

Die Reaktion von Ce(III), Th(IV) und U(VI) mit Chinizarin grün und seinem nichtsulfonylierten Grundkörper

Von

I. M. Issa, K. A. Idriss und M. M. Seleim

Abteilung Chemie, naturwissenschaftliche Fakultät, Assiut-Universität,
Assiut, Ägypten

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1976;
in endgültiger Form am 16. Januar 1977)

The Reaction of Ce(III), Th(IV), and U(VI) With Quinizarin Green and Its Non-Sulphonated Derivative

The reaction of 1,4-(2'-sulpho-4'-methylanilino)anthraquinone (quinizarin green, *QG*) and its non-sulphonated derivative (*NSQG*) with Ce(III), Th(IV), and U(VI) was investigated. Spectrophotometric and conductometric studies were carried out to investigate the stoichiometry of the complexes formed. The studies revealed the formation of 1:1 and 1:2 (*M:L*) complexes. The apparent stability constants of the different complexes were determined. The structure of the ligand in the solid chelates was studied by IR spectrophotometry which showed that the chelate formation takes place through the oxygen of the C=O group and the α -imino nitrogen.

Einleitung

Das spektrophotometrische Verhalten bezüglich der Stöchiometrie, Struktur und Stabilität von Metallchelaten einiger Hydroxyanthrachinone wurde von vielen Autoren¹ untersucht. Obwohl die Amino- und Arylaminoanthrachinone als Farbstoffe und histologische Reagentien dienen, wurden bisher noch keine quantitativen Informationen über ihre Chelate berichtet.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist die Erforschung der Reaktion von Chinizarin grün (*QG*) und dessen nichtsulfonyliertem Grundkörper (*NSQG*) mit Ce(III), Th(IV) und U(VI), um mit Hilfe von spektrophotometrischen und konduktometrischen Verfahren die Fähigkeit der beiden Verbindungen zur Bildung stabiler Metallkomplexe zu prüfen.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten $10^{-3}M$ -Lösungen von *NSQG* und von *QG* in absol. *EtOH*, ferner wäfr. Lösungen von *QG* in zweifach destilliertem Wasser, schließlich von *NSQG* in $0,1M$ -*NaOH*. Die Vorratslösungen des Perchlorats von Ce(III) sowie die von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (purum) wurde durch Lösen des Salzes in doppelt destilliertem Wasser bereitet, die von $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ durch Lösen von UO_3 in einer bekannten Menge von HClO_4 und Verdünnen. Die $10^{-2}M$ äthanolischen Lösungen von Ce(III), Th(IV) und UO_2^{2+} wurden aus den analysenreinen Chloriden bzw. Acetaten (analaR) mit absol. Äthanol hergestellt. Der Metallgehalt der Lösung wurde nach bekannten Methoden² ermittelt. Pufferlösungen von Borsäure, Borax, Bernsteinsäure und Natriumsulfat mit einem pH-Wert von 3—9 wurden nach Britton³ hergestellt.

Die konduktometrischen Titrationsen wurden unter Anwendung einer Leitfähigkeitsbrücke von Pye und einer Leitfähigkeitszelle vom Eintauchtyp durchgeführt. Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mit einem Spektrophotometer von Unicam S.P. 500 aufgezeichnet. Die IR-Spektren (KBr) der org. Liganden und ihrer festen Chelate wurden mit einem Infrarot-Spektrophotometer von Beckman aufgenommen.

Herstellung der festen Komplexe

Die Metallkomplexe des *NSQG* wurden durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der org. Verbindung mit der alkoholischen Lösung des Metallsalzes im molaren Verhältnis 2 : 1 während 15—20 Min. auf einem Wasserbad unter Rückfluß dargestellt. Nach Abkühlen wurden die feinen Kristalle abfiltriert, mit Äthanol gewaschen, getrocknet und in einem Exsikkator über getrocknetem Silikagel aufbewahrt.

Die *QG*-Komplexe lassen sich in wäfr. Lösungen herstellen. Die Chelate von Th(IV) wurden bei einem pH-Wert von 4,5, jene von Ce(III) und U(VI) bei einem pH-Wert von 7,5 hergestellt; ihr spektrales Verhalten war vom pH-Wert abhängig.

Ergebnisse und ihre Diskussion

I. Reaktionen in Lösung

a) Spektrophotometrische Messungen

Da das spektrale Verhalten von *QG* und *NSQG* durch eine Veränderung des pH-Wertes⁴ infolge einer tautomeren Wechselwirkung zwischen der Imino- und der benachbarten C=O-Gruppe beeinflusst wird, scheint es interessant zu sein, den für die Farbentwicklung der Chelate geeigneten pH-Wert durch Einwirkung des org. Liganden auf die zu untersuchenden Metallionen ausfindig zu machen. Die mit *QG* erhaltenen Resultate weisen darauf hin, daß die stärkste Farbentwicklung sowohl für die Komplexe mit Ce(III) als auch mit U(VI) bei einem pH-Wert von 7,5 und für die Th(IV)-Komplexe bei 4,5 erreicht wird.

Wie aus Abb. 1 a und 1 b ersichtlich, haben die zwei sich überlappenden Banden (bei 570 und 620 nm), welche die Ce(III)- und Th(IV)-Komplexe von *QG* charakterisieren, unabhängig von der Konzentration

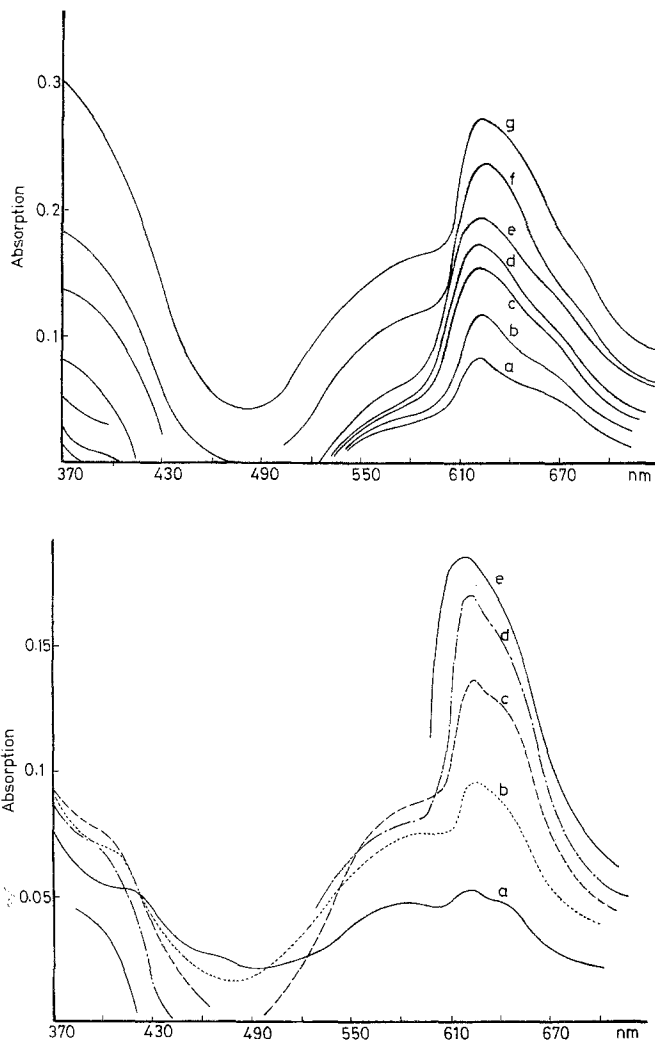


Abb. 1. Absorptionsspektren des Th(IV)-Komplexes bei pH 4,5. *QG* durchwegs $2,5 \times 10^{-4}M$. Th(IV) = a $5 \times 10^{-4}M$, b $1 \times 10^{-4}M$, c $2 \times 10^{-4}M$, d $2,5 \times 10^{-4}M$, e $3 \times 10^{-4}M$, f $4,0 \times 10^{-4}M$

des Liganden oder des Metallions und dem Verhältnis ihrer Konzentrationen die gleiche Eigenart. Der Komplex von U(VI) mit *QG* zeigt ein Spektrum mit nur einer Bande, die sich bei 640 nm befindet. Die beobachtete Rotverschiebung der 550 nm-Bande im Spektrum von *QG*, die durch die Komplexbildung verursacht wird, weist auf einen erhöhten

Übergang von Ladungen hin, der einen weniger kovalenten Charakter der Bindung Metall—Ligand als mit Wasserstoff kennzeichnet.

Bei *NSQG* wies die Anwendung von Pufferlösungen in wässrigem oder verdünntem alkoholischem Medium schwach auf Bildung von

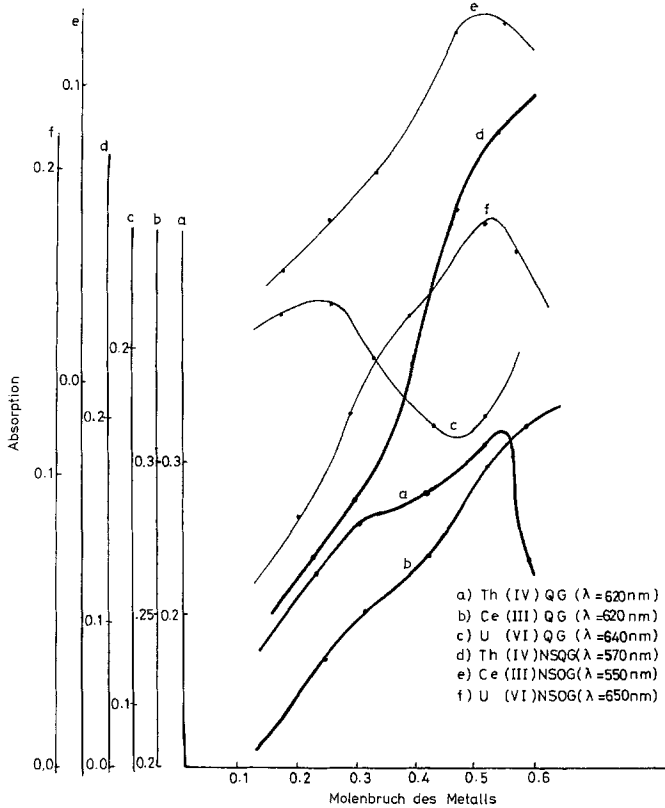


Abb. 2. Stöchiometrie der *QG*- und *NSQG*-Komplexe bei Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variation

Metallkomplexen hin, aber die erhaltenen Absorptionswerte waren zu schwach, um eine gründliche Untersuchung zu rechtfertigen. Andererseits aber geben die in Äthanol gemessenen Spektren den klaren Beweis einer Chelatbildung. Es läßt sich daher folgern, daß die *NSQG*-Komplexe in wässrigen Lösungen teilweise hydrolysiert sind. Die Spektren der *NSQG*-Komplexe in Äthanol zeigen bei 580 nm eine Bande und bei den Th(IV)-Chelaten in der Nähe von 620 nm eine Schulter, sowie bei den Ce(III)-Komplexen bei 550 nm eine Bande mit einer Schulter bei 610 nm.

Die Spektrogramme der U(VI)-Komplexe zeigen eine Bande mit längerer Wellenlänge ($\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$) und eine Schulter in der Nähe von 590 nm .

Das stöchiometrische Verhältnis der in Lösung entstandenen Komplexe wurde nach dem kontinuierlichen Variationsverfahren von Job⁵ (Abb. 2) und ebenso nach dem molaren Verhältnis⁶ (Abb. 3), dem Ver-

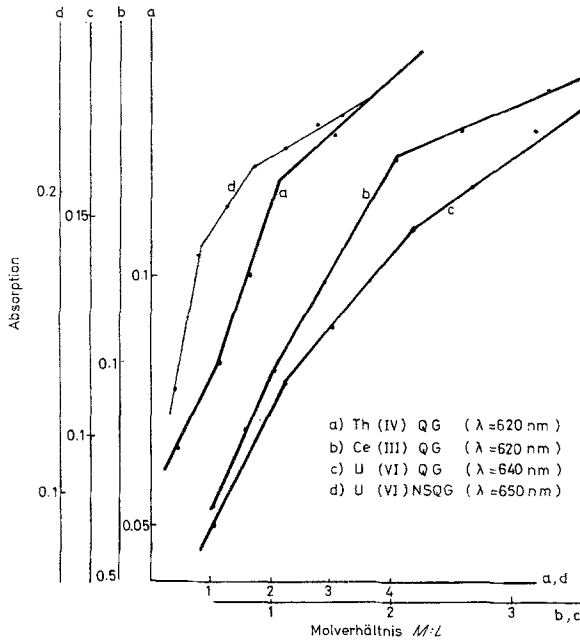


Abb. 3. Stöchiometrie der *QG*- und *NSQG*-Komplexe bei Anwendung der Molverhältnis-Methode

hältnis der Neigung⁷, ferner nach der Geraden-Methode⁸, sowie nach begrenzenden logarithmischen Methoden⁹ bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse weisen auf die Bildung von 1 : 1 sowie von 1 : 2-Komplexen hin.

b) Konduktometrische Messungen

Die konduktometrischen Titrationsen der $10^{-4}M$ -Lösungen des Metallchlorids oder -acetates wurden mit einer $10^{-3}M$ -wäßrigen Lösung von *QG* durchgeführt, bei *NSQG* jedoch die Messungen im alkoholischen Medium gemacht. Einige repräsentative Kurven, aus denen hervorgeht, daß die auftretenden Knickpunkte einer Komplexbildung mit molaren Verhältnissen ($M : L$) von 1 : 1 und 1 : 2 entsprechen, sind in Abb. 4 dargestellt.

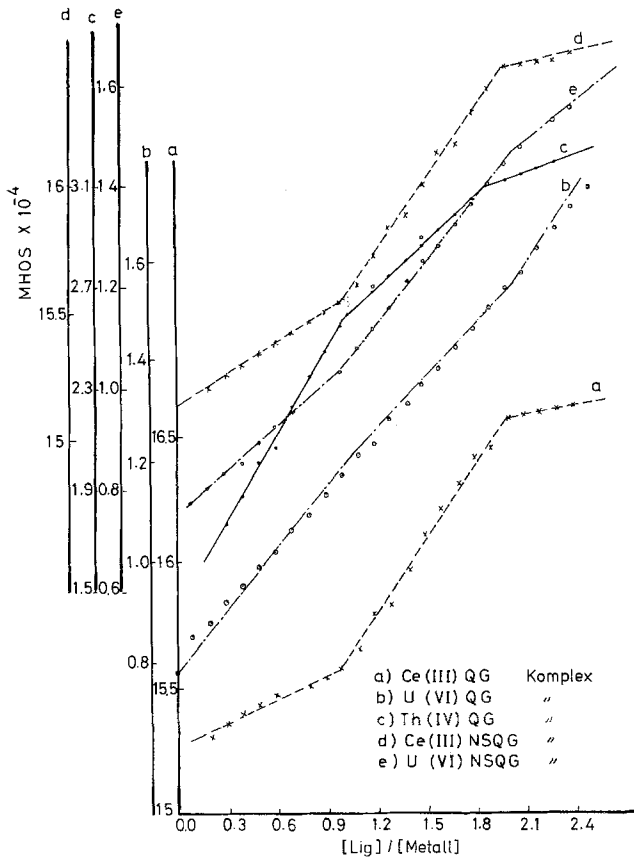


Abb. 4. Konduktometrische Titration einer $10^{-4}M$ -Metall-Lösung mit $10^{-3}M$ -QG oder -NSQG

Tabelle 1. Scheinbare Stabilitätskonstanten von QG- und NSQG-Komplexen

Typ der Komplexe	$\log \beta$	ΔG° (kcal/mol)
1: 1 Th(IV)—QG	5,15	7,02
1: 2 Th(IV)—QG	10,06	13,72
1: 1 U(VI)—QG	4,44	9,05
1: 2 U(VI)—QG	8,63	11,77
1: 1 Ce(III)—QG	4,99	6,8
1: 2 Ce(III)—QG	10,17	13,87
1: 1 Th(IV)—NSQG	6,18	8,43
1: 2 Th(IV)—NSQG	8,35	11,39
1: 1 U(VI)—NSQG	5,66	7,72
1: 2 U(VI)—NSQG	10,23	13,95
1: 1 Ce(III)—NSQG	7,72	10,53
1: 2 Ce(III)—NSQG	8,25	11,25

Stabilitätskonstanten der Metallchelate

Die Werte für den $\log \beta$ und ΔG° , die in den für die Komplexbildung günstigen Medien erhalten wurden, sind in Tab. 1 angegeben. Es ist ersichtlich, daß die Stabilität der Metallchelate beim nichtsulfoziierten

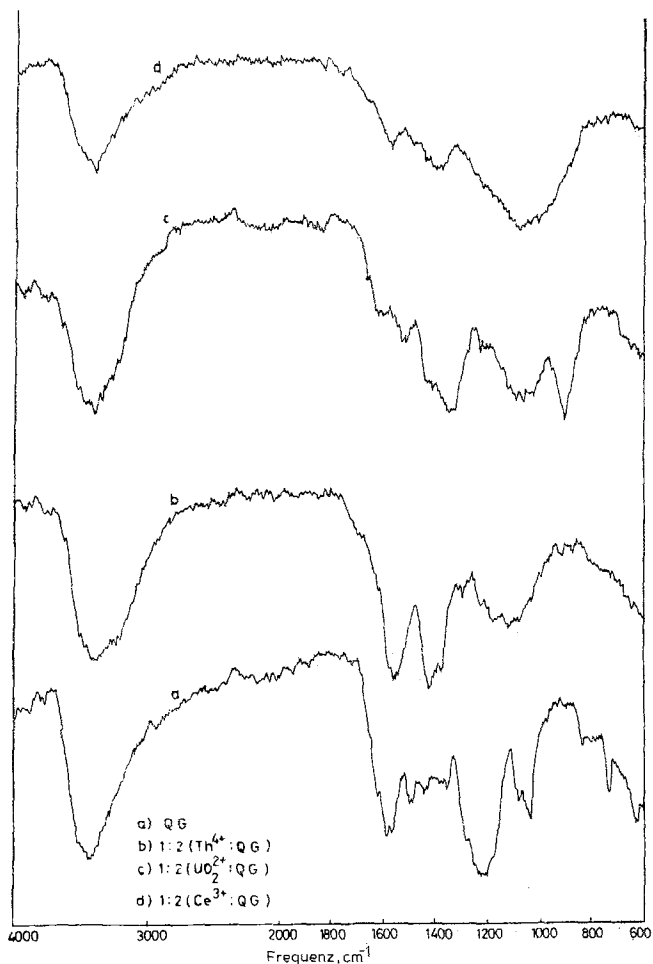


Abb. 5. Die IR-Spektren von Metallchelaten des Chinizarinrings

NSQG größer ist als bei *QG*. Es wurde gefunden, daß die Bande bei 280 nm, die schon früher dem Übergang $\pi-\pi^*$ bei den C=O-Gruppen in *QG* zugeschrieben wurde¹⁰, bei der Komplexbildung eine auffallende Rotverschiebung nach 320 nm erfährt. Diese Rotverschiebung entspricht einem leichteren Übergang und einer stärkeren Überlappung der mole-

kularen Orbitale der C=O-Gruppen und des C=C-Systems in den Ligandengruppen. Dieses Verhalten ist jenem, das in alkalischen Medien beobachtet wird⁴, und das zur Bildung von Ionenarten führt sowie

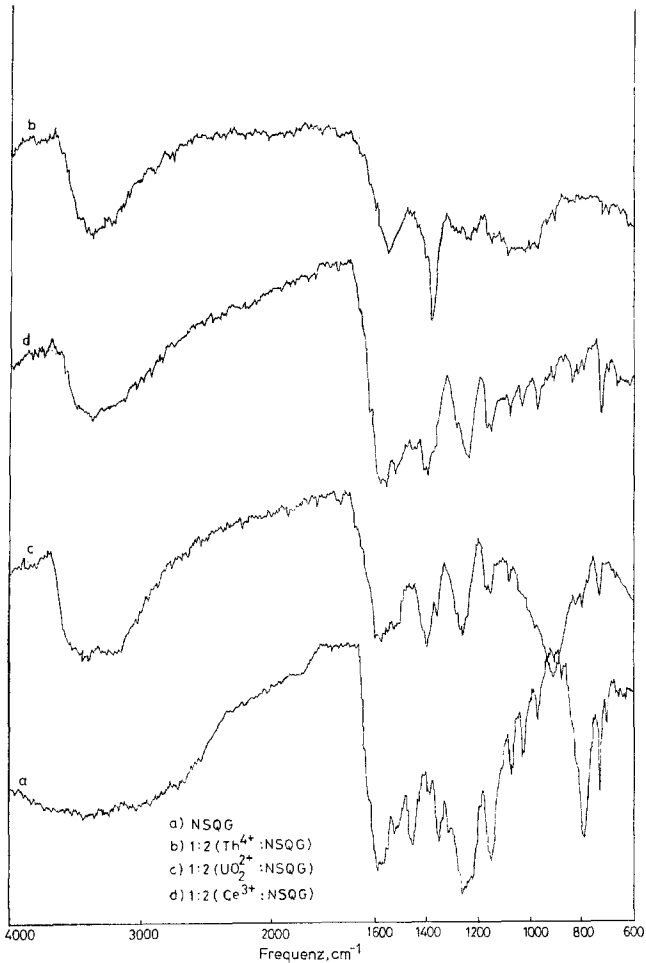


Abb. 6. Die IR-Spektren von Metallchelaten des nichtsulfoierten Grundkörpers, *NSQG*

anzeigt, daß die *M*—O-Bindungen einen deutlichen ionischen Charakter haben, ganz ähnlich.

Infrarot-Spektren der festen Komplexe

Die Infrarot-Spektren der festen Chelate zeigen, mit jenen der organischen Liganden verglichen, eine Überlappung der Bindungen von

$\omega_{C=O}$ mit $\omega_{C=C}$ in der Nähe von 1600 cm^{-1} an. Eine Rotverschiebung, die bei $\omega_{C=O}$ beobachtet wird (5 und 6), weist darauf hin, daß die Chinon-Struktur von den Substituenten beeinflußt wird. Die Infrarot-Banden von ω_{NH} , die in den Spektren der freien Liganden bei 1460 cm^{-1} liegen, erleiden bei der Komplexbildung mit den Metallionen eine Rotverschiebung. Die Intensität der Bande nimmt infolge der Verdrängung des Wasserstoffes aus einer NH-Gruppe bei der Komplexbildung ersichtlich ab. Daher zeigen die im IR-Bereich festgestellten Veränderungen bei den Banden, die den NH-Gruppen oder CO-Gruppen und dem Chinon-System entsprechen, daß die Koordinierung der organischen Liganden mit den Metallionen durch den Carbonyl-Sauerstoff und den Imin-Stickstoff stattfindet.

Literatur

- ¹ *I. M. Korenman* und *A. A. Kornakova*, Trudy Khim. Tekhnol. **2**, 548 (1959); *K. Banerji* und *K. Dey*, J. Sci. Ind. Res. **20** (13), 375 (1961); *R. L. Seth* und *A. K. Dey*, J. Indian Chem. Soc. **39**, 727 (1962); *K. C. Srivastava* und *A. K. Dey*, Indian J. Chem. **1**, 242 (1963); *E. G. Kiel* und *P. M. Heertjes*, J. Soc. Dyers Colour. **79**, 363 (1963); *S. P. Sangal*, Microchem. J. **9**, 26 (1965); *E. A. Biryuk*, *V. A. Naravenko* und *R. V. Rovitskaya*, Zh. Anal. Khim **23**, 1795 (1968); *H. G. R. Gillet*, C.r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **226**, 683 (1968); *K. C. Srivastava* und *S. J. Banerji*, J. prakt. Chem. **38**, 327 (1968); Austral. J. Chem. **20**, 1385 (1967); *I. M. Issa*, *R. M. Issa* und *Y. Z. Ahmed*, Microchem. J. **18**, 569 (1973); *I. M. Issa*, *R. M. Issa*, *A. M. Hammam* und *K. A. Idriss*, Egypt. J. Chem. **18**, 2 (1975).
- ² *W. Scott* und *H. Furman*, Standard Methods of Chemical Analysis, 6. Aufl. Van Nostrand. 1962.
- ³ *H. T. S. Britton*, Hydrogen ions, 4. Aufl. Chapman & Hall. 1952.
- ⁴ *K. A. Idriss*, *I. M. Issa* und *M. M. Seleim*, im Druck.
- ⁵ *P. Job*, Ann. Chim. **10**, 9, 113 (1928); *F. G. Shrif* und *A. M. Awad*, Inorg. Nucl. Chem. **24**, 179 (1962).
- ⁶ *G. H. Yoe* und *A. L. Jones*, Ind. Engng. Chem. (Analyt. edit.) **16**, 111 (1944).
- ⁷ *A. E. Harvey* und *D. L. Manning*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4488 (1950).
- ⁸ *E. Asmus*, Z. Analyt. Chem. **178**, 104 (1960).
- ⁹ *A. E. Bent* und *C. L. French*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 5681 (1941).
- ¹⁰ *G. Schwarzenbach*, Die Komplextometrische Titration, 4. Aufl. Stuttgart: Enke. 1960.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. K. A. Idriss
Abteilung Chemie
Naturwissenschaftliche Fakultät
Assiut-Universität
Assiut
Ägypten