

## REAKTION VON URANYLIONEN MIT FLOREIN

J. LASOVSKÝ und E. RUŽIČKA

*Institute für analytische und organische Chemie und  
Institut für anorganische und physikalische Chemie,  
Palacký-Universität, Olomouc*

Eingegangen am 10. Dezember 1971

Es wurde die Reaktion von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen mit Florein ( $\text{H}_3\text{R}$ ) spektrophotometrisch und polarographisch untersucht. Dabei wurde das Entstehen zweier Komplexe mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1 nachgewiesen. Mit Hilfe eines Digitalrechners wurden die Stabilitätskonstanten und Molextinktionskoeffizienten bestimmt. Im schwachalkalischen Medium eines Triäthanolaminpuffers und in Gegenwart von Chelaton 3 wurde die photometrische Uranbestimmung ausgearbeitet.

Florein (1,7,9-Trihydroxy-3-phenoxazon) gibt mit zahlreichen Kationen eine Farbreaktion<sup>1-6</sup> und wurde von uns bereits früher als ein zum Nachweis und zur Bestimmung von  $\text{Hg}^{2+}$ -,  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Bi}^{3+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ - geeignetes Reagens empfohlen<sup>2-5</sup>.

In dieser Arbeit hatten wir es zur Aufgabe gemacht, die Reaktion der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen mit Florein zu untersuchen und die Möglichkeit der analytischen Verwendung aufzuzeigen. Die Farbänderung, von der die Reaktion begleitet wird, erfolgt bereits im sauren Medium. Die Farbe des Komplexes ist hellrot und kann durch  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen im Überschuß vertieft werden. Mit wachsendem pH-Wert ändert sich die ursprüngliche Farbe in Violett. Wäßrig-alkoholische Floreinlösungen sind im sauren Medium gelb und mit wachsendem pH-Wert nehmen sie eine Rotfärbung an, die in eine Karmintönung übergeht.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Chemikalien und Apparate.* Die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionenvorratslösung wurde durch Lösen von 5,0213 g  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml 0,5M- $\text{HClO}_4$  und Ergänzen mit Wasser auf ein Volumen von 1000 ml hergestellt. Der Urangehalt wurde gravimetrisch bestimmt<sup>7</sup> und 1 ml enthielt 2,3699 mg U ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Die Floreinlösung wurde bei einer Konzentration von  $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  durch Lösen der als entsprechenden Substanzmenge in 96%igem Äthanol bereitet. Die Herstellung und Reinheitsprüfung des Floreins wurde bereits veröffentlicht<sup>8</sup>. Der pH-Wert wurde mittels Urotropin-, Triäthanolamin-(System schwache Base-Perchlorsäure), Chloroacetat- und Acetatpuffer aufrechterhalten. Insofern im nichtgepufferten Medium gearbeitet wurde, wurde der pH-Wert mittels verschieden konzentrierter Perchlorsäurelösungen eingestellt. Die Ionenstärke wurde mittels 1M- $\text{NaClO}_4$  auf den Wert  $I = 0,1$  gebracht. Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Alle Messungen beziehen sich, insofern nichts anderes ausdrücklich

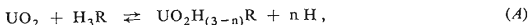
angeführt wird, auf das Medium von 20 Vol.% Äthanol. Es kamen folgende Apparate zur Anwendung: Zeiss-Registrierspektrophotometer "Specord UV VIS", Spektrophotometer "Spektromom 202" (Ungarn), pH-Meter PHM-4 (Kopenhagen) ( $\pm 0,02$  pH-Einh.) pH-Meter OP-502 (Ungarn) ( $\pm 0,02$  pH-Einh.), Polarograph LP-60 mit Elektronenschreiber EZ-2 (Laboratorní přístroje, Prag).

*Auswertung der Versuchsdaten.* Die Zusammensetzung des Komplexes wurde mit Hilfe von amperometrischen und spektrophotometrischen Titrations<sup>9</sup> und mittels der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variationen<sup>10</sup> bestimmt. Die annähernden Werte der bedingten Stabilitätskonstanten wurden auf herkömmliche Weise aus den Werten der Grenzströme der Elektronenreduktion von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen in Gegenwart von Florein ermittelt<sup>11,12</sup>. Präzise Werte wurden durch numerische Analyse der Konzentrationskurven (*I*)

$$A = f(c_{\text{UO}_2})c_{\text{R}, \text{pH}} \quad (1)$$

gewonnen, wo  $c_{\text{UO}_2}$  und  $c_{\text{R}}$  die analytische Gesamtkonzentration von  $\text{UO}_2$ , bzw. Florein bezeichnen.

Für den vorausgesetzten Reaktionsverlauf (Gleichung (A)) wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate das System der Gleichungen (2)–(5) mit Rücksicht auf die Unbekannten  $\varepsilon$  und  $\beta'_1$  (der Extinktionskoeffizient und die bedingte Stabilitätskonstante für das Entstehen eines Komplexes mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1) gelöst.



$$\beta'_1 = [\text{UO}_2\text{H}_{(3-n)}\text{R}]/[\text{UO}_2][\text{H}_3\text{R}], \quad (2)$$

$$c_{\text{UO}_2} = [\text{UO}_2\text{H}_{(3-n)}\text{R}] + [\text{UO}_2], \quad (3)$$

$$c_{\text{R}} = [\text{UO}_2\text{H}_{(3-n)}\text{R}] + [\text{H}_3\text{R}], \quad (4)$$

$$A = \varepsilon_{\text{R}}[\text{H}_3\text{R}] + \varepsilon[\text{UO}_2\text{H}_{(3-n)}\text{R}]. \quad (5)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen die Gleichgewichtskonzentration, *A* ist die Extinktion (stets in 1 cm-Küvetten).

Mit Hilfe der Experimentalpunkte der Funktion (*I*) wurde eine ideale Kurve mit den entsprechenden  $\beta'_1$ - und  $\varepsilon$ -Werten durchgelegt. Die Hypothese hinsichtlich des Entstehens des  $\text{UO}_2\text{H}_{(3-n)}\text{R}$ -Komplexes wurde rückgängig überprüft. Ihre Korrektheit wurde mit Hilfe der

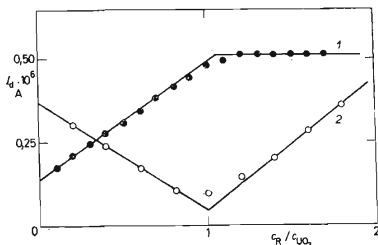


ABB. 1

Abhängigkeit  $I_d = f(c_{\text{R}})$  für die Konstante  $c_{\text{UO}_2}$  und den pH-Wert

pH 5,32 für das Potential: 1 Gesamtgrenzstrom, 2—0,3 V, d. i. für den Grenzstrom der Einelektronenreduktion der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen.

konstanten, bei verschiedenen Wellenlängen gewonnenen  $\beta'_1$ -Werte bestätigt. Für die Verarbeitung der Versuchsdaten dienten die Extinktionen, die den Wellenlängen in der Umgebung des Absorptionsmaximums des Komplexes und des Floreins allein entsprechen. Aus der Abhängigkeit der Werte der bedingten Stabilitätskonstanten vom pH-Wert wurde die Anzahl der abgespaltenen  $H^+$ -Ionen und die Komplexitätskonstante ermittelt. Die Auswertung der Versuchsdaten wurde mit Hilfe des Digitalrechners „Minsk 22“ durchgeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

**Polarographie.** Die Reduktion der  $UO_2^{2+}$ -Ionen an der Quecksilbertropfenelektrode verläuft in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Lösungszusammensetzung in einer, in zwei oder in drei Wellen<sup>13</sup>. In Gegenwart von Chloressigsäure (pH 2), wie auch in Anwesenheit eines Chloressigsäurepuffers (pH 2,9) werden  $UO_2^{2+}$ -Ionen in nur einer Welle reduziert (im Potentialbereich (0–0,8 V), die dem Austausch eines-Elektrons ( $n = 0,93$ ) entspricht. Die einer weiteren Reduktion des fünfwertigen Kations entsprechenden polarographischen Wellen fließen offenbar mit der Welle des Grundelektrolyten zusammen. Der Grenzstrom der Einelektronenreduktion der  $UO_2^{2+}$ -Ionen zeigt diffusen Charakter. Nach Floreinzugabe teilt sich bei den positiveren Potentialen eine Welle ab, deren Halbwellenpotential merklich vom pH-Wert abhängig ist ( $E_{1/2} = -0,18$  V,  $E'_{1/2} = 0,045$  V; pH 2,0  $E'_{1/2}$  bezeichnet das halbwellige Potential des Komplexes). Diese Welle entspricht der Reduktion des Komplexes und auf Grund des Halbwellenpotentials kann eindeutig bestätigt werden, daß die Reduktion der organischen Komponente erfolgt. Die Reduktion des Floreins allein

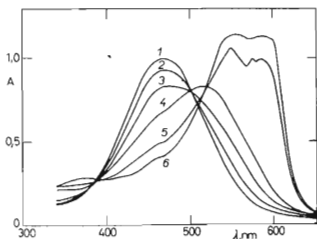


ABB. 2

Absorptionskurven der äquimolaren Floreinlösungen und der  $UO_2^{2+}$ -Ionen

$c_R = c_{UO_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  M; 20%iges Äthanol;  $I = 0,1$ . pH: 1 2,39, 2 2,74, 3 3,10, 4 4,53, 5 6,55, 6 7,18.

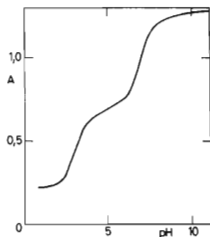


ABB. 3

Abhängigkeit der Absorbanz vom pH-Wert im System Florein- $UO_2^{2+}$ -Ionen

$c_{UO_2} = c_R = 5 \cdot 10^{-5}$  M; 20%iges Äthanol;  $\lambda$  550 nm.

verläuft im chloressigsäuren Medium bei unmerklich positiveren Potentialen ( $E'_{1/2} = 0,05$  V, pH 2,44). Das Halbwellenpotential der Welle des Komplexes verschiebt sich mit wachsendem pH-Wert stark nach den negativen Werten hin. In der Richtung der negativen Werte verschiebt sich auch die Welle der  $UO_2^{2+}$ -Ionen allein, wenn auch nicht in so markanter Weise ( $E_{1/2} = -0,325$  V,  $E'_{1/2} = -0,2$  V, pH 4,17, Acetatpuffer). Beim pH-Wert 5,86 werden alle Lösungskomponenten im Acetatpuffer in nur einer Welle reduziert. Die Zusammensetzung des Komplexes wurde mit Hilfe von im Acetat- und Urotropinpuffer durchgeführten amperometrischen Titrations (Abb. 1) ermittelt. In beiden Fällen wurde das Entstehen des Komplexes mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1 nachgewiesen.

Aus dem Absinken der Wellenhöhe der Einelektronenreduktion der  $UO_2^{2+}$ -Ionen in Gegenwart von Florein kann die bedingte Stabilitätskonstante berechnet werden:  $\log \beta'_1 = 4,6 \pm 0,15$  (Mittelwert von fünf Messungen, pH 2,93). Für die pH-Werte 4,17 und 5,86 wurden die  $\beta'_1$ -Werte mit Hilfe der elektrophilen  $Cu^{2+}$ -Ionensubstitution mittels Uranylionen ( $\log \beta'_1 = 6,2$ , pH 4,17;  $\log \beta'_1 = 6,5$ , pH 5,86) bestimmt<sup>3</sup>.

Die Gegenwart eines Dimers oder höherer  $M_mR_m$ -Komplexe kann überprüft oder durch „logarithmische Analyse“ der Welle der Komplexreduktion ausgeschlossen werden<sup>14</sup>. Die Reduktion wurde im gleichen Medium wie bei der Bestimmung der bedingten Stabilitätskonstanten (Chloracetatpuffer, 20%iges Äthanol, pH 2,44) durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß ein Überschuß an  $UO_2^{2+}$ -Ionen herangezogen wurde. Die polarographische Welle des Komplexes war symmetrisch, die logarithmische Analyse für  $m = 1$  linear, eine Tatsache, die als Kriterium für die Abwesenheit höherer Komplexe gilt<sup>14</sup>. Der Grenzstrom zeigte diffusen

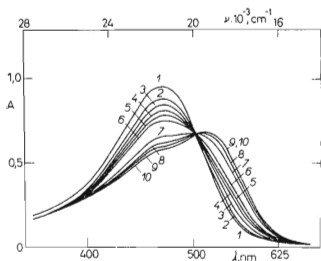


ABB. 4

Absorptionskurven der Floreinlösungen und  $UO_2^{2+}$ -Ionen

$c_R = 4 \cdot 10^{-5}$  M; pH 3,1; 20%iges Äthanol;  $I = 0,1$ ,  $c_{UO_2^{2+}}$ : 1 0, 2  $8 \cdot 10^{-6}$ , 3  $1,6 \cdot 10^{-5}$ , 4  $2,4 \cdot 10^{-5}$ , 5  $3,2 \cdot 10^{-5}$ , 6  $4 \cdot 10^{-5}$ , 7  $10^{-4}$ , 8  $2 \cdot 10^{-4}$ , 9  $4 \cdot 10^{-4}$ , 10  $1,2 \cdot 10^{-3}$ .

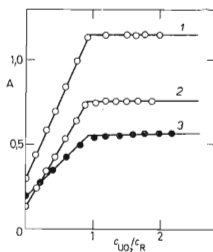


ABB. 5

Abhängigkeit  $A = f(c_{UO_2^{2+}})$  für die Konstanten  $c_R$  und pH

$I = 0,1$ ; 20%iges Äthanol. 1  $c_R = 4 \cdot 10^{-5}$  M, pH 7,13,  $\lambda$  590; 2  $c_R = 4 \cdot 10^{-5}$  M, pH 7,13,  $\lambda$  610 nm, 3  $c_R = 5 \cdot 10^{-5}$  M, pH 5,91,  $\lambda$  600.

Charakter und die Anzahl der ausgetauschten Elektronen näherte sich dem theoretischen Wert 2 ( $n = 1,7$ ).

*Spektrophotometrie.* Vorerst wurden die Kurven der äquimolaren Floreinlösungen und die der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen für verschiedene pH-Werte gemessen und für die Wellenlänge 550 nm wurde die Extinktions-pH-Kurve konstruiert (Abb. 2, 3). Desweiteren wurden die Absorptionskurven der Floreinlösungen in Gegenwart verschiedener Uranylionenkonzentration bei konstantem pH-Wert gemessen. Die Messungen wurden sowohl im pH-Bereich durchgeführt, in dem der Komplex erkennbar dissoziiert ist als auch im Bereich, in dem sein Entstehen als quantitativ angenommen werden kann. Beim pH-Wert 3,10 (Abb. 4) durchlaufen die Absorptionskurven einen isobestischen Punkt ( $\lambda_{\text{iso}}$  505 nm). Derselbe isobestische Punkt kann auch in Abb. 2 gefunden werden, wo ihn Kurven durchlaufen, die im pH-Bereich von 2,39 bis 4,53 gemessen wurden. Die Absorptionskurven, die bei konstantem pH- und  $c_R$ -Wert gemessen wurden, durchlaufen gleichfalls einen isobestischen Punkt ( $\lambda_{\text{iso}}$  548 nm), auch wenn der Übergang aus dem sauren in das ungefähr neutrale Medium erfolgt.

In Abb. 3 ist der Verlauf der Extinktions-pH-Kurve, die zwei deutliche Wellen aufweist, veranschaulicht. Für einige pH-Werte wurde mit Hilfe der Methode der spektrophotometrischen Titration und der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variationen die Zusammensetzung des Komplexes ermittelt. Im gesamten untersuchten pH-Bereich entstand ein Komplex mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1 (Abb. 5). Wie auf Grund dieser Fakten vorausgesetzt werden kann, entspricht die erste Welle der Koordination, bei der das Abspalten einer bestimmten Anzahl von  $\text{H}^+$ -Ionen erfolgt und die zweite der Deprotonisierung oder Hydrolyse des Komplexes.

TABELLE I

Bedingte Stabilitätskonstanten der Reaktion der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen mit Florein  
 $n$  Bezeichnet die Zahl der Bestimmungen.

pH	$\log \beta'_1$	$\lambda$ , nm	$n$
1,90	2,85	450—570	6 <sup>b</sup>
2,58	4,10	465—590	3 <sup>c</sup>
2,90	4,70	450—570	7 <sup>b</sup>
3,35	5,34	525—570	5 <sup>b</sup>
3,60	5,17	560, 600	2 <sup>d</sup>
		$\log^* \beta_{1,2} = -1,1$	$\log^* \beta_{1,3} = -1,82^a$

<sup>a</sup>  $\log^* \beta_{1,3} = [\text{UO}_2\text{HR}][\text{H}]^3/[\text{H}_4\text{R}][\text{UO}_2]$ , <sup>b</sup> nichtgepuffertes Medium, <sup>c</sup> nichtgepuffertes Medium. Berechnung aus der Kurve  $A = f(c_{\text{UO}_2})$ , <sup>d</sup> Acetatpuffer.

Bei der Bestimmung der bedingten Stabilitätskonstanten muß im pH-Bereich gearbeitet werden, in dem der Komplex im merklichen Maß dissoziiert ist. Bei der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionenreaktion bewegt sich der optimale pH-Wert in Grenzen von 1,9 bis 3,4. Die gesamte analytische Floreinkonzentration war während der Messung konstant ( $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ). Die gesamte analytische  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionenkonzentration änderte sich in Grenzen von 0 bis  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . Die Messungen wurden bei 4 bis 7 Wellenlängen im Bereich von 450–570 nm durchgeführt. Es wurden ungefähr 400 zahlenmäßige Daten der Extinktion verarbeitet, wobei an die 40 Werte der scheinbaren Assoziationskonstanten und die gleiche Anzahl Extinktionskoeffizienten des Komplexes gewonnen wurden. Es erwies sich als fast ausgeschlossen, im nichtgepufferten Medium zu arbeiten mit Ausnahme einer Bestimmung, die zwecks Vergleichs der bei der polarographischen und spektrophotometrischen Methode gewonnenen Ergebnisse im Acetatpuffer durchgeführt wurde. Die bei der zahlenmäßigen Verarbeitung der Versuchsdaten gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

TABELLE II

Einfluß von Ionen auf die Uranbestimmung in Gegenwart von  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Chelaton 3  
 $c_1$  Konzentration des interferierenden Ions.

Ion	$c_1/c_U$	Relativfehler %	Ion	$c_1/c_U$	Relativfehler %
$\text{Ag}^+$	5	+1,6	$\text{Mg}^{2+}$	333	+1,3
$\text{Al}^{3+}$	33	+2,5	$\text{Mn}^{2+}$	40	+2
$\text{AsO}_3^{3-}$	33	+0,9	$\text{MoO}_4^{2-}$	10	+1,3
$\text{AsO}_4^{3-}$	166	+2	$\text{NO}_3^-$	200	+1,8
$\text{Au}^{3+}$	5	+1,1	$\text{Nd}^{3+}$	7	+0,7
$\text{Ba}^{2+}$	50	+0,5	$\text{Ni}^{2+}$	40	+0,7
$\text{B}_2^{2+}$	10	-1,3	$\text{Pb}^{2+}$	40	-0,3
$\text{Bi}^{3+}$	40	-1,3	$\text{Pd}^{2+}$	40	+3,1
$\text{CO}_3^{2-}$	25	+0,9	$\text{PtCl}_6^{2-}$	80	+2,2
$\text{Ca}^{2+}$	20	+7	$\text{Rh(III)}$	7	-1
$\text{Cd}^{2+}$	53	+2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	100	+2,1
$\text{Ce}^{3+}$	13	+1,3	$\text{SO}_3^{2-}$	200	-0,5
$\text{Co}^{2+}$	26	-1	$\text{SO}_3^-$	500	+1,7
$\text{Cu}^{2+}$	20	-0,3	$\text{SO}_3^{2-}$	1 000	+3,1
$\text{F}^-$	1 000	+2,2	$\text{Sb}^{3+}$	13	-5,3
$\text{Fe}^{2+}$	3,3	+1,3	$\text{SeO}_3^{2-}$	10	-2
$\text{Fe}^{3+}$	13	+4,2	$\text{Sr}^{2+}$	50	+1,4
$\text{HPO}_4^{2-}$	333	+1,3	<sup>a</sup>	100	0
$\text{Hg}^{2+}$	7	-0,8	$\text{Th}^{4+}$	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
$\text{In}^{3+}$	7	-1	$\text{Ti}^{4+}$	2	-1,1
$\text{La}^{3+}$	27	+0,9	$\text{Y}^{3+}$	7	+1
$\text{Tl}^+$	33	0	$\text{Zn}^{2+}$	40	-0,3
$\text{VO}_3^-$	100	+1,2	$\text{Zr}^{4+}$	5	+7,1
$\text{WO}_4^{2-}$	10	+1			

<sup>a</sup> Sulfosalicylsäure, <sup>b</sup> stören kleine Konzentrationen in Gegenwart von  $10^{-3}\text{M}$  Sulfosalicylsäure und  $10^{-3}\text{M-NaF}$ .

Florein verhält sich in Lösung wie eine schwache dreibasische Säure und ist darüberhinaus noch im definierten pH-Bereich protonisierungsfähig<sup>15</sup>. Die vier azidobasischen Gleichgewichte können mittels vier Ionisationskonstanten beschrieben werden:  $pK_0$  0,72 ( $H_4R/H_3R$ ),  $pK_1$  5,52 ( $H_3R/H_2R$ ),  $pK_2$  7,11 ( $H_2R/HR$ ),  $pK_3$  9,22 ( $HR/R$ ). Bei der Bestimmung der Ionisationskonstanten  $pK_1$ ,  $pK_2$  und  $pK_3$  wurde die Tatsache anerkannt, daß sich die Gleichgewichte, wenn auch nur im geringfügigen Maß, beeinflussen<sup>15</sup>. Die Ionisationskonstanten wurden unter den gleichen Bedingungen bestimmt, wie sie bei der Untersuchung der Koordinationsreaktionen (20%iges Äthanol,  $I = 0,1$ ) eingehalten wurden. Der pH-Wert wurde mittels laufend verwendeter Puffer und verschieden konzentrierter Perchlorsäurelösungen auf dem konstanten Wert gehalten. Zur Einstellung der Ionenstärke kam  $1M$ - $NaClO_4$  zur Anwendung<sup>15</sup>. Im untersuchten pH-Bereich kann die Existenz nur einer Form der  $H_3R$  vorausgesetzt werden. Die Reaktionshypothese wird durch die Gleichung (A), die bedingte Stabilitätskonstante durch die Gleichung (2) ausgedrückt. Die Komplexitätskonstante für das Gleichgewicht (A) wird durch die Beziehung (6) ausgedrückt:

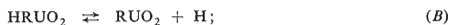
$$*\beta_{1,n} = [UO_2H_{(3-n)}R] [H]^n / [H_3R] [UO_2], \quad (6)$$

von hier

$$\log \beta'_1 = n \text{ pH} + \log *\beta_{1,n}. \quad (7)$$

Die Abhängigkeit des  $\log \beta'_1 = f(\text{pH})$  ist tatsächlich linear und der Richtungskoeffizient dieser Abhängigkeit beweist das Abspalten zweier  $H^+$ -Ionen. Das durch graphische Analyse gewonnene Ergebnis kann durch numerische Auswertung dieser Abhängigkeit ( $n = 1,9$ ) bestätigt werden. Der Mittelwert von  $*\beta_{1/2}$  ist in Tabelle I angeführt. Zur Berechnung wurde für jeden pH-Wert die Beziehung (7) herangezogen.

Die zweite Welle der Extinktions-pH-Kurve kann formell als azidobasisches, durch die Gleichgewichtskonstante ( $\beta$ ) charakterisiertes Gleichgewicht (B) interpretiert werden:



$$\beta_1^H = [RUO_2] [H] / [HRUO_2]. \quad (8)$$

Das Gleichgewicht wurde in herkömmlicher Weise mit Hilfe der Beziehung (9)

$$\text{pH} = p\beta_1^H + \log [(A - A_1)/(A_2 - A)] \quad (9)$$

interpretiert. Wie festgestellt wurde, ist  $p\beta_1^H = 6,94 \pm 0,03$  (20%iges Äthanol,  $I = 0,1$ ,  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ).

Die polarographischen Methoden machen die Verwendung von Pufferlösungen erforderlich. Der Unterschied der polarographisch und spektrophotometrisch gewonnenen Konstanten schließt demnach auch den Einfluß der Puffer in sich ein. Dieser Einfluß ist augenscheinlich bei der  $UO_2^{2+}$ -Ionenreaktion nicht besonders ausgeprägt. Durch die Chloracetatpuffer wird die Reaktion fast überhaupt nicht beeinflusst und die Schlußfolgerungen beider Methoden stehen in Übereinstimmung, nur mit dem Unterschied, daß die durch die polarographische Methode gewonnenen Konstanten mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet sind. In den Acetatpuffern

kann ein gewisses Absinken der Stabilität des Komplexes beobachtet werden (für pH 3,6 ist  $\log \beta'_1 = 5,17$  – Tab. I). Auch die mit Hilfe der polarographischen Methode gewonnenen Konstantenwerte durch elektrophile Substitution der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen im Acetatpuffer sind merklich kleiner als den nichtgepufferten Lösungen entsprechen sollte.

Es wurden von uns auch Messungen beim Medium mit 8%igem und 50%igem Äthanol durchgeführt. Der erhöhte Anteil eines weniger polaren Lösungsmittels tritt in bedeutsamer Weise bei der Komplexstabilität nicht in Erscheinung, während die Werte der Extinktionskoeffizienten etwas markanter anwachsen. Durch erhöhten Äthanolanteil werden darüberhinaus die azidobasischen Gleichgewichte des Floreins unterdrückt, wodurch die Gegenwart der  $\text{H}_3\text{R}$ -Form betont wird. Beide Tatsachen drücken sich qualitativ durch größere, die Koordinationsreaktion begleitende Farbänderung aus.

### Bestimmung der $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen

Zur photometrischen Bestimmung wurde von uns als günstigstes Medium der Triäthanolaminpuffer mit einem pH-Wert von 7,8–8 gefunden (1000 ml 0,5M Triäthanolamin und 125 ml 2M- $\text{HClO}_4$ ). Kationen, die mit Florein unter Entstehen farbmäßig ähnlicher Lösungen markant reagieren, bilden durchwegs mit Chelaton 3 feste Komplexe und können mit diesem Reagens maskiert werden. Der Einfluß des Chelatons 3 äußerte sich bei der Konzentration 4,76  $\mu\text{g U/ml}$  durch Relativfehler von 0, –1,7, –3,3, –13,6, –36,2% für seine hundert-, zweihundert-, vierhundert-, tausend- und zweitausendfache Chelatonkonzentration in der zu analysierenden Lösung. Seine Gegenwart bei der Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  äußert sich nicht durch Extinktionsänderung und hat keinen Einfluß auf die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Die Färbung entwickelt sich augenblicklich nach Mischen der Komponenten, wobei nach einer halben Stunde die Messung als unabhängig von der Zeit angenommen werden kann. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt im Bereich von 0,5 bis 6  $\mu\text{g U/ml}$ . Tausendfacher Überschuß an  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ -Ionen stört die Bestimmung nicht. Der Störeinfluß einiger Kationen, Anionen und möglicher Maskierungsreagentien ist in Tabelle II angeführt.

*Arbeitsgang.* Der Probe, die in einem 50 ml Meßkolben 30–290  $\mu\text{g U}$  enthält, werden 10 ml Triäthanolaminpuffer, 10 ml  $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  Floreinlösung in 96%igem Äthanol, 10 ml  $10^{-2}\text{M}$  Chelaton-3-Lösung zugegeben und mit Wasser bis zur Marke gefüllt. Dann wird die Extinktion in 1 cm Küvetten bei 590 nm gegen eine unter gleichen Bedingungen hergestellte Blindprobe gemessen. Das Eichdiagramm wird unter gleichen Bedingungen mit Hilfe von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionenstandardlösungen konstruiert. Unter diesen Bedingungen hat der scheinbare Extinktionskoeffizient einen Wert von  $\epsilon = (29,45 \pm 0,4) \cdot 10^3$ . Die Bestimmungsgrenze beträgt für  $\Delta A = 0,01$  gleich 0,083  $\mu\text{g U/cm}^2$ . Die Relativbreite der Vertrauensgrenze für sechs Parallelbestimmungen beläuft sich auf 1,8% für 95% Wahrscheinlichkeitsniveau<sup>16</sup>.



*Abschließend sprechen wir den im Laboratorium für Berechnungstechnik, Palacký-Universität, Olomouc, Arbeitenden, ihrem Leiter RNDr. M. Král und Dr. A. Lukeš für die Durchführung der erforderlichen Berechnungen unseren Dank aus.*

## LITERATUR

1. Ružička E., Lasovský J.: Acta Univ. Palackiana Olomucensis 30, 395 (1969).
2. Ružička E., Lasovský J.: Mikrochim. Acta (Wien) 1969, 290.
3. Lasovský J., Ružička E., Smysl B.: Mikrochim. Acta (Wien) 1970, 71.
4. Lasovský J., Ružička E.: Mikrochim. Acta (Wien) 1971, 57.
5. Lasovský J., Ružička E.: Mikrochim. Acta (Wien) 1972, 467.
6. Lasovský J., Ružička E.: Acta Univ. Palackiana Olomucensis, im Druck.
7. Tomíček O.: *Kvantitativní analýza*. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1958.
8. Juřina J., Ružička E., Soběhartová L.: diese Zeitschrift 36, 143 (1971).
9. Yoe J. H., Jones A. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111 (1944).
10. Job P.: Ann. Chim. (Paris) (10) 9, 113 (1928).
11. Koryta J.: Chem. Techn. (Berlin) 7, 464 (1955).
12. Koryta J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 9, 363 (1956).
13. Vlček A.: Chem. listy 50, 400 (1956).
14. Souchay P., Faucherre J.: Bull. Soc. Chim. France 1947, 529.
15. Lasovský J., Ružička E.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
16. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.