
Zakład Chemii Farmaceutycznej. Instytut Analizy i Technologii Farmaceutycznej.
Akademia Medycyna w Lublinie
Kierownik: prof. dr Eugenia Domagalina

Stanisław ZARĘBA

**2-Fenoloazoimidazole jako czynniki chelatujące. Część II.
Badania analityczne pirokatechinoazo- i rezorcynoazobenzoimidazolu
(BIAP, BIAR, BIAREZ-β)**

2-Фенолазоимидазолы как комплексобразующие реактивы. Часть II.
Аналитические исследования пирокатехиноazo- и резорциноазобензоимидазола
(БЯП, БЯР, БЯРЕЗ-β)

2-Phenolazoimidazole as Chelating Agents. Part II. Analytical Investigations of
Pyrocatecholazo- and Resorcinolazobenzimidazole (BIAP, BIAR, BIAREZ-β)

W poprzedniej publikacji [2] opisano metodę otrzymywania i właściwości chelatotwórcze 2-(2'-hydroksynaftylazo-1')-benzoimidazolu (BIAN). Kontynuując badania tego szeregu, przedstawiam obecnie wyniki badań dotyczące trzech nowych nie opisanych dotąd pochodnych: 2-(3',4'-dwohydroksyfenyloazo-1')-benzoimidazolu (BIAP), 2-(2',4'-dwohydroksyfenyloazo-1')-benzoimidazolu (BIAR) i kwasu 2,4-dwohydroksy-5-(benzoimidazoliloazo-2')-benzooesowego (BIAREZ-β).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

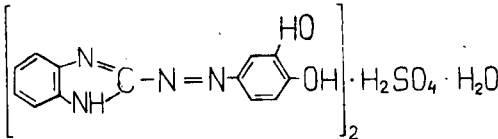
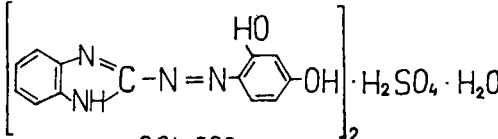
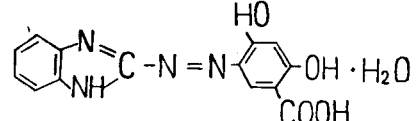
ODCZYNNIKI, ROZTWORY I APARATURA

Stosowano odczynniki cz.d.a. produkcji POCh i Merck. Przygotowano podstawowe roztwory metanolowe barwników o stężeniu $c=3 \times 10^{-4}$ M, podstawowe wodne roztwory azotanów, siarczanów, chlorków lub octanów metali o stężeniu $c=2 \times 10^{-4}$ M (sole żelazawe z 2% dodatkiem kwasu askorbowego), bufory octanowe o pH 2,7—6,5 i boranowe o pH 7,2—12,2. Pehametr PHM-22 firmy Radiometer-Copenhagen; elektroda szklana typ G 200B i kalomelowa typ 401. Spektrofotometr Spektromom 201, prod. węgierskiej, kiuwety szklane 10 mm.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA BARWNIKÓW

Oziębiony roztwór 0,7 g NaNO_2 w 23 cm^3 70% H_2SO_4 wkrapłano przy mechanicznym mieszaniu do 1,34 g 2-aminobenzimidazolu (otrzymanego z o-fenylenodwuaminy i bromocyjanu) [7] w 15 cm^3 dwumetyloformamidu (DMF). Utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach $0-5^\circ\text{C}$ dodano do wytrąconej soli dwuazoniowej 1 g mocznika i wkrapłano roztwór 1,10 g pirokatechiny albo reżorcyny lub 1,54 g kwasu β -reżorcylowego w 15 cm^3 DMF. Po dodaniu 60 g octanu sodowego rozpuszczonego w 100 cm^3 wody, mieszaninę reakcyjną pozostawiono w lodówce do następnego dnia. Barwnik odsączono, odmyto wodą i po wysuszeniu krystalizowano z absolutnego etanolu z dodatkiem węgla aktywnego; wydajność 13—20%. Wszystkie barwniki rozpuszczają się dobrze na zimno w DMF, roztworach amoniaku, wodorotlenków i węglanów potasowców, gorącym metanolu i etanolu. BIAP i BIAR rozpuszczają się w gorącym dioksanie i wodzie. Bardzo trudno rozpuszczają się w chloroformie, czterochlorku węgla, benzenie, eterze, octanie etylu, a BIAREZ- β w wo-

Tab. 1. Dane Physicochemical

Związek	Wzór, masa cząsteczkowa	Temp. topn. $^\circ\text{C}$	Postać
BIAP	 624,598	197—198 z rozkł.	brązowo- czerwone słupki
BIAR	 624,598	rozkł. bez sto- pienia	ciemno- czerwony bezpo- staciowy osad
BIAREZ- β	 316,278	rozkł. bez sto- pienia	czerwono- brązowe igły

* Wartości górne — skład obliczony, dolne — skład oznaczony.

* Values above — composition calculated, beneath — composition determined.

dzie i wodnych roztworach kwasów. Wodne nasycone roztwory badanych barwników wykazują odczyn kwaśny, pH 3,25—4,63.

Dane fizykochemiczne otrzymanych związków, w tym wyniki analizy widmowej roztworów metanolowych oraz wartości stałych dysocjacji (grup $-OH$, $-COOH$), oznaczonych metodą spektrofotometryczną [1] w roztworze wodno-metanolowym (9:1), o $\mu=0,1$, zestawiono w tab. 1, a sposób wykonywania tych oznaczeń podano uprzednio [4].

REAKCJE JAKOŚCIOWE BARWNIKÓW Z JONAMI METALI

Barwę kompleksu utworzonego po zmieszaniu 1 cm^3 roztworu metanolowego barwnika ($c=2 \times 10^{-4}\text{ M}$) z 1 cm^3 roztworu metalu o tym samym stężeniu i 2 cm^3 buforu (pH 2,7—12,2) porównywano z barwą wzorca, w którym roztwór soli zastępowano wodą. Wśród przebadanych jonów: Ag, Tl(I), Hg(I i II), Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Sn(II), Fe(II i III), Al, As(III), Sb(III), Bi(III), Cr(III), dodatnią bezosadową reakcję i szybko występującą wyraźną zmianę zabarwie-

fizykochemiczne związków
data of compounds

Analiza elementarna *				λ_{\max} nm	$\epsilon\lambda_{\max}$	pK_1	pK_2	pK_3
C %	H %	N %	S %					
50,00	3,87	17,97	5,13	414	26 000	$8,61 \pm 0,1$	$12,09 \pm 0,05$	—
49,81	3,89	17,62	4,87					
50,00	3,87	17,97	5,13	454	25 750	$8,90 \pm 0,3$	$10,17 \pm 0,25$	—
50,10	3,97	17,92	5,23					
53,17	3,82	17,72	—	442	24 750	$3,87 \pm 0,2$	$9,73 \pm 0,2$	$11,41 \pm 0,2$
53,07	4,00	17,52	—					

nia roztworu wzorca obserwowano dla jonów: Cd, Cu(II); Zn, Ni(II), Co(II), Pb(II), Mn(II), Hg(II), Fe(II i III), Al, Bi(III). Pozostałe kationy reagowały bardzo słabo lub w ogóle nie dawały reakcji z badanymi barwnikami. Silne zakwaszenie lub zalkalizowanie roztworu poreakcyjnego, dodatek EDTA, cyjanków, żelazo- i żelazicyjanków powoduje rozkład kompleksów. Z wybranymi do badań ilościowych kompleksami z jonami Co(II), Ni(II), Zn, Fe(II i III), Bi(III) przeprowadzono próby ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi stwierdzając, że tylko alkohol n-amyłowy ekstrahuje (ale nie ilościowo) kompleksy Ni i Bi z BIAP i BIAR oraz Zn z BIAREZ- β .

Tab. 2. Reakcje barwników z jonami metali
Reactions of dyes with metal ions

Barwnik	Jon metalu	pH reakcji	Barwa kompleksu	Barwa wzorca
BIAP	Ni	8,25—12,20	ciemnoniebieska	pH = 2,70—3,60
	Co	9,23—12,20	ciemnoniebieska	żółtopomarańczowa
	Pb	9,23— 9,88	czerwonopomarańczowa	
	Mn	7,20— 9,88	żółtopomarańczowa	pH = 4,6—6,57
	HgII	4,60— 6,57	fioletowa	czerwonopomarańczowa
	Zn	6,57—12,20	fioletowa	
	Cd	8,25—12,20	fioletowa	pH = 7,20—9,88
	Cu	4,60— 9,88	szarofioletowa	żółta
	FeII	9,88—12,20	czerwonofioletowa	
	FeIII	9,88—12,20	czerwonofioletowa	pH = 12,20
	Bi	2,70— 7,20	czerwonopomarańczowa	czerwonofioletowa
Al	2,70— 7,20	pomarańczowoczerwona		
BIAR	Ni	4,60— 9,88	czerwonofioletowa	
	Co	4,60—12,20	czerwonofioletowa	pH = 2,70—9,23
	Pb	8,25—12,20	czerwonofioletowa	żółta
	Mn	8,25— 9,88	czerwona	
	HgII	5,60— 8,25	czerwona	
	Zn	5,60—12,20	czerwona	
	Cd	6,57—12,20	czerwona	
	Cu	4,60—12,20	czerwona	
	FeII	8,25—12,20	czerwonofioletowa	pH = 9,88—12,20
	FeIII	3,60— 9,88	czerwona	czerwona
	Bi	2,70— 7,20	czerwonofioletowa	
Al	2,70— 7,20	czerwonofioletowa		
BIAREZ- β	Ni	3,60— 9,88	fioletowa	
	Co	3,60—12,20	szarofioletowa	pH = 2,70—7,20
	Pb	5,60—12,20	czerwonofioletowa	żółta
	Zn	5,60—12,20	czerwonofioletowa	
	Cd	5,60—12,20	czerwonofioletowa	
	Cu	2,70—12,20	fioletowa	
	FeII	3,60—12,20	pomarańczowoczerwona	pH = 8,25—12,20
	FeIII	2,70—12,20	fioletowoczerwona	czerwona
	Bi	2,70—12,20	czerwonofioletowa	

SKŁAD I STAŁE DYSOCJACJI KOMPLEKSÓW

Do wyznaczenia stosunku, w jakim wybrane jony Co, Ni, Zn, Fe(II i III) i Bi reagują w środowisku (metanolo-wodnym 1 : 1) słabo kwaśnym lub zasadowym przy stałej sile jonowej $\mu=0,1$ (1 M KNO_3) z ligandami, jak również do oznaczania stałych dysocjacji kompleksów zastosowano metodę spektrofotometryczną. Pomiary absorbancji przeprowadzono wg opisu podanego w poprzedniej publikacji [5].

W oznaczeniach składu, wg metody zmian ciągłych Joba [6], w każdej próbie o objętości końcowej 20 cm^3 suma stężeń reagentów wynosiła 5×10^{-5} i 1×10^{-4} M. Otrzymane wyniki potwierdzono miareczkowaniem spektrofotometrycznym Yoe go, Jonesa [9] (stałe stężenie ligandów $c=1,8 \times 10^{-5}$ i $3,5 \times 10^{-5}$ M i zmienne stężenia jonów metali $c_M=1 \times 10^{-6}$ — 8×10^{-5} M).

W oznaczeniach stałych dysocjacji, wg nieekwimolowej metody Joba, z zastosowaniem do obliczeń wzoru przystosowanego do układów jednordzeniowych [8], stężenia roztworów soli metali były stałe we wszystkich seriach i wynosiły 2×10^{-5} M dla Fe(II i III) z BIAP i BIAR dla Co, Ni i Zn z BIAR; 5×10^{-5} M dla Bi z BIAP, BIAR i BIAREZ- β , dla Ni, Co i Zn z BIAP i BIAREZ- β oraz dla Fe(II i III) z BIAREZ- β . Stężenia ligandów wynosiły odpowiednio 4×10^{-5} — $1,2 \times 10^{-4}$ M i 1 — 3×10^{-4} M.

Tab. 3. Dane widmowe oraz stałe trwałości kompleksów
Spectral data and stability constants of complexes

Kompleks	pH	λ_{max} nm	$\epsilon\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{anal.}}$ nm	lgK
(BIAP) ₂ Co	10,33	580	18 650	600	9,450
(BIAP) ₂ Ni	10,33	470	20 200	580	9,605
(BIAP) ₂ Zn	10,33	520	17 100	580	9,706
(BIAP) ₂ FeII	10,33	500	19 500	560	16,292
(BIAP) ₂ FeIII	10,33	550	24 400	560	15,445
(BIAP) ₂ Bi	4,20	488	20 150	560	7,281
(BIAR) ₂ Co	9,23	478	22 500	580	12,142
(BIAR) ₂ Ni	9,23	504	28 400	540	10,910
(BIAR) ₂ Zn	9,23	496	32 200	540	10,700
(BIAR) ₂ FeII	9,23	500	25 400	540	10,337
(BIAR) ₂ FeIII	9,23	508	25 050	540	12,802
(BIAR) ₂ Bi	6,30	506	22 150	560	8,347
(BIAREZ- β) ₂ Co	9,23	470	16 000	590	11,434
(BIAREZ- β) ₂ Ni	9,23	524	23 400	560	9,913
(BIAREZ- β) ₂ Zn	9,23	516	25 150	550	8,820
(BIAREZ- β) ₂ FeII	9,23	492	18 350	720	10,172
(BIAREZ- β) ₂ FeIII	9,23	720	5 500	720	10,172
(BIAREZ- β) ₂ FeIII	9,23	486	20 350	560	10,730
(BIAREZ- β) ₂ Bi	4,80	454	16 400	560	9,954
(BIAREZ- β) ₂ Bi	4,80	542	15 250	560	9,954

Wykresy krzywych zmian ciągłych Joba i miareczkowania spektrofotometrycznego wykazały jednoznacznie, że stosunki molowe L/M wynoszą niezależnie od użytego ligandu 2 : 1, z wyjątkiem BIAP/Fe(II i III), równym 3 : 1. Dane widmowe oraz wyniki oznaczeń stałych trwałości kompleksów ($\lg K$) zestawiono w tab. 3.

WYKRESY KALIBRACYJNE DO KOLORYMETRYCZNEGO OZNACZENIA JONÓW
Co, Ni, Zn, Fe(II), Fe(III) i Bi

Do 25 cm³ zbuforowanego roztworu ligandu (pH wg tab. 3) o stężeniu 1×10^{-4} M BIAP (z FeII lub FeIII), BIAR (z Co, Ni, Zn, FeII lub FeIII) lub 2×10^{-4} M BIAR (z Bi), BIAP (z Ni, Co, Zn), BIAREZ- β (z Ni, Co, FeII, FeIII, Bi) dodawano 0,5—13,0 cm³ roztworu oznaczanego jonu o tym samym stężeniu ligandu i uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 50 cm³. Pomiar absorpcji wykonano przy analitycznej długości fali (tab. 3), wobec odnośnika (roztworu jak wyżej, ale bez soli metalu), wykazały prostoliniowy przebieg wykresów kalibracyjnych w zakresie stężeń:

- 0,06—0,89 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla (BIAP)₂Fe(II i III);
- 0,06—1,30 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla (BIAR)₂Co i (BIAR)₂Ni;
- 0,06—1,44 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla (BIAR)₂Fe(II i III) oraz (BIAR)₂Zn;
- 0,06—1,88 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla (BIAR)₂Bi;
- 0,06—2,86 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla (BIAP)₂Co, (BIAP)₂Ni i (BIAP)₂Zn, (BIAREZ- β)₂Co, (BIAREZ- β)₂Ni oraz (BIAREZ- β)₂Fe(II i III);
- 0,06—5,02 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla (BIAREZ- β)₂Bi.

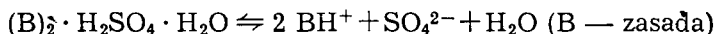
W pomiarach, przeprowadzonych w takich samych warunkach jak przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych z ok. 0,6—1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ oznaczanego metalu i z dodatkiem jonu obcego, stwierdzono, że we wszystkich przypadkach oznaczeniom nie przeszkadza nawet 100-krotnie większe stężenie halogenków, azotanów, siarczanów, tiosiarczanów, fosforanów, rodanków, winianów, szczawianów, cytrynianów, kwasu askorbowego i trójetanoloaminy (TEA) oraz jonów Na, K, Ba, Ca, Mg, a 3-krotnie — jonów Ag, Tl, As, Sb, Cr. Ewentualne tworzenie się wodorotlenków metali eliminowano dodatkiem cytrynianu, winianu i fluorku sodowego lub TEA. Oznaczeń nie można wykonać wobec NaCN, żelazo- i żelazicyjanków EDTA i jonów metali, które z powyższymi barwnikami tworzą barwne kompleksy, oraz wobec jonów Hg i Sn.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W niniejszej pracy opisano metodę otrzymywania oraz właściwości chelatotwórcze BIAP, BIAR, BIAREZ- β .

Pierwsze dwa związki otrzymano w postaci połączenia z kwasem siar-

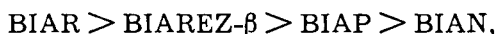
kowym. Potwierdza to analiza elementarna oraz dość dobra ich rozpuszczalność w wodzie, a tym samym dysocjacja wg równania:



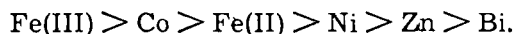
Obecność jonów siarczanowych potwierdza dodatnia reakcja z $BaCl_2$.

Spośród 23 przebadanych kationów zmianę barwy ligandów w środowisku zasadowym zaobserwowano z Co, Ni, Zn, Pb, Mn, Cd, Cu, Fe(II i III), a w środowisku słabo kwaśnym — z Hg(II), Al, Bi. Z uwagi na silną i trwałą zmianę barwy, stwierdzoną tylko z Co, Ni, Zn, Fe(II i III) i Bi, utworzone rozpuszczalne kompleksy mają skład L/M 2 : 1, z wyjątkiem BIAP/Fe(II, III) o składzie 3:1.

Ze względu na czynnik ligandowy trwałość tych kompleksów (również w porównaniu z BIAN [1]) można uszeregować następująco:



a z uwagi na jon metalu:



Grupa karboksylowa przy C_5 rezorcyny (BIAREZ- β) powoduje w porównaniu z rezorcyną (BIAR) nieco mniejszą trwałość kompleksów i czułość reakcji.

Wprowadzenie do cząsteczki barwnika pirokatechiny, jako składowej fenolowej (BIAP) wywołuje silną i czułą reakcję z jonami Fe^{3+} (jony Fe^{2+} zostają utlenione do Fe^{3+}) i reakcja ta jest katalizowana układem o dwufenolu, co już sygnalizowano w poprzedniej publikacji [9].

W aspekcie średniej wartości $\epsilon_{\lambda_{max}}$ kompleksów BIAP, BIAR i BIAREZ- β można czułość ligandów również w zestawieniu z BIAN uszeregować następująco:



Ogólnie należy podkreślić, że barwniki benzoimidazoloazofenolowe są w stosunku do 1,3,4-tiodiazolilo-azofenoli [4, 5, 3] mniej selektywne.

Pomiary wykonane wobec innych kompleksotwórczych anionów i niektórych kationów wskazują na przydatność barwników: BIAP, BIAR, BIAREZ- β w oznaczeniach jonów Co, Ni, Zn, Fe(II i III) i Bi.

PIŚMIENNICTWO

1. Albiert A., Siergieant E.: Konstanty jonizacji kwasów i osnowanij (przeład ros. z ang.). Moskwa 1964.
2. Domagalina E., Zaręba S.: 2-Fenoloazoimidazole jako czynniki chelatujące. Część I. Badania analityczne 2-(2-hydroksynaftylazo-1)-benzoimidazolu (BIAN). Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA 34, 141, 1979.

3. Domagalina E., Zaręba S.: Pochodne tiadiazoliloazowe jako odczynniki analityczne. VI. Badanie kompleksów żelaza(III), żelaza(II), kobaltu(II) i niklu(II) z barwnikami azowymi pochodnymi kwasu 1,3,4-tiadiazolilo-5-tiometanokarbonylowego. Chem. Anal. **23**, 759, 1978.
4. Domagalina E., Zaręba S.: Pochodne tiadiazoliloazowe jako odczynniki analityczne. IV. Synteza i charakterystyka barwników pochodnych 1,3,4-tiadiazolu. Chem. Anal. **21**, 105, 1976.
5. Domagalina E., Zaręba S.: Pochodne tiadiazoliloazowe jako odczynniki analityczne. V. Badanie kompleksów Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} z barwnikami azowymi szeregu 1,3,4-tiadiazolu. Chem. Anal. **21**, 411, 1976.
6. Job P.: Recherches sur la formation des complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité. Ann. Chim. (Paris) **9**, 113, 1928.
7. Leonard N. J., Curtin D. Y., Beck K. M.: Sulfonate Salts of Substituted Benzimidazoles. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2459, 1947.
8. Sommer L.: Analytische Reaktionen einiger o-Diphenole- und spektrophotometrische Untersuchung der Komplexe des Titans mit Brenzcatechin und Tiron. Collection Czechoslov. Chem. Comuns **22**, 414, 1957.
9. Yoe J. H., Jones A. L.: Colorimetric Determination of Fe with Disodium 1,2-Dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 111—115, 1944.

Otrzymano 3 III 1981.

РЕЗЮМЕ

Разработано условия синтеза трех новых комплексообразующих азовых соединений из группы 2-фенолазобензимидазола, 2-(3',4'-дигидроксифенилазо-1')-бензимидазола (БЯР) и бензойной 2,4-дигидрокси-5-(бензоимидазолило-2')-кислоты (БЯРЕЗ-β). Два первые соединения получено в виде сернокислых солей, созданных в течение дваазования и сжатия в среде 70% H_2SO_4 .

Определено физико-химические свойства этих соединений, растворимость, pH насыщенных водных растворов (3,25—4,63), молярный коэффициент абсорбции ($\epsilon_{\lambda_{max}}$ БЯП=26 000, БЯР=25 750, БЯРЕЗ-β=24 750), абсорбция в зависимости от длины волны и pH среды, а также постоянные дисоциации (БЯП $pK_1=8,61 \pm 0,1$, $pK_2=12,09 \pm 0,05$, БЯР $pK_1=8,90 \pm 0,3$, $pK_2=10,17 \pm 0,25$; БЯРЕЗ-β $pK_1=3,87 \pm 0,2$, $pK_2=9,73 \pm 2$, $pK_3=11,41 \pm 0,2$). В исследованиях с металлами подтверждено безосадочную реакцию комплексования (быстрое и сильное изменение цвета лиганда), пригодную при обозначениях ионов Co , $Ni(II)$, Zn , $Fe(II)$ и III) и Bi , а также в присутствии ряда чужих ионов. Обозначено состав этих комплексов $L/M=2:1$, с исключением БЯП/ $Fe(II, III)$ $3:1$, а их прочность обсуждено в аспекте составной феноловой части.

SUMMARY

Conditions for the synthesis of the following three new complex-forming azo-compounds of 2-phenolazobenzimidazol group were worked out: 2-(3',4'-dihydroxyphenylazo-1')-benzimidazol (BIAP), 2-(2',4'-dihydroxyphenylazo-1')-benzimidazol (BIAR) and 2,4-dihydroxy-5-(benzimidazolylazo-2')-benzoic acid (BIAREZ-β). The

first two compounds were obtained in the form of sulphates in the course of diazotization and coupling in the medium of 70% H_2SO_4 .

Physico-chemical properties of these compounds, i.e. solubility, pH of saturated aqueous solutions (3.25—4.63), molar absorption coefficient ($\epsilon_{\lambda_{max}}$ BIAP=26 000, BIAR=25 750, BIAREZ- β =24 750), wavelength dependent absorbance and pH of the medium, as well as dissociation constants (BIAP $pK_1=8.61 \pm 0.1$; $pK_2=12.09 \pm 0.05$; BIAR $pK_1=8.90 \pm 0.3$, $pK_2=10.17 \pm 0.25$; BIAREZ- β $pK_1=3.87 \pm 0.2$, $pK_2=9.73 \pm 0.2$, $pK_3=11.41 \pm 0.2$) were determined. In the experiments with metal ions precipitateless reaction of complex formation was stated (quick and distinct change of ligand colour). This can be applied for determination of Co-, Ni-, Zn-, Fe(II and III) — and Bi-ions, also in the presence of several different ions. The structure of these complexes was determined as L/M=2:1 except of BIAP/Fe(II and III) 3:1, and their stability was discussed in the aspect of phenolic component.

