

Spektrophotometrische Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstante des Komplexes von Strontium mit Magon

Von

Tanja Ch. Simeonowa

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

und

Kalojan R. Zwetanov

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1974)

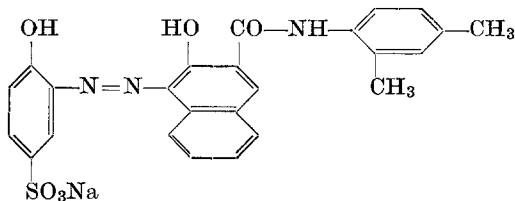
Spectrophotometric Determination of the Composition and Stability Constant of the Complex of Strontium with Magon

Sr^{2+} has been found to form with "Magon" [sodium 1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalene-1'-(2-hydroxybenzene-5-sulphonate)] in 15% ethanol in the pH range 12–13 a stable red complex ($\lambda = 495$) in the ratio $\text{Sr}^{2+} : \text{H}_2\text{R} = 1 : 2$. At optimum pH the absorption maximum is attained in 20 minutes and the complex is stable for 3 hours. The composition of the complex was found by the method of isomolar series. A regression equation has been deduced by the procedure of *Komar*⁶ and *Tolmatchev*⁷, and the values of the molar extinction coefficient of absorption and stability constant of the complex determined.

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung unserer vergleichenden quantitativen Untersuchungen des Verhaltens von Strontium gegen mit den Erdalkali-Elementen chelatbildenden Reagentien. Nach unseren Untersuchungen¹ über die Wechselwirkung des Strontiums mit Glyoxalbis(2-hydroxyanil) war von Interesse die Reaktion mit „Magon“-Natrium-1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1'-(2-hydroxybenzol-5-sulfonat) zu studieren.

Mann und *Yoe*^{2, 3} wandten zuerst das Magon als Reagens zur Magnesiumbestimmung an. Später fanden *Maurice*⁴ sowie *Apple* und *White*⁵ eine analytische Anwendung des Reagens bei der Magnesiumbestimmung in Zink- und Berylliumoxid. Alle Autoren heben die

große Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Magon und Magnesium hervor. Der von *Mann* und *Yoe* in Wasser/Äthanol bei $\text{pH} = 9$ und $\lambda = 510$ bestimmte molare Extinktionskoeffizient ist 26 500. Gleichzeitig wurde auf die störende Wirkung einer Reihe von Elementen, besonders des Calciums, hingewiesen.



In unserer vorliegenden Arbeit untersuchten wir das Verhalten von Strontium gegen Magon und bestimmten einige charakteristische Größen der gebildeten Komplexverbindung.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die quantitativen und qualitativen 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. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ wurde in 30proz. Äthanol, Magon in 0,1*n*-NaOH (in 30proz. Äthanol) gelöst; als Puffer diente Glykokoll + NaOH in Wasser. Die Lösungen wurden in bestimmten Verhältnissen gemischt, wobei die spektrophotometrierte Arbeitslösung in 15proz. Äthanol hergestellt wurde.

a) Vorversuche

Magon ist in Wasser, Äthanol, Wasser—Äthanol-Gemisch und alkalischen Gemischen relativ wenig löslich, was gewisse Begrenzungen verursacht; in sauren Medien ist es unlöslich.

Die Versuche haben gezeigt, daß Sr^{2+} mit Magon in 15proz. Äthanol im pH-Bereich 12,0—13,5 eine beständige rote Verbindung bildet. Bei anderen pH-Werten und Äthanolkonzentrationen entstehen ganz unbeständige rot-violette Färbungen. Im optimalen Bereich ($\text{pH} = 12,3$ —13,3) erreicht die rote Färbung ihre maximale Intensität nach 20 Min. und bleibt 3 Stdn. unverändert. Ihr Maximum liegt bei 495 nm, das des Reagens selbst, des Magon, bei 540 nm; beim Verdünnen der farbigen Lösungen verändert sich die Lage des Absorptionsmaximums nicht.

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

Die Untersuchung der Zusammensetzung des gebildeten Komplexes nach dem Verfahren der isomolaren Reihe wurde bei 25 °C und pH = 12,45 in 15 Vol% Äthanol durchgeführt; Konzentrationen: $c_{\text{Sr}^{2+}} = c_{\text{H}_2\text{R}} = 1 \cdot 10^{-3}$ M. Es wurde bei $\lambda = 495$ nm spektrophotometriert, 20 Min. nach der Vermengung der Lösungen in Küvetten mit $l = 0,3057$ cm gegen eine alle benützten Reagentien enthaltende Blindprobe; statt der $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde 30proz. Äthanol zugegeben (Tab. 1).

Tabelle 1

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$c_{\text{Sr}^{2+}}/\text{H}_2\text{R}$	4:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:8	1:9
D	0,093	0,132	0,178	0,234	0,230	0,215	0,210	0,170	0,135	0,105

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

c) *Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten und der Stabilitätskonstante*

Zur experimentellen Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der Absorption und der Stabilitätskonstante der Komplexverbindung wurde das *Komar*-Verfahren⁶ benützt; die Versuchsergebnisse wurden nach *Tolmatshev*⁹ ausgewertet.

Versuchsbedingungen: pH = $13 \pm 0,05$; Temp. 25 °C; Lösungen in 15 Vol% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Spektrophotometrierung bei $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm 20 Min. nach der Zugabe von Magon in Küvetten mit $l = 0,3045$; Glykokoll-Puffer.

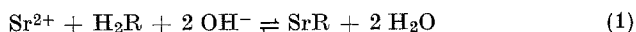
Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 angeführt. Die graphische Darstellung von

$$\frac{1}{\epsilon} \text{ gegen } \frac{1}{\sqrt[3]{D^2}}$$

gibt eine Gerade, die Extrapolation auf

$$\frac{1}{\sqrt[3]{D^2}} = 0 \text{ für } \frac{1}{\epsilon} = 1,37 \cdot 10^{-4}.$$

Bei der Bestimmung der obigen Größen und Anwendung des Verfahrens von *Komar* und *Tolmatschev* haben wir folgenden Reaktionsmechanismus angenommen:



oder bei Addition der Gl. (1) und (2):

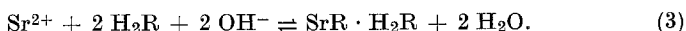


Tabelle 2

Ver- such Nr.	$c_{\text{Sr}^{2+}}$ Mol/l	$c_{\text{H}_2\text{R}}$ Mol/l	D 495 HM	$\bar{\epsilon}$	$\frac{1}{\epsilon}$	$\frac{1}{\sqrt[3]{D^2}}$	$[\text{SrR} \cdot \text{H}_2\text{R}]$	K
1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,148	4878	$2,050 \cdot 10^{-4}$	3,575	$6,673 \cdot 10^{-5}$	$1,668 \cdot 10^9$
2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,350	5747	$1,740 \cdot 10^{-4}$	2,014	$1,578 \cdot 10^{-4}$	$4,931 \cdot 10^8$
3	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,555	6075	$1,645 \cdot 10^{-4}$	1,481	$2,502 \cdot 10^{-4}$	$2,317 \cdot 10^8$
4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,758	6223	$1,607 \cdot 10^{-4}$	1,203	$3,418 \cdot 10^{-4}$	$1,335 \cdot 10^8$
5	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,970	6359	$1,571 \cdot 10^{-4}$	1,021	$4,373 \cdot 10^{-4}$	$0,875 \cdot 10^8$

$\bar{\epsilon}$ Extinktionskoeffizient, berechnet bei den gegebenen Versuchsbedingungen;

$[\text{SrR} \cdot \text{H}_2\text{R}]$ die berechnete Konzentration der bei jedem einzelnen Versuch dargestellten Komplexverbindungen;

K die bei jedem einzelnen Versuch berechnete Stabilitätskonstante.

Dieser von uns vermutete Mechanismus wurde auf Grund quantenmechanischer und sterischer Erwägungen angenommen, was mit den von *Harvey* und Mitarb.⁸ mitgeteilten Versuchsergebnissen für Komplexverbindungen der Erdalkalien mit analogen chelatbildenden Reagentien der Zusammensetzung MR_2 übereinstimmt. Bei der Untersuchung dieser Komplexe nach dem Verfahren der kontinuierlichen Veränderungen weisen *Young* und *Sweet*⁹ auf die Anwesenheit dreier Komplexe hin, bei denen das Verhältnis von Metall zu Reagens 1:1, 1:2 bzw. 1:3 ist. Dabei koordiniert die Hauptverbindung, Verhältnis 1:1, im allgemeinen 2 Moleküle Wasser. Sie können entsprechend durch ein oder zwei Moleküle des chelatbildenden Reagens ersetzt werden. Es ist zu bemerken, daß diese Ersetzung praktisch sehr schnell verläuft, was einem Ablauf der Reaktion nach der Gl. (3) entspricht.

Der Gl. (3) entspricht folgende Stabilitätskonstante:

$$K = \frac{[\text{SrR} \cdot \text{H}_2\text{R}]}{[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{R}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2}$$

Nach den Literaturangaben^{6, 7} wird die Abhängigkeit

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = f\left(\frac{1}{n+1\sqrt{D}}\right)$$

durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{n+1}{n^n \cdot \varepsilon \cdot K} \sqrt[n]{\frac{1^n}{n^n \cdot \varepsilon \cdot K}} \cdot \frac{1}{n+1\sqrt{D}}$$

worin

- $\bar{\varepsilon}$ der experimentelle molare Extinktionskoeffizient, berechnet bei den Bedingungen jedes Versuches;
- ε der tatsächliche Extinktionskoeffizient der Komplexverbindung;
- n das stöchiometrische Verhältnis Metall : Ligand;
- D die bei jedem Versuch gemessene optische Dichte;
- l die Dicke der absorbierenden Schicht und
- K die Stabilitätskonstante

bedeutet.

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

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = (1,37 \pm 0,22) \cdot 10^{-4} + (0,188 \pm 0,084) \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{D}}$$

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

Der berechnete tatsächliche molare Extinktionskoeffizient der Komplexverbindung des Strontiums (Sr^{2+}) mit Magon (H_2R) ist

$$\varepsilon = 7280 \pm 445.$$

Bei $N = 5$ und $P = 95$ wurde die Stabilitätskonstante der dargestellten Komplexverbindung $K = (5,23 \pm 1,97) \cdot 10^8$ für die einzelne Messung und als signifikanter Mittelwert der Konstante $K = (5,23 \pm 2,25) \cdot 10^8$ berechnet.

Die graphische Lösung der Abhängigkeit

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = f\left(\frac{1}{\sqrt[3]{D}}\right)$$

ist in voller Übereinstimmung mit der algebraischen Lösung.

Literatur

- ¹ K. *Zvetanov* und T. *Simeonowa*, Mh. Chem. **104**, 80 (1973).
- ² C. K. *Mann* und J. H. *Yoe*, Anal. Chem. **28**, 202 (1956).
- ³ C. K. *Mann* und J. H. *Yoe*, Anal. chim. Acta **16**, 155 (1957).
- ⁴ M. J. *Maurice*, Anal. chim. Acta **20**, 181 (1959).
- ⁵ R. F. *Apple* und J. C. *White*, Talanta **8**, 419 (1961).
- ⁶ H. П. *Комарь*, Труды хим. ф-та Харьков, Гозид. Унив., **18**, 117 (1957); Chem. Abstr. **52**, 7000i.
- ⁷ В. И. *Толмачев*, Труды хим. ф-та Харьков, Гозид. Унив., **8**, 65 (1951).
- ⁸ A. E. *Harvey*, J. M. *Komarny* und G. M. *Wyatt*, Anal. Chem. **25**, 498 (1953).
- ⁹ A. *Young* und T. R. *Sweet*, Anal. Chem. **27**, 418 (1955).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. K. Zvetanov
Wissenschaftliches Forschungsinstitut
für NE-Metallurgie
Chr.-Botev-Str. 84b
Plovdiv
Bulgarien