

PHOTOMETRISCHE MIKROTITRATIONEN V.*

EINFLUSS DER KONZENTRATION DES METALLS UND DES METALLOCHROMEN INDIKATORS AUF DIE FORM DER TITRATIONSKURVE

S.KOTRLÝ und J.VACHTA**

*Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice**Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 4. Mai 1971

Es wurden die Bedingungen untersucht, die die Neigung des linearen Anteils der Titrationskurve vor dem Äquivalenzpunkt beeinflussen, falls das komplexometrisch titrierte Metallion mit dem metallochromen Indikator ein Gleichgewichtssystem von konsekutiven Komplexen bildet.

Komplexometrische Mikrotitrationen mit photometrischer Endpunktsanzeige unter Anwendung von metallochromen Indikatoren wurden zur Bestimmung von Wismut und Blei¹, Calcium und Magnesium² und in den Mitteilungen dieser Reihe zur Bestimmung von Blei³ und von Zink in Gegenwart von Cadmium und Blei⁴ gegen Dithizon, von Zirkonium⁵ und Thorium⁶ gegen Xylenolorange vorgeschlagen. Die Vorteile der photometrischen Mikrotitration wurden auch von den anderen Verfassern unterstrichen^{7,8}. Die theoretischen Arbeiten haben bisher lediglich die Einflüsse der Gesamtkonzentrationen der teilnehmenden Komponenten und der Gleichgewichtskonstanten auf die Form der Titrationskurven erklärt, z.B. für die Bildung eines einzigen Komplexes MIn (s.⁹), oder eines einzigen Mehrligandenkomplexes MIn_N (s.¹⁰), oder für die Bildung von bis drei konsekutiven Indikatorcomplexen¹¹ $MIn_{N-2} \sim MIn_N$. Es wurde auch numerische Analyse der Titrationskurve mit Hilfe des Computers ausgearbeitet¹², die es ermöglicht, auf Grund der Methode kleinster Quadrate nicht nur die unbekannte Konzentration des titrierten Metalls, sondern auch den Wert der scheinbaren Stabilitätskonstante für den Fall der Bildung eines einzigen Indikatorcomplexes vom Typus MIn zu berechnen. Die Bedingungen, unter denen einige wichtige Voraussetzungen der Theorie der photometrischen Titrationskurven erfüllt werden, wurden bisher auf experimentellem Wege nicht untersucht.

Der Titrationsendpunkt wird meistens durch lineare Extrapolierung der linearen Abschnitte der Titrationskurve beiderseits des Äquivalenzpunktes ermittelt. Außerdem läßt sich auch die Methode einfacher linearer Regression anwenden, bei der zwecks Vereinfachung entweder parallele¹³ oder auseinanderlaufende¹⁴ Grenzen der Vertrauensbanden beiderseits der wahrscheinlichsten Extrapolierungsgeraden in Betracht genommen werden. Auf diese Weise läßt sich nicht nur der Äquivalenzpunkt, sondern auch die entsprechende Intervallbreite der Titrations-

* IV. Mitteilung: Sborník vědeckých prací, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice 25, 3 (1971).

** Jetzige Anschrift: Institut für Gerichtsmedizin, Prag.

genauigkeit berechnen. Der Bereich dieses Intervalls hängt bei bestimmter Anordnung der eigentlichen Messung ausschließlich vom Winkel ab, den beide Extrapolierungsgeraden schließen^{1,5}. Da diese Methoden auch für die mathematische Lösung der Bedingungen für die Erreichung der in voraus gewählten Titrationsgenauigkeit zur Verfügung stehen, ist es notwendig, die experimentellen Bedingungen zu untersuchen, die die Neigung der Titrationskurve vor Erreichen des Äquivalenzpunktes bestimmen, insbesondere den Einfluß der Konzentrationen des titrierten Metallions und des metallochromen Indikators.

Die Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte im Falle der metallochromen Indikatoren läßt manchmal auf komplizierte Mehrkomponentensysteme schließen. Im Anfangsbereich des Farbumschlages können auch mehrkernige Komplexe vom Typus $M_M In_N$ entstehen. Im mittleren Bereiche des Farbumschlages überwiegt meistens der 1 : 1-Komplex MIn . In der Endphase des Umschlages, die zur Extrapolierung des Äquivalenzpunktes üblicherweise benutzt wird, macht sich bereits der Überschuß an freiem Indikator geltend und es können Mehrligandenkomplexe entstehen.

Der Verlauf der photometrischen Titrationskurve entspricht dem Übergang des metallochromen Indikators aus komplexgebundener in freie Form. Mit Hilfe des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes kann man schreiben:

$$A = d\{\varepsilon_{1(N-2)}[MIn_{N-2}] + \varepsilon_{1(N-1)}[MIn_{N-1}] + \varepsilon_{1N}[MIn_N] + \varepsilon_{01}[In]\} = \\ = dc_{In}\{\varepsilon_{1(N-2)}\delta_{1(N-2)}/(N-2) + \varepsilon_{1(N-1)}\delta_{1(N-1)}/(N-1) + \varepsilon_{1N}\delta_{1N}/N + \varepsilon_{01}\alpha\}. \quad (I)$$

Der Anteil jeder von den angeführten Indikatorformen am Gesamtextinktionswert wird durch die Funktionsabhängigkeit ihres relativen Beitrages, d.h. des Distributionskoeffizienten, vom Verbrauch v der Komplexon-Standardlösung bestimmt, z.B. $\delta_{1N} = N[MIn_N]/c_{In} = f(v)$. Die Größe einzelner Beiträge hängt mit den Werten einzelner molarer Extinktionskoeffizienten zusammen. Die Distributionskoeffizienten einzelner Formen lassen sich ferner als Funktion der Variablen α ausdrücken, die als Molarbruch des freien Indikators, d.h. $\alpha = [In]/c_{In}$ bzw. $\alpha = \sum[H_i In]/c_{In}$ definiert wird, falls in der titrierten Lösung gleichzeitig mehrere Formen des freien Indikators anwesend sein können (vgl. z.B. die Gleichung (19) in¹¹). Zur allgemeinen Beschreibung dieses komplizierten Systems von konsekutiven Komplexen führt deshalb die Lösung der Abhängigkeit von α vom Verbrauch v , die zugleich auch den Übergang des Indikators charakterisiert.

Falls in dem Komplexbildungsgleichgewicht des Indikators ein einziger Komplex MIn_N vorwiegt, so läßt sich die Umschlagskurve praktisch aus jeder photometrischen Titrationskurve auswerten, da ihre Gesamtform von der Wellenlänge unabhängig ist. Falls der Indikator ein System von konsekutiven Indikatorcomplexen bildet, erscheint bei der Wellenlängeveränderung ein ausgeprägter Unterschied in der Titrationskurvenform: Die Beugung der Titrationskurve vor dem Äquivalenzpunkt kann z.B. von konvexer in konkave Form übergehen¹. Bei bestimmter Wellenlänge ist jedoch der Abschnitt der Titrationskurve vor dem Äquivalenzpunkt linear. Theoretisch wurde abgeleitet¹¹, daß der lineare Verlauf des schrägen Abschnittes der Kurve vor dem Äquivalenzpunkt durch die Kompensation der molaren Extinktionskoeffizienten der zwei letzten vorwiegenden konsekutiven Komplexe und des freien Indikators bedingt wird, nämlich $\varepsilon_{1N} = \varepsilon_{01} + \varepsilon_{1(N-1)}$. Es ist von Vorteil, die allgemeine Kurve in der Form einer Inversionsfunktion $a = f(\alpha)$ auszudrücken, die den Zusammenhang zwischen der Kurvenform und dem Verhalten des Gleichgewichtssystems im Laufe der Titration anschaulich beschreibt. Für das Gleichgewichtssystem der drei letzten konsekutiven Indikatorcomplexen besitzt diese Funktion folgende Form¹¹:

$$\begin{aligned}
 a = 1 - \frac{c_{\text{In}}}{Nc_{\text{M}}} (1 - \alpha) & \left[1 + \frac{N(c_{\text{In}}\alpha)^{2-N} + K_{1(N-1)}c_{\text{In}}\alpha + 2K_{1(N-2)}}{NK_{1N}c_{\text{In}}^2\alpha^2 + (N-1)K_{1(N-1)}c_{\text{In}}\alpha + (N-2)K_{1(N-2)}} \right] + \\
 & \left. \begin{aligned}
 & + \frac{K_{1(N-2)}}{K_{\text{MY}}} (c_{\text{In}}\alpha)^{N-2} \left[\frac{N-2}{c_{\text{In}}(1-\alpha)} - \frac{1}{c_{\text{M}}} \right] + \\
 & + \frac{K_{1(N-1)}}{K_{\text{MY}}} (c_{\text{In}}\alpha)^{N-1} \left[\frac{N-1}{c_{\text{In}}(1-\alpha)} - \frac{1}{c_{\text{M}}} \right] + \\
 & + \frac{K_{1N}}{K_{\text{MY}}} (c_{\text{In}}\alpha)^N \left[\frac{N}{c_{\text{In}}(1-\alpha)} - \frac{1}{c_{\text{M}}} \right] - \\
 & - \frac{1}{c_{\text{M}}K_{\text{MY}}}
 \end{aligned} \right\} N_{-2}^N U \quad (2)
 \end{aligned}$$

Der Einfluß einzelner Glieder dieser Gleichung auf die Form der photometrischen Titrationskurve wurde bereits eingehend diskutiert^{10,11,16}. Wenn für eine bestimmte Titration optimale Bedingungen gewählt werden, was durch die Werte der stöchiometrischen bzw. scheinbaren Stabilitätskonstanten der Indikatorkomplexe $K_{1(N-2)} - K_{1N}$ und des betreffenden Metallkomplexonats K_{MY} zum Vorschein kommt und wenn zugleich geeignete Wellenlänge gewählt wurde, so wird die Genauigkeit der linearen Extrapolierung des Äquivalenzpunktes durch die Faktoren beeinflusst, die die Neigung und die Länge des schrägen linearen Kurvenabschnittes bestimmen. Gleichung (2) läßt ersehen, daß dieser lineare Kurvenabschnitt sich zwischen zwei Beugungen befindet. Die Beugung im Anfangsteil der Titrationskurve wird durch unvollständige Bildung der Indikatorkomplexe verursacht und durch hyperbolische Funktion t_{h} ausgedrückt. Durch Erhöhung der Indikatorkonzentration ($c_{\text{In}} > c_{\text{M}}$) läßt sich deswegen die Dissoziation der Indikatorkomplexe gewissermaßen unterdrücken und auf diese Weise der Bereich des schrägen linearen Abschnittes ausdehnen. Falls jedoch die Indikatorkonzentration die Konkurrenzgleichgewichte zwischen den Indikatorkomplexen und dem betreffenden Metallkomplexonats in ausgeprägtem Maße beeinflusst, so vergrößert sich die Beugung der Titrationskurve in der Umgebung des Äquivalenzpunktes. Diesen Teil der Titrationskurve beschreiben die positiven Glieder der Gl. (2) (Funktion $N_{-2}^N U$), für deren Größe die Verhältnisse $K_{1(N-1)}(c_{\text{In}}\alpha)^{N-1}/K_{\text{MY}}$ entscheidend sind. Bei der Mehrzahl der praktischen Applikationen bleibt diese Beugung lediglich auf die nächste Umgebung des Äquivalenzpunktes beschränkt.

Setzen wir voraus, daß der lineare schräge Abschnitt der Titrationskurve, der die Genauigkeit der linearen Extrapolierung des Äquivalenzpunktes beeinflusst, weder durch die anfängliche Beugung noch durch Beugung in der Umgebung des Äqui-

valenzpunktes deformiert ist, und daß ferner die Bedingung der Kompensation der molaren Extinktionskoeffizienten erfüllt wird. In diesem Falle läßt sich die Gleichung der photometrischen Titrationskurven in vereinfachter Form schreiben (vgl. Gl. (24) in¹¹):

$$A = d\epsilon_{01}c_{1n} + d[N\epsilon_{1(N-1)} - (N-1)\epsilon_{1N}]c_M(1-a). \quad (3)$$

Gemäß der Definitionsbeziehung $a = c_Y/c_M$, wo die molare Gesamtkonzentration des Komplexons c_Y in der titrierten Lösung durch die Zugabe v_j der Standard-Komplexonlösung mit Konzentration $(c_Y)_{titr}$ zum Gesamtvolumen V der titrierten Lösung gegeben wird, gilt es:

$$v_j = a \frac{Vc_M}{(c_Y)_{titr}}, \quad \text{bzw.} \quad v_e = \frac{Vc_M}{(c_Y)_{titr}}. \quad (4)$$

Durch Einsetzen in Gl. (3) erhält man:

$$A = d\epsilon_{01}c_{1n} + [N\epsilon_{1(N-1)} - (N-1)\epsilon_{1N}] \frac{d(c_Y)_{titr}}{V} (v_e - v_j). \quad (5)$$

Die Erhöhung der Indikatorkonzentration hat deswegen einen Aufstieg des Extinktionswertes der austitrierten Lösung zur Folge. Der schräge lineare Abschnitt der Titrationskurve wird auch auf entsprechende Weise parallel verschoben, seine Neigung bleibt jedoch unverändert. Die Gleichung (5) schließt kein Glied ein, das durch die Konzentration des titrierten Metalls direkt beeinflußt wäre, mit Ausnahme des dem Äquivalenzpunkt entsprechenden Verbrauches v_e . Die Form und Neigung der Titrationskurve bleiben unter angeführten Bedingungen unverändert, nur sind die Kurven im Sinne des Endverbrauches verschoben.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Geräte und Reagenzien

0,001M Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure wurde auf übliche Weise aus Chelaton 3 p.a. (Lachema, Brno) hergestellt und ihr Wert durch Titration der Bleichlorid-Standardlösung gegen Xylenolorange bestimmt. Die Konzentrationen der 0,02 und 0,001M Thoriumnitrat- und Wismutnitrat-Standardlösungen wurden gravimetrisch bzw. komplexometrisch kontrolliert, Blei(II)-Standardlösungen wurden aus umkristallisiertem und getrocknetem Bleichlorid zubereitet, das als Sekundärstandard diente¹⁷.

Die 0,002M Lösung von Xylenolorange wurde durch Lösen von 0,1073 g eines chromatographisch reinen Präparats mit einem Gehalt von 79,3% des Tetranatriumsalzes des 3',3''-Bis-{bis(carboxymethyl)amino}methyl}-5',5''-dimethylphenolsulfonphthaleins in 100 ml bidestilliertem Wasser zubereitet. Der Gehalt an Xylenolorange wurde durch photometrische Titration mittels 0,001M Wismutnitratlösung bei pH 3,0 und Wellenlänge 530 nm bestimmt.

TABELLE I

Werte der Tangenten der linearen Abschnitte bei variiert Metallkonzentration
 $5,4 \cdot 10^{-6} \text{M}$ Xylenolorange.

Metallkonzentration 10^3 mol m^{-3}	$k \cdot 10^3, \text{ m}^{-3}$		
	Th ⁴⁺	Bi ³⁺	Pb ²⁺
$1 \cdot 10^{-3}$	—	-1,07	-1,47
		-1,14	-1,58
$1 \cdot 10^{-4}$	-2,05	-1,25	-1,98
	-2,08	-1,17	-1,97
$1 \cdot 10^{-5}$	-2,14	-1,30	-1,93
	-2,02	-1,30	-1,95
$5 \cdot 10^{-6}$	-2,09	-1,35	-1,99
	-2,11	-1,34	-1,98

TABELLE II

Werte der Tangenten der linearen Abschnitte bei variiert Indikatorkonzentration
 Metallkonzentration stets $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Indikator 10^3 mol m^{-3}	$k \cdot 10^3, \text{ m}^{-3}$		
	Th ⁴⁺	Bi ³⁺	Pb ²⁺
$5,4 \cdot 10^{-5}$	-2,22	—	-2,20
	-2,12		-2,34
$4,3 \cdot 10^{-5}$	-2,13	—	-2,32
	-2,16		-2,29
$2,7 \cdot 10^{-5}$	-2,24	-1,14	-2,24
	-2,25	-1,16	-2,23
$1,6 \cdot 10^{-5}$	-2,24	-1,24	-2,19
	-2,28	-1,24	-2,21
$5,4 \cdot 10^{-5}$	-2,14	-1,27	-1,95
	-2,20	-1,27	-1,95
$2,7 \cdot 10^{-6}$	-2,16	-1,20	-1,91
	-2,13	-1,19	-1,93

1M Hexamethyltetraaminlösung (pH 5) wurde durch Lösen von 140 g analysenreines Präparats in 200 ml Wasser, Zugabe von 560 ml 1M-HNO₃ und Ergänzen zu 1000 ml zubereitet. Zur Herstellung sämtlicher sonstiger Lösungen wurden durchweg analysenreine Reagenzien benutzt. Das benutzte Wasser wurde in Quarzapparatur bidestilliert.

Photometrische Titrationskurven wurden mit Hilfe des für Mikrotitrationen adaptierten Einstrahl-Photometers Spekol (Zeiss, Jena), gemessen. Die Küvetten mit den gemessenen Lösungen wurden im Raum zwischen der Eintrittspalte und der Photozelle im beweglichen Halter befestigt, der mit der Mikrobürette verbunden war. Diese Anordnung ermöglichte wechselweise Messungen der Küvette mit Probe und mit Wasser. Die Spitze der Mikrobürette tauchte in die titrierte Lösung von oben ein, die Lösung wurde mit Hilfe eines magnetischen Rührwerks gerührt. Für die Titrationen wurde eine Kolben-Mikrobürette mit mikrometrischer Schraube benutzt. Das Gesamtvolumen der Bürette war 500 µl, Genauigkeit der Abmessung bewegte sich in Grenzen $\pm 0,2 \mu\text{l}$. Die Mikrobürette wurde durch Einwaagen von Wasser unter Paraffinölschicht geeicht. Das benutzte Meßgeschirr wurde ebenfalls geeicht. Für die pH-Messungen wurde das Elektronen-Röhren-pH-Meter Multoscop V (Laboratorní přístroje) mit Glas- und gesättigter Kalomelektrode benutzt.

Arbeitsvorgang und Auswertung photometrischer Titrationen

Bei der Wahl der für das Erreichen des womöglich längsten und steilsten linearen Abschnitts der Titrationskurve vor dem Äquivalenzpunkt haben wir unsere früheren experimentellen Ergebnisse benutzt. Photometrische Thoriumtitrationen wurden im Medium verdünnter Salpetersäure bei pH 2,4 durchgeführt, Ionenstärke wurde durch geeigneten Zusatz von 0,2M-KNO₃ auf den Wert von 0,1 eingestellt. Wellenlänge 540 nm war für das Erreichen des genügend langen linearen Abschnitts vor dem Äquivalenzpunkt geeignet⁶. Photometrische Wismuttitrationen gegen Xylenorange wurden bei derselben Wellenlänge 530 nm in nicht gepufferten Lösungen bei pH 2,0 (Salpetersäure) bei derselben Ionenstärke durchgeführt. Für photometrische Mikrotitrationen von Blei ist Wellenlänge 550 nm am besten geeignet¹. Die Lösungen wurden durch Urotropinpuffer auf pH 5 gebracht.

Lösungen einzelner Kationen wurden in 50 mm-Küvette abgemessen, und durch Zugabe von Salpetersäure bzw. von Pufferlösungen auf den erwünschten pH-Wert gebracht. Nach Zugabe des Indikators und berechneter Menge von 0,2M-KNO₃ wurde die Lösung auf gewähltes Volumen (20 ml) ergänzt. Küvette mit titrierter Lösung wurde im Halter des Küvettenträgers befestigt und Mikrobürette und Gerät zur Titration adjustiert. Nach jeder Zugabe der 0,001M Komplexlösung wurde der Extinktionswert abgelesen und nach Erreichen eines konstanten Wertes wurde die Titration beendet. Bei der Berechnung der Tangente des linearen Abschnittes der Titrationskurve vor dem Äquivalenzpunkt (Tab. I, II) wurde die Methode einfacher linearer Regression y gegen x benutzt. In der Regel wurden zur Berechnung etwa zehn Punkte benutzt.

Titrationen bei variierter Konzentration des Metalls und des metallochromen Indikators

Einfluß der Metallkonzentration auf die Form der photometrischen Titrationskurve wurde im Bereiche $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ untersucht, wobei die Indikatorkonzentration stets die gleiche war, nämlich $5,4 \cdot 10^{-6} \text{M}$ und optimale Bedingungen für die Titration mittels 0,001M Komplexlösung eingehalten wurden. Bei Thorium- und Bleikonzentrationen oberhalb von 10^{-5}M , im Falle des Wismuts oberhalb von 10^{-4}M , wurde die Lösung vorerst visuell mittels 0,01M Komplexlösung bis zum ansetzenden

Farbumschlag titriert und die Titration nachher mittels 0,001M Komplexlösung unter Anwendung photometrischer Endpunktsanzeige fortgesetzt. Die für die Auswertung des Titrationsergebnisses wichtigen Teile der Titrationskurven sind in Abb. 1 bis 3 (zwecks Übersichtlichkeit sind sämtliche Kurven verschoben), berechnete Werte der Tangenten der linearen Abschnitte in Tabelle I wiedergegeben. Diese Werte der Tangenten $k = \Delta A / \Delta v = \Delta \varepsilon d(c_V)_{\text{tit}} / V$ (Gl. (5)) sind durchweg auf Schichtdicke (d) 1 mm, auf einheitliche Konzentration der Maßlösung und auf einheitliches Verhältnis der Differenz des Verbrauches und des Volumens der titrierten Lösung, $\Delta v / V$, umgerechnet. Dimension der Tangente ist m^{-3} .

Im Einklang mit den theoretischen Voraussetzungen wird die Neigung der photometrischen Titrationskurve durch die Konzentration des titrierten Metallions in den Grenzen $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ nicht beeinflusst. Falls die Konzentration des titrierten Metallions mit jener der Maßlösung vergleichbar ist, kommt merkbare Herabsetzung der Neigung der Titrationskurve zum Vorschein. Aus Abb. 1–3 ist zu ersehen, daß an der Titrationskurve unter diesen Bedingungen eine ausgedehnte Beugung auftritt, die vom Bereiche der Äquivalenz bis zum Anfang der dargestellten Kurve eingreift. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß in 10^{-3}M Lösungen der Metallkomplexo-

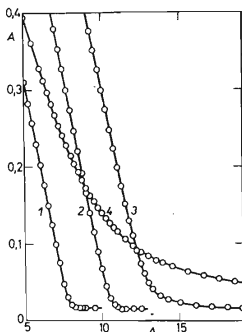


ABB. 1

Thoriumtitration gegen Xylenolorange bei variierter Metallkonzentration

$c_{\text{In}} 5,4 \cdot 10^{-6}\text{M}$, pH 2,6; $I 0,1$; $V 20\text{ ml}$, $\lambda 530\text{ nm}$, $d 50\text{ mm}$, $c_{\text{M}}, 10^3\text{ mol m}^{-3}$: $15 \cdot 10^{-6}$, $21 \cdot 10^{-5}$, $31 \cdot 10^{-4}$, $41 \cdot 10^{-3}$. Δ Ablesen der mikrometrischen Schraube der Kolben-Mikrobürette.

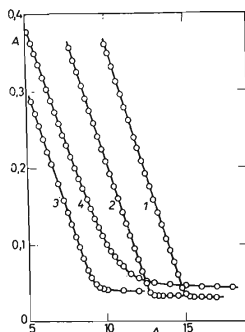


ABB. 2

Wismuttitration bei variierter Metallkonzentration

$c_{\text{In}} 5,4 \cdot 10^{-6}\text{M}$, pH 2,0, $I 0,1$; $V 20\text{ ml}$, $\lambda 530\text{ nm}$, $d 50\text{ mm}$; $c_{\text{M}}, 10^3\text{ mol m}^{-3}$: $15 \cdot 10^{-6}$, $21 \cdot 10^{-5}$, $31 \cdot 10^{-4}$, $41 \cdot 10^{-3}$.

nate ihre Dissoziation bereits zum Vorschein kommt. In diesem Falle kommt der Beitrag der Funktion U zur Geltung. Diese Beobachtungen erklären auch die längst bekannte Erfahrung, daß die Farbumschläge metallochromer Indikatoren bei visuellen komplexometrischen Titrationskonzentrierter Lösungen mehr schleppend erscheinen im Vergleich mit verdünnter Lösungen.

Einfluß variiert Indikatorkonzentration wurde bei konstanter Konzentration des titrierten Metallions ($1 \cdot 10^{-5}M$) untersucht. Bei Titrations von Blei und Thorium wurde die Indikatorkonzentration in Grenzen $5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-6}M$, bei Wismut-titrations in Grenzen $3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-6}M$ variiert. Typische Titrationskurven sind in Abb. 4–6 veranschaulicht, berechnete Werte der Tangenten der linearen Abschnitte sind in Tabelle II wiedergegeben.

Es ist zu ersehen, daß die Änderung der Indikatorkonzentration in breiten Grenzen $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}M$ keinen wesentlichen Einfluß auf die Neigung der Titrationskurve ausübt. Bei den niedrigsten untersuchten Indikatorkonzentrationen kommt bereits eine Herabsetzung der Neigung der Titrationskurve zum Vorschein. Falls die Konzentration des titrierten Metallions mehrfach größer ist, als jene des Indikators, wird auch der Verlauf der Titrationskurve durch Dissoziation der Indikatorkom-

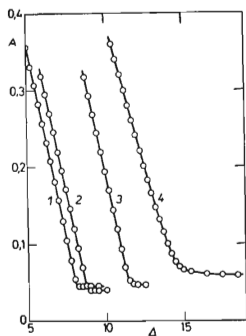


ABB. 3

Bleititration bei variiert Metallkonzentration

$c_{In} 5,4 \cdot 10^{-6}M$, pH 5,0, $V 20$ ml, $\lambda 550$ nm, $d 50$ mm. $c_M 10^3 \text{ mol m}^{-3}$: 1 $5 \cdot 10^{-6}$, 2 $1 \cdot 10^{-5}$, 3 $1 \cdot 10^{-4}$, 4 $1 \cdot 10^{-3}$.

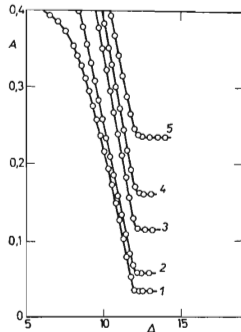


ABB. 4

Thoriumtitration bei variiert Indikatorkonzentration

$c_M 1 \cdot 10^{-5}M$, pH 2,4; $I 0,1$, $V 20$ ml, $\lambda 530$ nm, $d 50$ mm. $c_{In} 10^3 \text{ mol m}^{-3}$: 1 $2,7 \cdot 10^{-6}$, 2 $5,4 \cdot 10^{-6}$, 3 $1,6 \cdot 10^{-5}$, 4 $2,7 \cdot 10^{-5}$, 5 $4,3 \cdot 10^{-5}$.

plexe beeinflusst. In diesem Falle kommt die Funktion t_h zur Geltung und der lineare Abschnitt der Kurve wird kürzer.

Wenn der Endpunkt durch Extrapolation der linearen Abschnitte der Titrationskurve ausgewertet werden soll, ist es zweckmäßig, Indikatorkonzentrationen in Grenzen $1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5} M$ zu wählen. Wenn jedoch die titrierten Lösungen einen etwa zehnfachen Indikatorüberschuß gegenüber der Metallkonzentration enthielten, so erschien an den Titrationskurven in der Umgebung des Äquivalenzpunktes eine merkbare Beugung. In diesem Falle macht sich die Konkurrenz der Indikator Komplexe in Gleichgewichtssystemen vor dem Äquivalenzpunkt geltend. Dies läßt sich aus der Gl. (2) ableiten, da der Wert der Funktion $N_{-2}U$ durch die Indikatorkonzentration beeinflusst wird.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die in den Tabellen I und II wiedergegebenen Ergebnisse können zur Wahl optimaler Bedingungen für photometrische Titration von Wismut, Thorium und Blei gegen Xylenorange benutzt werden. Die Versuchsergebnisse bestätigen, daß die Neigung des schrägen Abschnittes der Titrationskurve im bestimmten Bereiche durch die

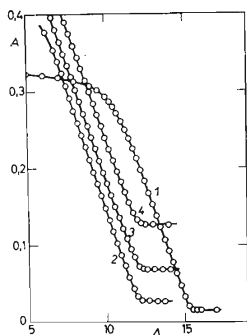


ABB. 5

Wismuttitration bei variiertem Indikatorkonzentration

$c_M 1 \cdot 10^{-5} M$, pH 2,0, $I 0,1$, $V 20$ ml,
 $\lambda 530$ nm, $d 50$ mm. c_{In} , 10^3 mol m^{-3} :
 1 $2,7 \cdot 10^{-6}$, 2 $5,4 \cdot 10^{-6}$, 3 $1,6 \cdot 10^{-5}$,
 4 $2,7 \cdot 10^{-5}$.

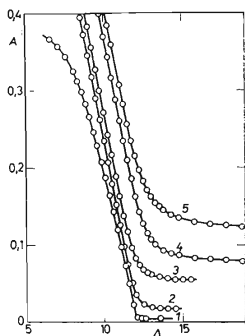


ABB. 6

Bleititration bei variiertem Indikatorkonzentration

$c_M 1 \cdot 10^{-5} M$, pH 5,0, $V 20$ ml, $\lambda 530$ nm,
 $d 50$ mm. c_{In} , 10^3 mol m^{-3} : 1 $2,7 \cdot 10^{-6}$,
 2 $5,4 \cdot 10^{-6}$, 3 $1,6 \cdot 10^{-5}$, 4 $2,7 \cdot 10^{-5}$,
 5 $4,3 \cdot 10^{-5}$.

Gesamtkonzentration des titrierten Metallions und des Indikators nicht beeinflusst wird. Aus Gl. (5) geht ferner hervor, daß die Neigung der Titrationskurve der Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten, der Konzentration der Maßlösung und zuletzt dem Verhältnis der Schichtdicke und des Gesamtvolumens der titrierten Lösung d/V proportional ist. Diese Zusammenhänge können in Verbindung mit mathematisch-statistischen Methoden zum exakten Lösen der optimalen Bedingungen für photometrische Titrationen benutzt werden.

LITERATUR

1. Kotrlý S., Vřešťál J.: diese Zeitschrift 25, 1148 (1960).
2. Flaschka H., Sawyer P.: *Talanta* 9, 249 (1962).
3. Kotrlý S.: *Mikrochim. Acta* 1964, 407.
4. Řiha V., Kotrlý S., Veselý J.: *Mikrochim. Acta* 1966, 342.
5. Kotrlý S., Štaffa V., Zimáková M.: *Sborník věd. prací, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice* 23, 37 (1970).
6. Vachta J., Kotrlý S.: *Sborník věd. prací, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice* 25, 3 (1971).
7. Belcher R., Crossland B., Fennel T. R. F. W.: *Talanta* 16, 1335 (1969).
8. Kragten J.: *Talanta* 18, 311 (1971).
9. Fortuin J. M. H., Karsten P., Kies H. L.: *Anal. Chim. Acta* 10, 356 (1954).
10. Kotrlý S.: *Sborník věd. prací, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice* 1963, II, 49.
11. Kotrlý S.: *Anal. Chim. Acta* 29, 552 (1963).
12. Hisakuni Sato, Kozo Momoki: *Anal. Chem.* 42, 1477 (1970).
13. Liteanu C., Cörmös D.: *Rev. Roumaine Chim.* 10, 361 (1965).
14. Jandera P., Kolda S., Kotrlý S.: *Talanta* 17, 443 (1970).
15. Kotrlý S., Jandera P., Kolda S.: *Sborník věd. prací, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice* 23, 3 (1970).
16. Kotrlý S.: *Sborník věd. prací, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice* 1966, II—14, 165.
17. Vřešťál J., Havíř J., Brandštetr J., Kotrlý S.: diese Zeitschrift 24, 360 (1959).

Übersetzt von Z. Veselská.