

REAKTION DER SULFONIERTEN PHENOXAZONE VOM ALIZARINGRÜN-TYP MIT MOLYBDATIONEN

J. ŠIMEK^a, J. LASOVSKÝ^b, E. RUŽIČKA^a, NGUYEN TRUONG SON^a, J. SEDLÁČKOVÁ^a
und L. ŠKVAŘILOVÁ^a

^a Institut für analytische und organische Chemie, und

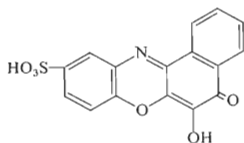
^b Institut für anorganische und physikalische Chemie, Palacký-Universität 771 46 Olomouc

Eingegangen am 24. Juni 1976

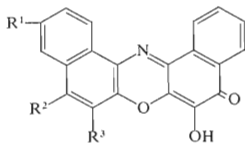
Es wurde die Reaction von fünf Farbstoffen vom Alizaringrün-Typ mit Molybdationen untersucht. In allen überprüften Fällen entstehen gutdefinierbare Komplexe, bei denen Zusammensetzung und Stabilität ermittelt wurden. Sämtliche, die Reaktionen begleitenden markanten Farbänderungen ($\Delta\lambda$ bis 93 nm), die entsprechende Stabilität der Komplexe und die einfachen stöchiometrischen Verhältnisse gestatten die Verwendung der untersuchten Farbstoffe als Metallochrom-Indikatoren zur Bestimmung von Molybdationen.

Die Bestimmung mit Hilfe organischer Reagentien wurde in der letzten Zeit häufig beschrieben. In der Mehrzahl der Bestimmungen von Molybdationen werden jedoch organische Substanzen als Reagentien für die gravimetrische Bestimmung oder die direkte photometrische Bestimmung herangezogen¹⁻⁵. Von Sajó⁶ wurde die direkte chelatometrische Bestimmung von Molybdationen publiziert, seine Methode ist jedoch ziemlich kompliziert. Als geeignete analytische Indikatoren zur Bestimmung von Molybdationen erweisen sich sulfonierte, vor kurzem synthetisch hergestellte⁷ Farbstoffe vom Phenoxazontyp.

In dieser Mitteilung machten wir es uns zur Aufgabe, die Reaktion zwischen Molybdationen und fünf sulfonierten Phenoxazonen vom Alizaringrün-Typ (I-V) für die direkte chelatometrische Bestimmung von Molybdationen zu verwenden.



I



II, $R^1 = R^2 = \text{SO}_3\text{H}$; $R^3 = \text{H}$

III, $R^1 = R^3 = \text{SO}_3\text{H}$; $R^2 = \text{H}$

IV, $R^1 = R^3 = \text{H}$; $R^2 = \text{SO}_3\text{H}$

V, $R^2 = R^3 = \text{H}$; $R^1 = \text{SO}_3\text{H}$

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Die Farbstoffvorratslösungen I–V, deren Reinheit mittels Elementaranalyse und Papierchromatographie kontrolliert wurde, wurden in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und für den Farbstoff IV durch Lösen der entsprechenden Menge des Natrium-, Kalium- oder Bariumsalzes in Wasser mit der Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ hergestellt. Die Vorratslösung Na_2MoO_4 wurde in der Konzentration $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, der Mo(VI)-Gehalt gravimetrisch als Oxinat bestimmt⁸. Die Chelaton-3-Lösung wurde auf übliche Weise in der Konzentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ hergestellt. Seine Konzentration wurde mit einer $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ -Standardlösung gegen Erionchromschwarz T bestimmt⁹. Zur pH-Einstellung gelangten verschiedene konzentrierte Perchlorwasserstoffsäure-, desweiteren Formiat-, Acetat- und Chloracetatpufferlösung mit einer Konzentration von 1 M zur Anwendung. Die Ionenstärke der Lösungen wurde mit Hilfe von 1 M-NaClO_4 oder 1 M-KCl auf den Wert $I 0,1$ eingestellt. Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate.

Die Absorbanz wurde mit Hilfe des Zeiss-Apparats „Specord UV VIS“ und mittels des Apparats „Unicam SP 1800“ (Pye, Cambridge) in 1 cm-Küvetten gemessen. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels des Beckman-Apparates, Model G festgestellt. Die chelatometrische Titrationen mit photometrischer Indikation wurden mit Hilfe des Zeiss-Apparats „Specol“ durchgeführt, der mit einem Titrieraufsatz Ti und einer $0,4 \text{ ml}$ Burette mit Mikrometerschraube ($0,2 \mu\text{l-Gradeinteilung}$) versehen war.

Auswertung der Experimentaldaten. Die auf spektrophotometrischem Weg ermittelte Komplexzusammensetzung wurde mittels der Methode der Molverhältnisse¹⁰, des Tangentenverhältnisses¹¹, der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variationen¹² und indirekt mit Hilfe der Ketelaar-Transformation¹³ festgestellt. Bei der Mo(VI)-Reaktion mit dem Farbstoff I wurde die hypothetische Konstante des einzigen entstehenden Komplexes mit der Zusammensetzung MoL mittels numerischer Analyse der Konzentrationskurven $A = f(c_M)_{c_L, \text{pH}, I \text{ konst.}}$ mittels der Nummern-Rechenmaschine „Minsk 22“ gewonnen¹⁴. In den übrigen Fällen wurden die hypothetischen Stabilitätskonstanten der Komplexe aus den Absorbanzunterschieden der tatsächlichen und quantitativen Reaktion berechnet. Die Dissoziationskonstanten wurden spektrophotometrisch bei den Wellenlängen der Maxima der sauren und basischen Farbstoffform bei der Temperatur von 25°C und der Ionenstärke $I 0,1$ gemessen. Die Berechnung wurde zahlenmäßig auf übliche Weise durchgeführt¹⁶.

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log (A_{\text{HL}} - A) / (A - A_L) \quad (1)$$

Arbeitsgang

Titration mit visueller Indikation. In einen $1,5\text{--}60 \text{ mg}$ Mo(VI) enthaltenden $50 \text{ ml-Titrierkolben}$ werden 10 ml Pufferlösung (Acetatpuffer, pH 4 für die Farbstoffe II, III und V, $\text{HCOOH} / \text{NH}_3$ pH 3,6 für den Farbstoff IV) und ungefähr 2 ml Farbstoff II–V mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ eingebracht, worauf mit Chelaton 3 von Blaugrün bis Grün in Rot titriert wird. Es ist nicht ratsam, das Gesamtvolumen höher als 25 ml zu halten.

Titration mit photometrischer Indikation. In eine $0,2\text{--}5 \text{ mg}$ Mo(VI) enthaltende 2 cm-Küvette werden 10 ml Pufferlösung und 3 ml $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Farbstofflösung (II–V) eingebracht, worauf mit Wasser bis zu einem Volumen von 20 ml aufgefüllt wird. Es wird mit einer Chelaton-3-maßlösung bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Komplexes titriert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ionisation der phenolischen Gruppe ist bei allen fünf untersuchten Farbstoffen von einer beachtlichen bathochromen Verschiebung der ersten langwelligen Bande begleitet. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der azidobasischen, für die pK_a -Bestimmung verwendeten Formen, die Molabsorptionskoeffizienten und pK_a -Werte mit der Vertrauensgrenze ($\eta = 7-10$) sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Im sauren Medium (pH 1–5) bilden alle untersuchten Substanzen mit Molybdationen Farbkomplexe (blauviolett *I*, blaugrün *II*, *III* und grün *IV*, *V*), die sich markant von der Färbung des Reagens unterscheiden. Die Färbung der Komplexe entwickelt sich augenblicklich und ändert sich nach einer Stunde nicht mehr. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Komplexe und die Molabsorptionskoeffizienten sind in Tabelle II angeführt.

Die Absorptionkurven der Lösungen mit konstanter und veränderlicher Konzentration durchlaufen einen isosbestischen Punkt ($\lambda_{iso} = 513 \text{ nm}$). Durch Analyse der Konzentrationskurven (pH = 1,01, 1,43, 1,78, 1,98, 3,17) wurde festgestellt, daß im gegebenen pH-Bereich nur ein einziger Komplex mit der Zusammensetzung MoL entsteht. Im untersuchten pH-Bereich existiert lediglich eine azidobasische Form des Reagens HL ($pK_a = 6,78$), die unter Abspalten einer Protons reagieren kann. Die Gleichgewichtskonstante $*\beta_1$, die Zahl der abgespaltenen Protonen und damit indirekt auch die Komplexzusammensetzung können leicht aus der Abhängigkeit der hypothetischen Stabilitätskonstanten β'_1 vom pH-Wert ermittelt werden.

$$*\beta_1 = [\text{MoL}][\text{H}]/[\text{Mo}][\text{HL}] \quad (2)$$

$$\beta'_1 = [\text{MoL}']/[\text{M}'][\text{L}'] \quad (3)$$

TABELLE I

Wellenlängen der Absorptionsmaxima der azidobasischen Formen, Molabsorptionskoeffizienten und pK_a -Werte der Farbstoffe *I*–*V* 10,1, 1 25°C

Farbstoff	λ_{HL}	$\log \epsilon_{\text{HL}}$	λ_{L} , nm	$\log \epsilon_{\text{L}}$	pK_a
<i>I</i>	478	3,89	590	3,81	$6,78 \pm 0,02$
<i>II</i>	510	3,81	617	3,73	$7,32 \pm 0,04$
<i>III</i>	505	3,99	595	3,88	$7,37 \pm 0,04$
<i>IV</i>	524	4,09	579	3,91	$7,40 \pm 0,05$
<i>V</i>	521	3,99	620	3,90	$7,56 \pm 0,05$

Im untersuchten pH-Bereich (1–3,2) gilt, daß $[L'] = [HL]$ und die Abhängigkeit $\beta'_1 = f(\text{pH})$ einfach ist.

$$\log \beta'_1 = \log {}^*\beta_1 + \text{pH} . \quad (4)$$

Aus den pH-Werten und $\log \beta'_1$

pH	1,01	1,43	1,78	1,98	3,17
$\log \beta'_1$	3,40	3,63	4,07	4,13	3,60

ist offensichtlich, daß lediglich im Intervall $\text{pH} = 1-2$ die Abhängigkeit ${}^*\beta_1$ vom pH-Wert den theoretischen, dem Abspalten eines Protons entsprechenden Verlauf aufweist. Im angeführten pH-Intervall hat der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten den Wert $\log {}^*\beta_1 = 2,29 \pm 0,09$. Das Absinken der Komplexstabilität bei $\text{pH} > 2$ kann mit seiner teilweisen Hydrolyse erklärt werden.

Die geringe Stabilität dieses Komplexes bietet nicht die Möglichkeit, diese Reaktion für analytische Zwecke heranzuziehen. Die chelatometrische Bestimmung mit visueller Indikation ist praktisch unmöglich, die direkte potentiometrische Bestimmung würde notwendigerweise eine hohe Farbstoffkonzentration erfordern und wäre damit wenig verlockend.

Das gleiche einfache, zum Entstehen des Komplexes MoL führende Gleichgewicht gibt auch der Farbstoff IV im pH-Bereich 2–6. Die Komplexzusammensetzung wurde wiederum mittels der Methode der Molverhältnisse ($c_L 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$, pH 2,20, 3,03, 3,56, 4,11, 4,65) und mit Hilfe der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variationen ($c_0 2 \cdot 10^{-4}$, pH 3,03, 3,65, 4,11) ermittelt. Die Absorptionskurven von Lösungen mit konstanter Farbstoff- und veränderlicher Molybdationenkonzentration durchlaufen nur einen isosbestischen Punkt ($\lambda_{\text{iso}} 568 \text{ nm}$), die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Komplexes MoL und die Molabsorptionskoeffizienten sind in Tabelle II angeführt. Die hypothetischen Stabilitätskonstanten β'_1 (MoL), die durch die Ketelaar-Transformation gewonnen wurden, sind in Tabelle III angeführt. Der Komplex erreicht die höchste Stabilität beim pH-Wert 3,5–3,7, wo es angezeigt ist, diese Reaktion analytisch zu verwerten. Die komplizierten Nebenreaktionen der Molybdate verursachen Absinken der Komplexstabilität bei beiden Farbstoffen I und IV bei höheren pH-Werten (Tab. III).

Die Reaktion der Farbstoffe II, III und V mit Molybdaten ist vom Standpunkt der Farbentwicklung aus den vorhergehenden Reaktionen ähnlich (Tab. II), die stöchiometrischen Verhältnisse in der Lösung sind jedoch etwas komplizierter. Durch die Methode der Molverhältnisse und der kontinuierlichen Variationen wird das Entstehen einer größeren Anzahl von Komplexen angedeutet. Beim Farbstoff V durchlaufen die Absorptionskurven der Lösungen mit konstanter Farbstoff- und veränderlicher Molybdatkonzentration zwei isosbestische Punkte ($\lambda_{\text{iso}} 566 \text{ nm}$,

TABELLE II

Wellenlängen der Absorptionsmaxima und Molabsorptionskoeffizienten der Farbstoffkomplexe *I*–*V* mit Molybdat*I* 0,1

Farbstoff	Komplex	λ_{\max} , nm	$\log \epsilon_{\max}$	pH
<i>I</i>	MoL	564	3,84	1,98
<i>II</i>	Mo ₂ L	571	3,78	2,05
<i>III</i>	Mo ₂ L	556	3,92	2,15
<i>IV</i>	MoL	568	3,95	3,62
<i>V</i>	Mo ₂ L	614	3,72	2,85

TABELLE III

Hypothetische Stabilitätskonstanten β'_1 (MoL) des Farbstoffs *IV* mit Molybdaten

pH	$\log \beta'_1$	Medium
2,20	3,62	Chloressigsäure/Natriumchloracetat
3,02	3,88	HCOOH/NH ₃
3,58	4,45	HCOOH/NH ₃
4,11	4,28	HCOOH/NH ₃
4,65	3,81	HOAc/NaOAc

TABELLE IV

Hypothetische Stabilitätskonstanten β'_{12} (Mo₂L) der Farbstoffe *II*, *III* und *V* mit Molybdationen

pH	Farbstoff	$\log \beta'_{12}$
2,05	<i>II</i>	10,0
2,15	<i>III</i>	9,9
1,86	<i>V</i>	10,2
2,30	<i>V</i>	10,8
3,28	<i>V</i>	10,4

${}^2\lambda_{\text{iso}}$ 576 nm, pH 1,07, bzw. ${}^1\lambda_{\text{iso}}$ 568 nm, ${}^2\lambda_{\text{iso}}$ 580 nm, pH 2,85, I 0,1). Aus den für geeignete Wellenlängen konstruierten Kurven der Molverhältnisse kann eindeutig auf das Entstehen der Komplexe MoL und Mo₂L geschlossen werden. Auch die Jobsche Kurve der kontinuierlichen Variationen zeigt ungefähr in den Komplexen MoL und Mo₂L entsprechenden Stellen zwei Maxima. Die Farbstoffe II und III geben Komplexe von gleicher Zusammensetzung, die Kurven der Molverhältnisse zeigen wiederum zwei Knickpunkte für die Komplexe MoL und Mo₂L (c_L $5 \cdot 10^{-5}$, pH 2,05, c_L $1 \cdot 10^{-4}$, pH 2,65 für den Farbstoff II, bzw. c_L $6,4 \cdot 10^{-5}$, pH 1,2, c_L $1,2 \cdot 10^{-4}$, pH 2,15 für den Farbstoff III). Die Berechnung der hypothetischen Stabilitätskonstanten beider ähnlich gefärbter Komplexe MoL und Mo₂L bei gleichzeitiger Absorption des Farbstoffs allein ist sehr schwierig. Daher wurden aus dem Unterschied der quantitativen Absorbanz und der tatsächlichen Reaktion lediglich die in Tabelle IV angeführten Werte der hypothetischen Stabilität $\beta'_{12}(\text{Mo}_2\text{L})$ gewonnen.

Die Stabilität der Komplexe der Molybdatationen mit den Farbstoffen II–V ist zu deren Verwendung als Metallochrom-Indikator für die chelatometrische Titration von Molybdatationen geeignet. In Acetat-, Formiat- und Chloracetatpuffern können im Volumen bis 25 ml 1,5–60 Mo mg bestimmt werden. Die Farbänderung bei der Titration entspricht annähernd der Änderung des Maximums der ersten langwelligen Bande von $\Delta\lambda = 55$ –93 nm. Die Bestimmungen sind mit keinem systematischen Fehler behaftet (t 0,64 < t_{krit} 2,57) und die relative Breite der Vertrauensgrenze für sechs Parallelbestimmungen (19,18 $\mu\text{Mo}/\text{ml}$) weist den Wert 0,88 auf. Mit der photometrischen Indikation können im Volumen von 20 ml noch 200 μg Mo mit einem unter 1% liegenden Relativfehler verlässlich bestimmt werden.

Die Bestimmung wird durch die Gegenwart von Bi^{3+} -, Fe^{3+} -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Zr^{4+} -, Th^{4+} -, WO_4^{2-} -, VO_4^{3-} -Ionen und von reduzierenden Substanzen gestört. In äquimolaren Lösungen stören die Ionen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle nicht. Die Bestimmung kann in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses mehrerer Ionen (Cl^- , Br^- , J^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} u. ähnl.) verlässlich durchgeführt werden.*

Abschließend sprechen wir Herrn J. Juřina, Institut für analytische und organische Chemie, Palacký-Universität, für die Überlassung sämtlicher fünf untersuchten Farbstoffe sowie Frau M. Kudlová vom gleichen Institut für die technische Hilfe unseren Dank aus.

* Die angeführten Werte beziehen sich auf die mit dem Farbstoff IV erzielten Ergebnisse. Die statistischen, mit den Farbstoffen II, III und V gewonnenen Angaben sind vergleichbar.

LITERATUR

1. Antonovich V. P., Yakovleva T. P., Shelchina E. I., Nevskaya E. M.: Anal. Khim. 29, 2348 (1974).
2. Bartuřek M.: diese Zeitschrift 38, 2255 (1973).
3. Elbei I. I. M., Abou-Elnaga M. A.: Can. J. Chem. 46, 1379 (1968).
4. Maekawa S., Kato K.: Japan Analyst 14, 433 (1965).
5. Solomatin V. T., Yakovlev P. J., Lapchina L. A., Artemova T. N.: Zh. Anal. Khim. 30, 114 (1975).
6. Saj  I.: Z. Anal. Chem. 199, 16 (1963).
7. Juřina J.: Nichtpublizierte Ergebnisse.
8. Jilek A., Kořa J.: *V zkov  anal za a elektroanal za*, II. T. S. 334. Herausgegeben von Technicko-v deck  nakladatelstv , Prag 1951.
9. Přebil R.: *Komplexony v chemick  anal ze*, S. 269. Academia, Prag 1957.
10. Yoe J. N., Jones A. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).
11. Harvey A. E., Mannig D. L.: J. Amer. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
12. Job P.: Ann. Chim. (Paris) 9, 113 (1928).
13. Ketelaar A. A. J., van de Stolpe C., Goudsmit A., Dzcubas W.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71, 1104 (1952).
14. Ruřiřka E., Lukř A., Lasovsk  J., Dohnal A.: Chem. Zvesti 28, 621 (1974).
15. Sommer L., Jin Tsin Jao: Chem. listy 55, 574 (1961).
16. Albert A., Serjeant E. P.: *Ionisation Constants of Acids and Bases*, S. 64. Methuen, London 1962.

 bersetzt von K. Grundfest.