Titangelb erreicht wurden³.

Wie festgestellt wurde, wird Magnesiumhydroxid auch von 5-Hydroxybenzo[*a*]-phenazin (*I*) gefärbt, wobei eine Farbänderung von Orange in Rotviolett erfolgte. Analog reagieren auch die Hydroxyphenazine *II*–*V*, von 6-Benzyl-5-hydroxybenzo[*a*]-phenazin (*VI*) wird Magnesiumhydroxid jedoch nicht gefärbt.

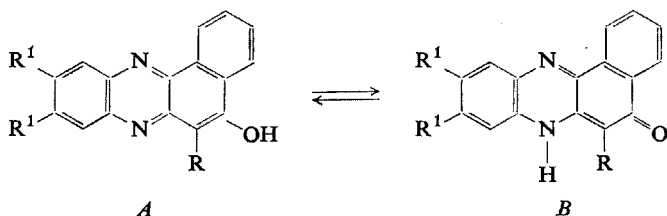
Zum Vergleich der analytischen Verwendbarkeit der Reagentien wurde von uns die aus den Kurven der Lichtabsorption des gefärbten Magnesiumhydroxids und des freien Reagens im alkalischen Medium abgelesenen spektrophotometrischen Charak-



teristiken herangezogen⁴. Ihre Werte wurden mit den Angaben für Titangelb, Magneson 2, and Phenazo verglichen⁴.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Hydroxyphenazine *I*–*V* wurden auf früher beschriebene Weise⁵ hergestellt. Das Derivat *VI* wurde durch Zersetzung der durch Benzylierung von *I* mittels Perchlorsäure gewonnenen Produkte⁶ gewonnen. Die Reinheit der hergestellten Farbstoffe wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie und Elementaranalyse kontrolliert.



Die Lösungen der Substanzen *I*–*VI* wurden in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in $0,1 \text{ M}$ -NaOH, die Mg^{2+} -Ionenstandardlösungen in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ aus $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ hergestellt. Das verwendete 2 M -NaOH war carbonatfrei. Der Sörensen-Walburn-Puffer wurde aus vier Volumteilen $0,05 \text{ M}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und sechs Teilen $0,1 \text{ M}$ -NaOH beim pH-Wert 12,4 bereitet. Für die spektrophotometrischen Messungen gelangte als Schutzkolloid eine 2%ige Gelatinelösung (Weiss Gold Extra-GFA) zur Anwendung. Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate.

Zur Bestimmung des Molverhältnisses Mg: Reagens *I* wurde die Lichtabsorption einer Serie von Proben, die $1 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ - Mg^{2+} , $2 \text{ ml } 2\%$ ige Gelatine, 10 ml Puffer (pH 12,4), $1 \text{ ml } 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ -NaOH und unter sukzessiver Zugabe $0,1$ – $1,0 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Reagens *I* in $0,01 \text{ M}$ -NaOH enthielten, gemessen. Nach Auffüllen der Lösungen mit Wasser auf 25 ml wurde die Absorbanz der Lösungen in 3 cm -Küvetten bei der Wellenlänge 516 nm (Absorptionsmaximum des gefärbten Magnesiumhydroxids) gemessen. Als Vergleichslösungen dienten Lösungen gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne Mg^{2+} -Ionen. Unter gleichen Bedingungen wurden auch die Substanzen *II*–*V* gemessen. Die Messung wurde mittels des Zeiss-Spektrophotometers VSU-1 durchgeführt. Zur Messung der Lichtabsorptionskurve des gefärbten Magnesiumhydroxids mittels des Reagens *I* diente eine Lösung, die aus $2,5 \text{ ml } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ - Mg^{2+} , 10 ml Puffer (pH 12,4), $5 \text{ ml } 2\%$ ige Gelatinelösung, $1,0 \text{ ml } 0,5 \text{ M}$ -NaOH, $2,5 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Reagens *I* in $0,01 \text{ M}$ -NaOH und 4 ml Wasser hergestellt wurde. Unter gleichen Bedingungen wurde die Magnesiumhydroxidfärbung auch mit Hydroxyphenazinen *II*–*VI* (Tab. I) untersucht. Die Lichtabsorptionskurven wurden auch mit Hilfe des automatischen Zeiss-Spektrophotometers „UV-VIS Specord“ gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit Rücksicht auf die geringe zeitliche Stabilität der Magnesiumhydroxidfärbung mit den getesteten Reagentien im stark alkalischen Medium mußten die spektrophotometrischen Messungen im teilweise gepufferten Medium unter oben angeführten

Bedingungen vorgenommen werden. So wurde die Lichtabsorptionskurve des mit dem Reagens *I* gefärbten Magnesiumhydroxids gewonnen (Kurve 2, Abb. 1). Ihr Maximum ist hinsichtlich des Kurvenmaximums der Lichtabsorption des freien Reagens *I* im alkalischen Medium um 36 nm verschoben (Kurve 1, Abb. 1). Bei höherer Alkalität erfolgt keine Vergrößerung dieser Verschiebung, lediglich die Färbungsstabilität sinkt sprunghaft ab. Auch durch größeren Mg^{2+} -Ionenüberschuß wird die Färbung nicht beeinflusst.

Die gemessenen Werte der Absorptionsmaximaverschiebung der Hydroxyphenazine *I–V* sind zufolge der Adsorption am Magnesiumhydroxid bei allen testierten

TABELLE I

Spektrophotometrische Charakteristiken des gefärbten Magnesiumhydroxids

Nummer Reagens	$\Delta\lambda^a$, nm	ϵ_{MgR}	ϵ_R	$\Delta\epsilon$
<i>I</i>	36	10 800	6 400	4 400
<i>II</i>	37	10 700	6 200	4 500
<i>III</i>	33	10 100	6 600	3 500
<i>IV</i>	32	10 100	6 400	3 700
<i>V</i>	32	10 000	6 800	3 200
Titangelb ^b	130	36 000	10 400	25 600
Phenazo ^b	40	35 400	13 900	21 500
Magneson ^b	45	23 700	9 800	13 900

^a Unterschied λ_{max} bei MgR und R. ^b siehe⁴.

TABELLE II

Reagentien für den Mg^{2+} -Ionennachweis

Reagens	pD	Farbänderung
<i>I</i>	5,3	orange — rotviolett
<i>II</i>	5,5	orange — rotviolett
<i>III</i>	5,0	rot — rotviolett
<i>IV</i>	5,0	rot — rotviolett
<i>V</i>	4,8	rot — rotviolett
Titangelb ^b	6,0	gelb — rotviolett
Magneson	4,6	violett — blau
Chinalizarin ^a	5,4	rotviolett — blau

^a Siehe⁷.

Substanzen verhältnismäßig gering, die Empfindlichkeit des Mg^{2+} -Nachweises mit diesen Reagentien ist trotzdem mit der Empfindlichkeit der empfohlenen Substanzen vergleichbar (Tab. II).

Die Reaktion *I* mit Mg^{2+} ist im alkalischen Medium auch ziemlich selektiv. Von den übrigen Kationen geben mit dem Reagens lediglich Cd^{2+} -Ionen eine analytisch unbedeutende Reaktion ($\text{pD} < 3$). Beim Molverhältnis $\text{Mg} : \text{M} = 1 : 1$ ($\text{M} =$ = Schwermetall) wird die Reaktion von der Mehrzahl der Schwermetallkationen nicht gestört, es muß jedoch mit Lösungen bei einer unter $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ liegenden Mg^{2+} -Konzentration gearbeitet werden. So stören lediglich Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} und Al^{3+} , die Empfindlichkeit wird durch Mn^{2+} ($\text{pD} = 3,7$), Zn^{2+} ($\text{pD} = 3,1$), Cr^{3+} ($\text{pD} 3,2$) vermindert. Beim Molverhältnis $\text{Mg} : \text{M} = 1 : 10$ wird die Reaktion von der Mehrzahl der Schwermetallkationen gestört, so daß diese zuerst abgetrennt werden müssen. Desweiteren stören ClO^- und BrO^- , die Reaktionsempfindlichkeit wird durch Ammoniumsalze verringert, in deren Gegenwart kein zur $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Ausscheidung erforderlicher pH -Wert erreicht werden kann. Ebenso wird, ähnlich wie bei Farbstoffen anderen Typs⁴, durch eine kleine Äthanol- oder Acetonmenge die Empfindlichkeit vermindert.

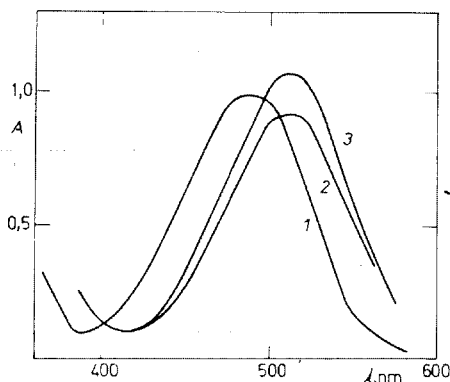


ABB. 1

Lichtabsorptionskurven des mit dem Reagens *I* gefärbten Magnesiumhydroxids

Kurve 1 Reagens *I* unter Bedingungen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Färbung ($c_{\text{I}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$), 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Reagens *I* ($c_{\text{Mg}} = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $c_{\text{I}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$), 2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Reagens *I* in Gegenwart von Pb^{2+} -Ionen ($c_{\text{Mg}} = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $c_{\text{I}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $c_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$); 1 cm-Küvetten.

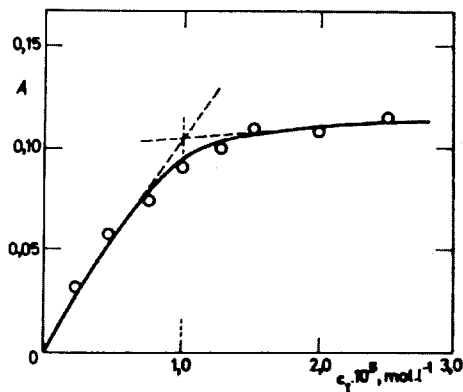


ABB. 2

Bestimmung des Molverhältnisses Magnesium-Reagens *I*

$c_{\text{Mg}} = 4 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $c_{\text{I}} 0,5 - 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$; λ 516 nm, 3 cm-Küvetten.

TABELLE III
Absorptionsmaxima des Hydroxyphenazins und des mit ihnen gefällten $Mg(OH)_2$

Hydroxyphenazin	λ_R, nm^a	λ_{lactam}, nm^b	λ_{MgR}, nm
<i>I</i>	480	515	516
<i>II</i>	480	515	517
<i>III</i>	485	517	518
<i>IV</i>	483	514	515
<i>V</i>	482	515	514
<i>VI</i>	511	518	515

^a Gemessen unter Bedingungen des $Mg(OH)_2$ -Färbens; ^b Wellenlänge des letzten langwelligen Maximums der Lactamform, gemessen in 96%igem Äthanol.

Für die spektrophotometrische Manganbestimmung ist wichtig, daß der Unterschied der Absorptionskoeffizienten des gefärbten $Mg(OH)_2$ und des freien Reagens für die Wellenlänge des beim gefärbten $Mg(OH)_2$ beobachteten Absorptionsmaximums möglichst groß ist. Da die für die getesteten Hydroxyphenazine ermittelten $\Delta\epsilon$ -Werte ziemlich klein sind, erweist sich die Verwendung der untersuchten Substanzen für die spektrophotometrische Magnesiumbestimmung als unvorteilhaft. Ebenso bewirkt das für Hydroxyphenazine ermittelte große Molverhältnis $Mg : Reagens$, daß der Wert des Absorptionskoeffizienten für die Magnesiumbestimmung unzureichend ist. Unter den Meßbedingungen wurde der Wert des angeführten Verhältnisses für *I* und *II* bei 40 : 1 (Abb. 2), für *III*, *IV* und *V* beim Verhältnis 50 : 1 gefunden. Zum Vergleich belüftet sich der Verhältniswert für Titangelb auf 4 : 1.

Wie von Kuznecov angeführt wird, existiert bei einigen, für die $Mg(OH)_2$ -Färbung geeigneten Reagentypen eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Molekulargewicht des Reagens und der Färbungsstabilität⁸. Bei den untersuchten Substanzen konnte eine einfache Abhängigkeit dieser zwei Größen nicht festgestellt werden. Durch die Pb^{2-} -Ionengegenwart wurde die Färbungsstabilität erhöht, aber ebenso wie bei *I* (Abb. 1, Kurve 3) erfolgt auch bei den übrigen Hydroxyphenazinen Verkleinerung des für das gefärbte $Mg(OH)_2$ ermittelten Absorptionskoeffizienten,

Die Färbungsänderung des organischen Reagens bei seiner Adsorption an $Mg(OH)_2$ wird auf Grund der Feststellung einiger Autoren durch starke Polarisierungseinflüsse des frisch gefällten Hydroxids verursacht^{9,10}. Zuzufolge der Polarisation wird das Reagens in eine andere, unterschiedlich gefärbte Form übergeführt, die an der Hydroxidoberfläche adsorbiert und weiter stabilisiert wird. Vergleicht man die Absorptionsmaxima des $Mg(OH)_2$, das mit dem untersuchten Hydroxyphenazin gefärbt wurde, mit den letzten langwelligen Absorptionsmaxima ihrer Lactamform⁵, sind

diese Werte einander sehr nahe und die festgestellten Abweichungen liegen in den Grenzen der Experimentalfehler (Tab. III). Es konnten bei der Adsorption des Hydroxyphenazins an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eine Umformung und Stabilisierung des Hydroxyphenazins in die Lactamform B vorausgesetzt werden.

Das Derivat VI, das deutlich vom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nicht gefärbt wird, zeigt nur einen kleinen Unterschied zwischen der Wellenlänge des Absorptionsmaximums im alkalischen Medium und der Wellenlänge des letzten langwelligen Absorptionsmaximums der Lactamform (Tab. III).

LITERATUR

1. Formánek J.: Z. Anal. Chem. 39, 409 (1900).
2. Kolthoff M. I.: Chem. Weekbl. 24, 254 (1927).
3. Kulberg L. M.: Ž. Obšč. Chim. 22, 969 (1952).
4. Babko A. K., Lutochina N. V.: Ž. Anal. Chim. 17, 416 (1962).
5. Růžička E., Bekárek V., Kandrnál J.: diese Zeitschrift, im Druck.
6. Juřina J., Kandrnál J.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
7. Okáč A.: *Analytická chemie kvalitativní*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1961.
8. Kuznecov V. I.: Ž. Anal. Chim. 11, 81 (1956).
9. Kulberg L. M.: Ž. Obšč. Chim. 8, 1131 (1938).
10. Goldstein D., Libergot E.: Mikrochim. Acta 1962, 32.

Übersetzt von K. Grundfest.