

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Eduard Ružička; Jan Lasovský

Floreinreaktion mit Quecksilber- (I) und Silber- Ionen

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
10 (1969), No. 1, 395--403

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119921>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1969

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Institut für organische, analytische und physikalische  
Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
Leiter des Instituts: Prof. RNDr. E. Ružička, CSc.*

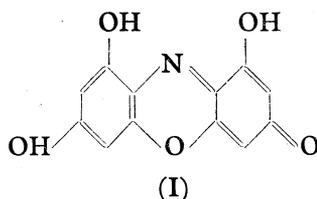
## FLOREINREAKTION MIT QUECKSILBER-(I) UND SILBER- IONEN

E. RUŽIČKA — J. LASOVSKÝ

(Eingegangen am 30. 7. 1968)

Florein (I)<sup>6, 7</sup> (1, 7, 9-Trihydroxyphenoxazon-(3)) bietet mit vielen Kationen Lösungen von charakteristisch blauer bis violetter Färbung dar. Viele von diesen Lösungen können gleichzeitig in Abhängigkeit vom pH-Wert und Kationenkonzentration Niederschläge<sup>1</sup> bilden. Einwertige Kationen weisen — zum Unterschied von vielwertigen Kationen — keine besonders färbigausgeprägte Reaktionen<sup>1</sup> auf.

Florein (I) kann man also als Reagens mit grösserer Anzahl von isolierten komplexbildenden Systemen<sup>1</sup> betrachten und man kann also die Entwicklung von vielkernigen Komplexen vorzunehmen. Komplexverbindungen, in denen es zur Koordination einer grösseren Ligandenanzahl kommen würde, sollen nicht nötig bei der Reaktion mit einwertigen Kationen vorausgesetzt werden.



Das Ziel dieser Arbeit beruht in der Aufklärung von stöchiometrischen bei der Floreinreaktion mit Quecksilber(I)-sowie Silber(I)-Ionen herrschenden Verhältnissen als auch in der Bestimmung einer scheinbaren Stabilitätskonstante einzelner in der Lösung sich befindlichen Lösungen.

Es gibt eine ganze Reihe von Methoden, die sich mit der Folgerung komplexbildender Reaktionen befassen.<sup>2</sup> Da man wie es schon gesagt wurde — blos die Bildung von  $Me_gX$ -Komplexen voraussetzen kann, haben wir im Verlauf dieser Arbeit von der Bjerrumschen Methode Gebrauch gemacht.<sup>3, 4, 51</sup>

Bei der weiteren Darlegung wurden einige Symbolen und Abkürzungen angewandt:

X . . . . . bezeichnet Florein

Me . . . angewandtes einwertiges Kation

$C_{Me}$  . . . analytische Gesamtkationenkonzentration

$C_x$  . . . . analytische Gesamtfloreinkonzentration  
 $[ ]$  . . . . Gleichgewichtskonzentrationen  
 $g$  . . . . Anzahl von einwertigen komplexgebundenen Kationen  
 $\bar{n}$  . . . . Bjerrumsche komplexbildende Funktion  
 $k_g$  . . . . konsekutive Bildungskonstante vom  $g$ -igen Komplexe  
 $K_g$  . . . . Stabilitätskonstante des  $g$ -igen Komplexes  
 $x$  . . . . Separationsfaktor

Laut des Bjerrumschen Gesetzes können wir eine Reihe von stufenweisen Gleichgewichten definieren, wie folgt:



Konsekutive komplexbildende Konstanten sind dann folgende:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \frac{[\text{MeX}]}{[\text{Me}][\text{X}]} \\
 k_2 &= \frac{[\text{Me}_2\text{X}]}{[\text{MeX}][\text{Me}]} \\
 k_3 &= \frac{[\text{Me}_3\text{X}]}{[\text{Me}_2\text{X}][\text{Me}]} \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Die Mittelzahl von komplexgebundenen Metallionen, die auf ein Floreinmolekül (Bjerrumsche Funktion) entfallen, ist mit dem Ausdruck

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{Me}} - [\text{Me}]}{C_x}
 \tag{3}$$

gegeben.

Die Funktion  $\bar{n} = f(p[\text{Me}])$ , die am meisten graphisch ausgedrückt wird, dient dann zur Bestimmung von stöchiometrischen Verhältnissen als auch von konsekutiven Konstanten. Es werden hier nicht alle Bestimmungsweisen von solchen Konstanten beschrieben, wir werden uns blos auf einfache originelle Bjerrumsche Weise beschränken.

Für den Wert eines Separationsfaktors  $x \geq 1$ , eventuell  $x \sim 1$  kann die Gleichung (4) benutzt werden

$$k_g = \left( \frac{1}{[\text{Me}]} \right) \bar{n} = g - 0,5
 \tag{4}$$

Scheinbare Stabilitätskonstanten einzelner Komplexe werden wir dann mit Hilfe der Gleichung (5) gewinnen:

$$K_g = \prod_{g=1}^g k_g \quad (5)$$

### Experimenteller Teil

Florein(I) wurde durch Floroglucinreaktion im ätherischen Medium mit Salpetersäure<sup>6</sup> oder durch Floroglucinreaktion im Essigsäuremedium unter Anwesenheit der rauchenden Salpetersäure dargestellt.<sup>7</sup>

Der Reinheitsgrad sowie Reinheitskontrolle sind in vorangehender Mitteilung<sup>1</sup> angeführt.

Für pH-Messungen sowie EMK-Messung hat man sich mit Radiometer PHM-4 (Kopenhagen), mit einer gläsernen, silbernen und glänzenden elektrolytisch mit Quecksilberschicht überzogenen Platinelektrode bedient.<sup>8</sup> Die Referenzelektrode stellt hier gesättigte Kalomelektrode mit eingeschmolzenem Asbestfaser vor, die von der zu messenden Lösung mit einer Salzbrücke mit gesät.  $\text{KNO}_3$ -Lösung abgetrennt wurde. Der pH-Wert wurde mit 0,2 M Azetatpufferlösung, mit Salpetersäure sowie 0,5M Urotropinlösung instandgehalten. Titrationsen wurden im 0,1M  $\text{KNO}_3$ -Medium durchgeführt. Bei der Bestimmung von scheinbaren Stabilitätskonstanten wurde die Ionenstärke mit 2M- $\text{KNO}_3$  zu  $\mu = 0,2$  modifiziert. Es wurde eine auf 0,01ml geteilte Mikropipette gebraucht. Angewandte Chemikalien waren überwiegend analysenrein. Die Faktorisation von Metallionen wurde mit NaCl-Lösung unter einer potentiometrischen Indikation vorgenommen.

#### Potentiometrische Messungen.

Bei der Floreinreaktion mit  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen kommt es zur Komplexentwicklung mit solcher Stabilität, dass sich diese im Verlauf der potentiometrischen Titration mit einem Potentialsprung äussern wird.

An der Abb. 1 sind Titrationsen von  $10^{-4}$ M Floreinlösung im 20%igen Äthanol und im 0,1M- $\text{KNO}_3$ -Medium mit  $10^{-3}$ M Quecksilber-(I)-ionenlösung gezeigt. Es liegt nahe, dass es mit zunehmendem pH-Werte auch zum Heranwachsen von Anzahl der auf ein Floreinmolekül gebundenen Quecksilber-(I)-ionen kommt. Im starksauren Medium ist die Anwesenheit von einem einkernigen Komplex (mit pH 1,81) gut möglich. Beim höheren pH-Wert kommt es höchstwahrscheinlich zur Bildung von ein-, doppel- als auch dreikernigen Komplexen, die sich untereinander überdecken. Die komplexbildende Reaktion hängt merklich mit der Dissoziation einzelner - OH Gruppen zusammen.

In einem ziemlich alkalischen Medium (mit pH 6) sollte sich bei der Titration von Quecksilber-(I)-Ionen mit einer Floreinlösung quantitativ ein dreikerniger Komplex bilden, was auch bestätigt wurde (Abb. 2).

Diese einfache Weise konnte bei der Interpretation einer ähnlichen Reaktion mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen nicht ausgenutzt werden, da die sich bildenden Komplexe nur geringe Stabilität aufweisen, weshalb sie sich nur mit ungenügendem Potentialsprung äussern.

Abb. 1 Titration von  $10^{-4}$  M Floreinlösung im 20% igen Äthanol und 0,1 M  $\text{KNO}_3$  - Medium mit einer  $10^{-3}$  M Quecksilber-(I)-ionenlösung.

1. pH = 1,81,      2. pH = 1,98,  
3. pH = 5,03,      4. pH = 5,96.

B bezeichnet die Anzahl von den auf ein Mol Floreins zukommenden Quecksilber-(I)-ionen - Molen.

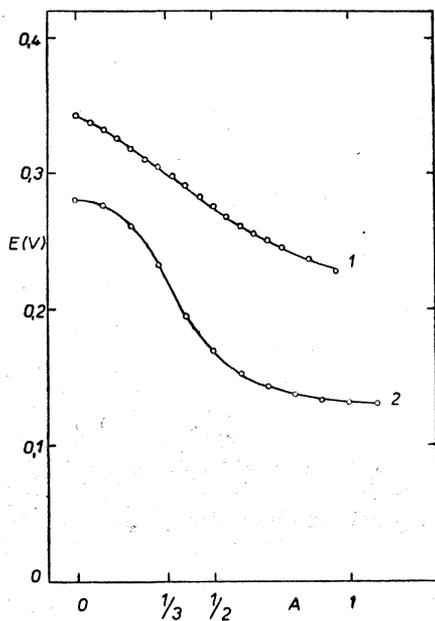
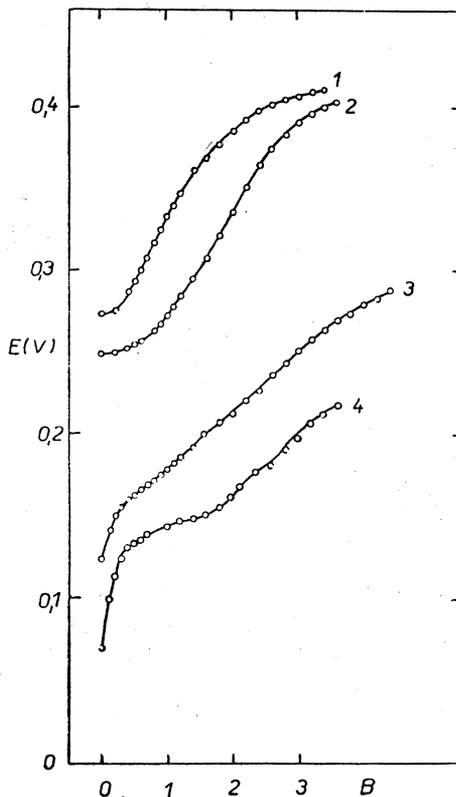


Abb. 2 Titration von  $10^{-4}$  M Quecksilber-(I)-ionenlösung mit  $5 \cdot 10^{-4}$  M Floreinlösung im 96% igen Äthanol im 0,1 M -  $\text{KNO}_3$  und Azetatpuffermedium.

1. pH = 3,75,      2. pH = 5,96.

A bezeichnet die auf ein Mol von Quecksilber-(I)-ionen zukommenden Floreinnmolen.

## EMK-Messungen bei Konzentrationselementen.

Zwecks ausführlicheren Studiums erwies sich als nötig Bedingungen zu finden, unter denen einzelne Komplexe sich in der Lösung vorfinden. Als bestens geeignet scheint ein solches Medium zu sein, dessen pH-Wert mit einer 0,25M Urotropinlösung instandgehalten wurde (in einer 20%igen Äthanollösung im Wasser).

Für Gleichgewichtskonzentrationen-Bestimmungen von Metallionen wurden Konzentrationselemente mit Metallelektroden vom ersten Typ ausgenutzt.

1. Im Falle der Quecksilber-(I)-Ionen wurden die EMK von *a* und *b*-Elementen, die sich bloß durch Anwesenheit von Reagens voneinander unterschieden, verglichen:
  - a)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ , 0,2M  $\text{KNO}_3$ , 0,25M Urotropin /gesät.  $\text{KNO}_3$ / ges.  $\text{KCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
  - b)  $\text{Hg}/\text{X}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , 0,2M  $\text{KNO}_3$ , 0,25M Urotropin /gesät.  $\text{KNO}_3$ / ges.  $\text{KCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
2. Ähnlich war es auch bei der Folgerung der Floreinreaktion mit Silberionen:
  - a)  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , 0,2M  $\text{KNO}_3$ , 0,25M Urotropin /gesät.  $\text{KNO}_3$ / ges.  $\text{KCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
  - b)  $\text{Ag}/\text{X}$ ,  $\text{Ag}^+$ , 0,2M  $\text{KNO}_3$ , 0,25M Urotropin /gesät.  $\text{KNO}_3$ / ges.  $\text{KCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

Die Berechnung von Gleichgewichtskonzentration der Metallionen wurde auf Grund der Gleichung (6) durchgeführt. Tabelle I und II.

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Me}}}{[\text{Me}]} \quad (6)$$

Tabelle I Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von Quecksilber-(I)-ionen wie auch der Bjerrumschen  $\bar{n}$  Funktion

$C_X \cdot 10^{-5}$	$C_{\text{Hg}} \cdot 10^{-5}$	$(C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}]) \cdot 10^{-5}$	p[Hg]	$\bar{n}$
9,9	1,11	0,98	5,88	0,099
9,8	2,19	1,85	5,64	0,189
9,71	3,26	2,93	5,48	0,30
9,62	4,3	3,84	5,35	0,39
9,52	5,34	4,86	5,32	0,51
9,44	6,18	5,65	5,28	0,59
9,26	8,3	7,7	5,22	0,83
9,1	10,2	9,5	5,14	1,04
8,9	12,0	11,2	5,08	1,25
8,78	13,8	13,0	5,05	1,48
8,63	15,5	14,5	4,98	1,68
8,48	17,0	15,8	4,93	1,86
8,2	20,2	17,9	4,64	2,18
8,06	21,6	19,0	4,58	2,35
7,8	24,5	19,6	4,31	2,50
7,7	25,9	19,7	4,21	2,56

Tabelle II Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von Silber-Ionen wie auch der Bjerrumschen  $\bar{n}$  Funktion

$C_X \cdot 10^{-5}$	$C_{Ag} \cdot 10^{-5}$	$(C_{Ag} - [Ag]) \cdot 10^{-5}$	p [Ag]	$\bar{n}$
2,48	0,99	0,24	5,12	0,09
2,45	1,96	0,52	4,84	0,21
2,42	2,91	0,52	4,62	0,215
2,40	3,84	0,81	4,52	0,35
2,38	4,76	0,85	4,41	0,355
2,32	7,4	1,19	4,21	0,51
2,27	9,1	1,65	4,13	0,73
4,95	0,99	0,37	5,21	0,07
4,9	1,96	0,64	4,88	0,13
4,85	2,91	0,87	4,69	0,18
4,8	3,84	1,14	4,57	0,24
4,76	4,76	1,54	4,49	0,32
4,67	6,53	1,74	4,32	0,37
4,63	7,4	1,88	4,26	0,41
4,54	9,1	2,69	4,19	0,59
9,9	9,9	4,7	4,28	0,47
9,8	19,6	7,3	3,91	0,74
9,62	38,4	8,1	3,52	0,84
9,44	56,6	10,2	3,33	1,08
9,34	65,3	13,7	3,29	1,47
9,26	74	18,4	3,25	1,98
9,1	91	19,2	3,14	2,10

## Diskussion

Für beide untersuchte Kationen wurden die Kurven mit  $\bar{n} = f(p[Me])$  konstruiert und Werte scheinbarer konsekutiven Stabilitätskonstanten graphisch abgelesen.

Für  $Hg_2^{2+}$ -Ionen gibt es folgende Werte:  $\log k_1 = 5,28$ ,  $\log k_2 = 4,96$ . Wie von den Konstantenwerten so auch von der Kurvenform ist ersichtlich, dass in diesem Fall einzelne Stufen voneinander nicht besonders abgetrennt sind (Abb. 3).

Bei den  $Ag^+$ -Ionen dagegen kommt es bei den Werten zweier primären konsekutiven Konstanten der Stabilität zu einer ziemlich grossen Abänderung,  $\log k_1 = 3,22$ ,  $\log k_2 = 3,34$  (Abb. 4). Für verschiedene analytische Gesamtkonzentrationen von Florein blieb die Bjerrumsche  $\bar{n}$ -Funktion unverändert  $\bar{n} = f(C_X)$ , wodurch auch eine Voraussetzung bestätigt wird, dass es zu keiner Komplexbildung mit grösserer Anzahl von gebundenen Liganden kommt.

Es war auch unmöglich die Bildungskonstante eines dreikernigen Komplexes zu bestimmen, da die Bildung dieses Komplexes mit der Ausscheidung eines Niederschlags begleitet wird.

Da die Maximalanzahl von gebundenen einwertigen Ionen der Anzahl von — OH Floreingruppen gleich ist, ist es auch möglich die im gegebenen System verlaufenden komplexbildenden Reaktionen sowie wahrscheinliche Struktur entstehender Komplexe nachstehend zu formulieren:

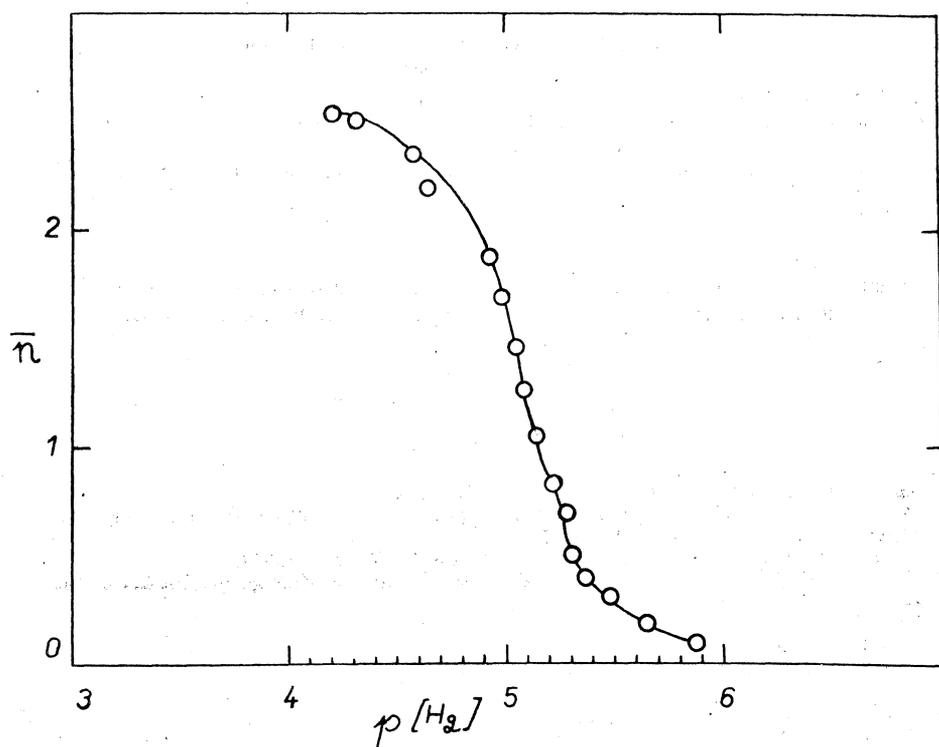
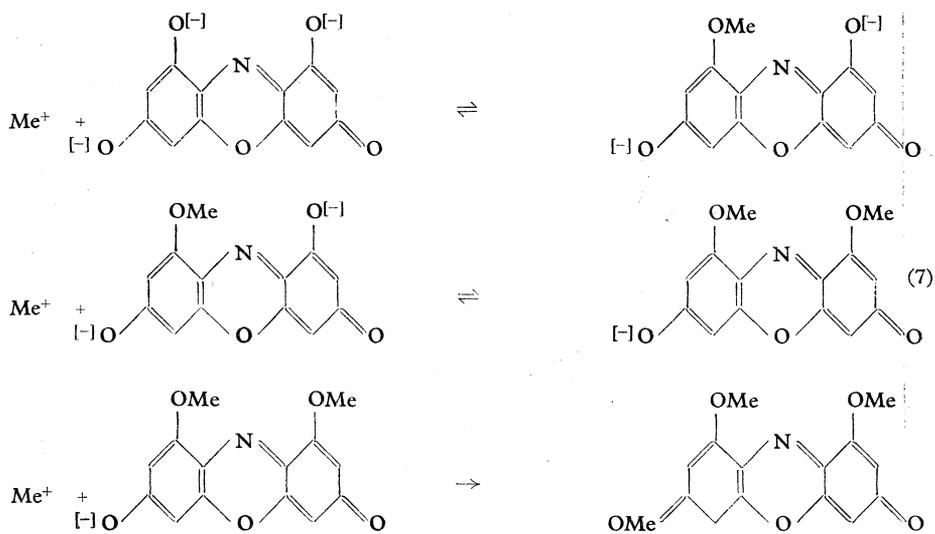


Abb. 3 Die Abhängigkeit:  $\bar{n} = f(p[\text{Hg}])$  im 0,25 M Urotropinmedium.  
 $\mu = 0,2$ ,  $\text{pH} = 6,84$ ,  $\log k_1 = 5,28$ ,  $\log k_2 = 4,96$ ,  $C_X = 10^{-4}$  M

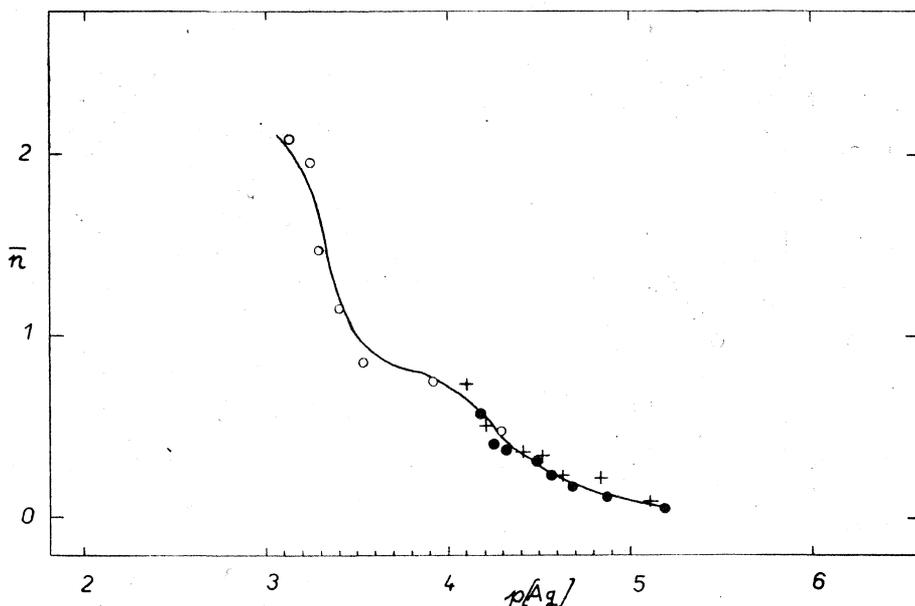


Abb. 4 Die Abhängigkeit  $\bar{n} = f(p[\text{Ag}])$  im 0,25 M Urotropinmedium.

$$\mu = 0,2, \log k_1 = 4,22, \log k_2 = 3,34,$$

- ... Die Titration wurde mit  $10^{-2}$  M Silberionenlösung durchgeführt. pH = 7,75,  $C_X = 10^{-4}$  M.  
 ● ... Die Titration wurde mit  $10^{-3}$  M Silberionenlösung unternommen. pH = 7,79,  $C_X = 5 \cdot 10^{-5} \pm$  M  
 + ... Die Titration wurde mit  $10^{-3}$  M Silberionenlösung unternommen. pH = 7,80,  $C_X = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M

Es ist auch zu bemerken, dass bei der Ausrechnung keine acidobasische Gleichgewichte des Ligands sowie der Komplexe in Betracht genommen sind.

#### LITERATUR

- [1] Ružička E., Lasovský J.: Mikrochim. Acta 1969, 290
- [2] Schläfer H. L.: Komplexbildung in Lösung. J. Springer, Berlin – Göttingen – Heidelberg, 1961.
- [3] Bjerrum J.: Chem. Rev. 46, 381 (1950).
- [4] Martell A. E., Calvin M.: Chemie kovových chelátů. ČSAV, Praha 1959.
- [5] Jazimírski K. B., Wassiljew W. P.: Instabilitätskonstanten von Komplexverbindungen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [6] Benedikt R.: Ann. 178, 92 (1875).
- [7] Ružička E., Juřina J.: Bis jetzt nicht publiziert.
- [8] Čihalík J.: Potenciometrie. ČSAV, Praha 1961.

## SHRNUTÍ

### REAKCE FLOREINU SE RTUŤNÝMI A STŘÍBRNÝMI IONTY

EDUARD RUŽIČKA A JAN LASOVSKÝ

Potenciometrickým způsobem byla sledována reakce floreinů s  $\text{Hg}_2^{2+}$  a  $\text{Ag}^+$  ionty. Bylo dokázáno, že v závislosti na pH a koncentraci kovového iontu, dochází k postupné koordinaci kationtů, pravděpodobně na jednotlivé OH skupiny floreinů ( $\text{MeX}$ ,  $\text{Me}_2\text{X}$ ,  $\text{Me}_3\text{X}$ ).

V prostředí 0,25 M urotropinu, kdy dochází k disociaci komplexů a reakce probíhá v roztoku, byly Bjerrumovou metodou stanoveny zdánlivé konstanty stability jednotlivých komplexů, s výjimkou komplexu trojjaderného.

## SUMMARY

### THE FLOREIN-REACTION WITH MERCURY(I) AND SILVER-IONS

EDUARD RUŽIČKA — JAN LASOVSKÝ

The phlorein-reaction with  $\text{Hg}_2^{2+}$  as well as  $\text{Ag}^+$ -ions in a potentiometric way was followed. It was demonstrated that in the dependence on pH-value as well as on the concentration of metal ions a gradual cation-coordination appears, most probably to individual OH-groups of phlorein. ( $\text{MeX}$ ,  $\text{Me}_2\text{X}$ ,  $\text{Me}_3\text{X}$ ).

In a 0,25% M urotropin-medium where dissociation of complexes occurs and the reaction is taking place in the solution, virtual stability-constants of individual complexes — except a threenuclear one- using method of Bjerrum were determined.