

## Spektrophotometrische Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstante des Komplexes von Strontium mit Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)

Von

**K. Zwetanov**

Aus dem Wissenschaftlichen Forschungsinstitut für NE-Metallurgie, Plovdiv, Bulgarien

und

**T. Simeonowa**

Aus der Landwirtschaftlichen Hochschule „V. Kolarov“, Plovdiv, Bulgarien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Februar 1972)

### *Spectrophotometric Determination of the Composition and Stability Constant of the Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-Strontium Complex*

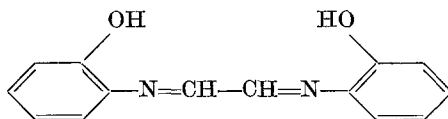
A stable red compound ( $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$ ) is being formed with  $\text{Sr}^{2+}$  and glyoxal-bis(2-hydroxyanil) in the pH range from 12 to 13. At optimum conditions i.e. pH between 12.5 and 12.8, the maximum of absorption is reached within 35 minutes and remains stable over a period of two hours. The composition of the complex was established, according to the method of isomolar series conforming to  $\text{Sr}^{2+} : \text{H}_2\text{R} = 1 : 1$ . Following Komar and Tolmatshev, a regression equation was set up, and the values of the molar extinction coefficient of absorption, and stability constant of the prepared complex compound determined:  $\epsilon_{520} = 7520 \pm 370$ ,  $K = (7.99 \pm 2.93) \cdot 10^5$ .

Im pH-Bereich von 12 bis 13 wird in mindestens 50proz.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  eine stabile rote Verbindung ( $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$ ) aus  $\text{Sr}^{+2}$  und Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) gebildet. Beim optimalen pH (12,5 bis 12,8) ist das Farbabsorptionsmaximum praktisch mehr als 2 Stdn. beständig. Nach dem Verfahren der isomolaren Reihe wurde die Zusammensetzung des dargestellten Komplexes mit einem Verhältnis von  $\text{Sr}^{+2} : \text{H}_2\text{R} = 1 : 1$  bestimmt. Nach Komar<sup>7</sup> und nach Tolmatshev<sup>9</sup> wurde eine Regressionsgleichung aufgestellt und die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten der Absorption und der Beständigkeitskonstante der dargestellten Komplexverbindung gleich  $\epsilon_{520} = 7520 \pm 370$  und  $K = (7,99 \pm 2,93) \cdot 10^5$  bestimmt.

Eine neue qualitative Reaktion zur Calciumbestimmung wurde von Goldstein und Stark-Mayer<sup>1</sup> vorgeschlagen. Sie haben bewiesen, daß in

alkalischem Medium das Calcium mit Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) eine rote Verbindung bildet, die mit Chloroform extrahiert werden kann. Auf der Grundlage dieser Reaktion wurden später komplexometrische Verfahren zur Calciumbestimmung<sup>2-4</sup> entwickelt, bei welchen das genannte Reagens als komplexometrischer Indikator benützt wurde. *Umland* und *Meckenstock*<sup>5</sup> sowie *Kerr*<sup>6</sup>, *Williams* und *Wilson*<sup>7</sup> haben eine Reihe von Varianten zur extraktions-photometrischen Calciumbestimmung entwickelt, so daß zur Zeit das Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) als das wichtigste Reagens zur Bestimmung von Calcium-Mikromengen erscheint.

Das Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) gehört zu der Gruppe der Chromogenreagentien für Metalle, die Chelatverbindungen mit diesen auf Grund ihrer Bindungen mit ungesättigten stickstoffhaltenden Gruppen und Phenolsauerstoffen bilden.



Die Fähigkeit des Calciums, Strontiums und Bariums (besonders bei Calcium), Verbindungen mit kovalentem Bindungscharakter zu bilden erklärt auch die Tatsache der Bildung eines vierzähligen 1 : 1-Komplexes aus Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) und Calcium<sup>2</sup>. Dabei wird die Farbe der gebildeten Verbindung von der Verschiebung der Ligandenabsorption unter dem Einfluß des Kations bestimmt. In diesem Sinne bleibt die Frage über der Spezifität dieses Reagens gegen Calcium und seine eventuelle Wechselwirkung mit den ständigen Begleitern des Calciums: Magnesium, Strontium und Barium, offen.

Die Aufgabe unserer Arbeit war die Klärung des Verhaltens von Strontium gegen Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) und die Bestimmung einiger charakteristischer Größen der gebildeten Komplexverbindung.

## Experimenteller Teil

### Apparatur

Die qualitativen und quantitativen spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Spektrophotometer VSU-Carl Zeiss und SP 700 — Unicam durchgeführt. Die pH-Werte der Lösungen wurden mit einem pH-Meter Typ LPU-01 bestimmt.

### Reagentien

Die eingesetzten Reagentien waren garantiert rein, das Wasser wurde durch Destillation und Ionenaustausch gereinigt. Unabhängig davon wurden als Vergleichslösungen bei der Spektrophotometrierung Lösungen aller

angewandten Reagentien benützt. Die Lösungen von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) wurden in 50proz. Äthanol hergestellt.

### a) Vorversuche

Vorversuche haben gezeigt, daß eine relativ beständige rote Verbindung nur in dem pH-Bereich von 12 bis 13 und nur in Lösungen mit  $\cong 50$  Vol% Äthanol entsteht. Bei anderen pH-Werten und kleinerer Äthanolkonzentration war die Färbung ganz unbeständig und verschwand nach einigen

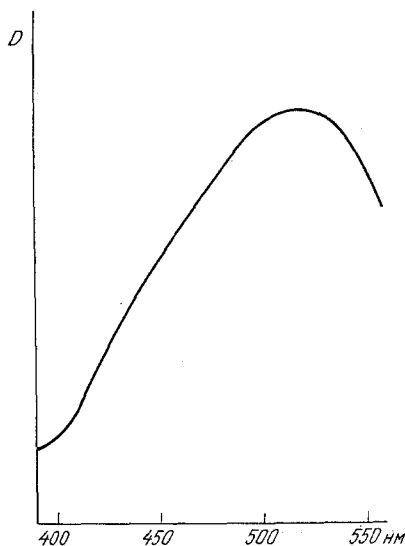


Abb. 1. Absorptionskurve der Verbindung von Strontium mit Glyoxal-bis (2-hydroxyanil): pH = 12,65, Temp. 25° C, 60 Vol% Äthanol

Minuten. Der optimale Bereich wurde bei einem pH-Wert von pH = 12,5 bis 12,8 und einer Äthanolkonzentration von 60 Vol% festgestellt, wobei die Färbung ihre maximale Intensität nach 35 Min. erreicht und praktisch während 2 Stdn. beständig bleibt.

Die Absorptionskurve der Verbindung ist in Abb. 1 dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Verbindung ein Absorptionsmaximum bei 515 nm besitzt.

### b) Bestimmung der Zusammensetzung des Komplexes nach dem Verfahren der isomolaren Reihe

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei einer Verdünnung der farbigen Lösungen keine Veränderung der Lage des Absorptionsmaximums stattfindet. Die Untersuchung der Zusammensetzung des gebildeten Komplexes nach dem Verfahren der isomolaren Reihe wurde bei folgenden Bedingungen durchgeführt: pH = 12,65; Temperatur 25 °C; 60 Vol% Äthanol der untersuchten Lösungen; Konzentrationen  $c_{\text{Sr}^{2+}} = c_{\text{H}_2\text{R}} = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  in 50 Vol% Äthanol; pH wird auf den gewünschten Wert durch

0,1N-NaOH in 50 Vol% Äthanol gebracht. Die Endkonzentration von 60 Vol% Äthanol wurde durch Zugabe der berechneten Menge 96proz.  $C_2H_5OH$  zum Endvolumen erreicht. Es wurde bei  $\lambda = 520$  nm spektrophotometriert, 35 Min. nach der Vermengung der Lösungen in Küvetten  $l = 0,3068$  cm und  $l = 0,3045$  cm gegen eine alle benützten Reagentien enthaltende Blindprobe, aber ohne Zugabe von  $Sr^{2+}$  (Tab. 1).

Tabelle 1

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7
$c_{Sr^{2+}}$ / $c_{H_2R}$	4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
$D$	0,471	0,617	0,692	0,750	0,513	0,195	0,078

Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß  $Sr^{2+}$  mit Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) ( $H_2R$ ) eine Verbindung im Verhältnis 1 : 1 bildet.

c) Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten und der Stabilitätskonstante

Zur experimentellen Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der Absorption und der Stabilitätskonstante der dargestellten Komplexverbindung wurde das Komar-Verfahren<sup>8</sup> zur Untersuchung

Tabelle 2

Ver-such Nr.	$c_{Sr^{2+}}$ Mol/l	$c_{H_2R}$ Mol/l	$D_{520}$	$\bar{\epsilon}$	$\frac{1}{\bar{\epsilon}}$	$\frac{1}{\sqrt{D}}$	(SrRS)	$K$
1	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,300	3333	$3,00 \cdot 10^{-4}$	1,83	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^6$
2	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,610	4013	$2,49 \cdot 10^{-4}$	1,28	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$8,87 \cdot 10^5$
3	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,840	4221	$2,37 \cdot 10^{-4}$	1,09	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^5$
4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,140	4653	$2,15 \cdot 10^{-4}$	0,94	$4,94 \cdot 10^{-4}$	$6,43 \cdot 10^5$
5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,500	4889	$2,05 \cdot 10^{-4}$	0,80	$6,55 \cdot 10^{-4}$	$5,46 \cdot 10^5$

von Gleichgewichtslösungen mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung benützt und die Versuchsergebnisse wurden nach Tolmatschev<sup>9</sup> zur arithmetischen und graphischen Bestimmung der  $\epsilon$ - und  $K$ -Werte verarbeitet.

Versuchsbedingungen: pH =  $12,64 \pm 0,05$ ; Temp. 25 °C; 60 Vol%  $C_2H_5OH$  der untersuchten Lösungen; Spektrophotometrieren bei

$\lambda = 520 \text{ nm}$  35 Min. nach der Zugabe von  $\text{H}_2\text{R}$  in Küvetten mit  $l = 0,3068 \text{ cm}$  (bei Versuchen 1, 3 und 4) und  $l = 0,3045 \text{ cm}$  (bei Versuchen 2 und 5) gegen Proben, die alle genannten Reagentien, aber ohne Zugabe von  $\text{Sr}^{2+}$ , enthielten; die pH-Werte der untersuchten Lösungen wurden mit  $0,1\text{N-NaOH}$  in  $50\text{proz. C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gemessen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 und Abb. 2 angeführt.

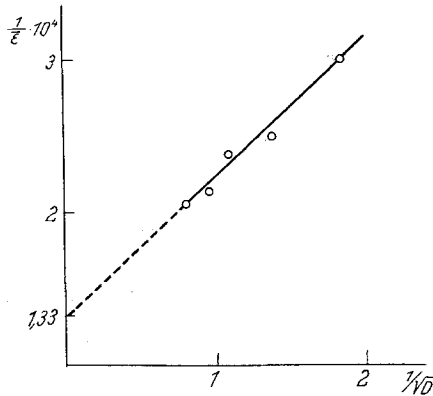
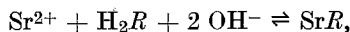


Abb. 2. Graphische Lösung der Abhängigkeit

$$\frac{1}{\varepsilon} = F \left( \frac{1}{\sqrt{D}} \right)$$

$\bar{\varepsilon}$  = der ber. Extinktionskoeffizient bei den gegebenen Versuchsbedingungen, d. h. der exper. molare Extinktionskoeffizient des Versuches;  $(\text{SrR})$  = die ber. Konzentration der bei jedem einzelnen Versuch dargestellten Komplexverbindung;  $K$  = die bei jedem einzelnen Versuch ber. Stabilitätskonstante.

Bei der Bestimmung der obigen Größen und Anwendung des Verfahrens von Komar<sup>8</sup> und Tolmatshev<sup>9</sup> haben wir folgende Stöchiometrie der Reaktion angenommen:



welcher der Konstante

$$K = \frac{(\text{SrR})}{(\text{Sr}^{2+}) (\text{H}_2\text{R}) (\text{OH}^-)^2}$$

entspricht.

Nach <sup>7</sup> und <sup>8</sup> wird die Abhängigkeit  $\frac{1}{\varepsilon} = F\left(\frac{1}{\sqrt{D}}\right)$  mit der Gleichung

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} + n + 1 \sqrt{\frac{l^n}{Kn^n \varepsilon}} \cdot \frac{1}{n + 1 \sqrt{D}}$$

ausgedrückt.

$\bar{\varepsilon}$  = der exper. molare Extinktionskoeffizient, berechnet bei den Bedingungen jedes Versuches;  $\varepsilon$  = der tatsächliche molare Extinktionskoeffizient der Absorption;  $n$  = das stöchiometrische Verhältnis Metall : Ligand in der Verbindung;  $D$  = die bei jedem Versuch gemessene optische Dichte;  $l$  = die Dichte der optischen Schicht;  $K$  = die Stabilitätskonstante der Verbindung.

Auf Grund der in Tab. 2 angeführten Versuchsdaten und der dort berechneten Werte (bei  $n = 1$ ) wurden die Methoden der Regressionsrechnung benützt, wobei folgende Regressionsgleichung

$$\frac{1}{\varepsilon} \equiv (1,33 \pm 0,28) \cdot 10^{-4} + (0,908 \pm 0,224) \cdot \frac{1}{\sqrt{D}}$$

bei drei Freiheitsgraden und  $P = 95$  erhalten wurde.

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß der tatsächliche molare Extinktionskoeffizient der Absorption der Komplexverbindung des Strontiums ( $\text{Sr}^{2+}$ ) mit Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) ( $\text{H}_2R$ )

$$\varepsilon = 7520 \pm 370 \text{ ist.}$$

Bei  $N = 5$  und  $P = 95$  wurde die Stabilitätskonstante der dargestellten Verbindung  $K = (7,99 \pm 2,56) \cdot 10^5$  für die einzelne Messung und als signifikanter Mittelwert der Konstante  $K = (7,99 \pm 2,93) \cdot 10^5$  berechnet.

Die graphische Lösung (Abb. 2) der Abhängigkeit  $\frac{1}{\varepsilon} = F\left(\frac{1}{\sqrt{D}}\right)$  ist in voller Übereinstimmung mit der algebraischen Lösung.

*Umland* und *Meckenstock* geben Werte für  $K$  und  $\varepsilon$  des Calciumkomplexes mit Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) entsprechend  $K = 10^{4,3}$  und  $\varepsilon_{520} = 16\ 350$  an. Ein Vergleich dieser Werte mit den von uns für Strontium bestimmten zeigt, daß das Strontium einen störenden Einfluß bei der Calciumbestimmung ausüben wird. Diese Schlußfolgerung korrespondiert mit einer Beobachtung von *Kerr*<sup>6</sup> über den störenden Einfluß des Strontiums bei einem Gehalt mehr als 4 ppm. Von *Williams* und *Wilson*<sup>7</sup> wurde mitgeteilt, daß dieser störende Einfluß durch Anwesenheit von  $\text{CO}_3^-$ -Ionen vermindert wird.

### Literatur

- <sup>1</sup> *D. Goldstein* und *C. Stark-Mayer*, *Anal. Chim. Acta* **19**, 437 (1958).
- <sup>2</sup> *D. Goldstein*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **21**, 339 (1959).
- <sup>3</sup> *E. Bayer* und *G. Schenk*, *Chem. Ber.* **93**, 1184 (1960).
- <sup>4</sup> *M. Vrchlabsky* und *A. Okaš*, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* **27**, 246 (1962).
- <sup>5</sup> *F. Umland* und *K. U. Meckenstock*, *Z. anal. Chem.* **176**, 96 (1960).
- <sup>6</sup> *I. R. W. Kerr*, *Analyst* **85**, 867 (1960).
- <sup>7</sup> *K. T. Williams* und *I. R. Wilson*, *Anal. Chem.* **33**, 244 (1961).
- <sup>8</sup> *Н. П. Комарь*, *Труды хим. ф-та Харков. Госид. Унив.* **18**, 117 (1957).
- <sup>9</sup> *В. И. Толмачев*, *Труды хим. ф-та Харков. Госид. Унив.* **8**, 65 (1951).