

NEUER METALLOCHROMER INDIKATOR ZUR BESTIMMUNG VON SELTENERDIONEN

J. LASOVSKÝ^a, M. RYBKA^b und E. RUŽIČKA^b

^a Institut für anorganische und physikalische Chemie, Palacký-Universität,

^b Institut für analytische und organische Chemie, 770 00 Olomouc

Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 28. August 1972

Es wurde die Möglichkeit der Verwendung von Florein als metallochromem Indikator für die chelatometrische Bestimmung von Seltenerdionen untersucht. Bei vierzehn gewählten Ionen wurde auf statistischem Weg nachgewiesen, daß die vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung vorteilhaft sind. Der Wert der relativen Breite der Vertrauensgrenze war niemals größer als $\tau = 0,72\%$.

Florein (1,7,9-Trihydroxy-3-Phenoxazon) gibt mit der Mehrzahl von Kationen Farbreaktionen¹⁻⁸. Viele dieser Reaktionen können analytisch verwendet werden. Es wurde direkte photometrische Uranbestimmung in Gegenwart von Chelaton 3, der Nachweis und die amperometrische Bestimmung von Hg(II) und die amperometrische Bestimmung von Cu^{2+} sowie die chelatometrische Bestimmung von Bi^{3+} , Th^{4+} - und Pb^{2+} -Ionen wurden empfohlen^{2-5,7,8}.

In dieser Arbeit machten wir uns die Nutzung der Farbreaktion des Floreins mit Seltenerdionen zu deren chelatometrischen Bestimmung zur Aufgabe. In äquimolaren Lösungen verläuft die Reaktion vom pH-Wert 5 an und äußert sich durch Farbveränderung. Die ursprünglich gelbe Farbe des Reagens geht in die rote Tönung eines Komplexes über. Die Farbtönung kann durch Überschuß des Kations vertieft werden. Bei höheren pH-Werten (pH 7) ist der Komplex violett gefärbt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Methode der Floreinerstellung und die Überprüfung seiner Reinheit wurden bereits publiziert⁹. Die Floreinjösung mit einer Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ wurde durch Lösen der festen Substanz in Äthanol, ggf. in Aceton, hergestellt. Die Vorratslösungen der Seltenerdionen wurden in einer Konzentration von 10^{-2}M durch Lösen der entsprechenden Metallsalzmenge (meistens von Chloriden) in 0,1M-HCl hergestellt. Der Faktor dieser Lösungen wurde durch Titration von 0,05M Chelaton 3 unter Verwendung von Xylenolorange bestimmt¹⁰ und auf den Wert 1,000 eingestellt. Zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert 1 0,1 diente eine 1M Kaliumchloridlösung. Die 0,05M Chelaton-3-lösung wurde auf übliche Weise hergestellt. Der Gehalt an Chelaton 3 wurde durch Titration einer Standardlösung von $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung

von Eriochromschwarz T bestimmt. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde ein Urotropin- oder Triäthanolaminpuffer herangezogen. Die Triäthanolaminlösung wurde zwecks Befreiung von Kationenspuren durch die Säule des Kationenaustauschers „Dowex 50“ gegossen. Bei allen verwendeten Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate. Die Spektralmessungen wurden mit dem Apparat „Spektromom 201“ (Ungarn) und dem Zeiss-Apparat „Specord UV VIS in 1 cm-Küvetten durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit Hilfe des Apparates PHK-1 (Mikrotechna, Prag) ($\pm 0,02$ pH-Einh.) gemessen.

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde mittels der Tangenten-Methode¹¹, der Methode der Molverhältnisse¹² und der Methode der kontinuierlichen Variationen¹³ ermittelt. Die Methode der Molverhältnisse (der Konzentrationskurven) diente auch zur Bestimmung der bedingten Stabilitätskonstanten¹⁴.

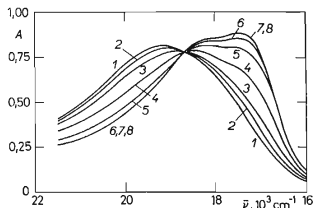
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abb. 1 sind die Absorptionskurven der Lösungen mit konstanter Floreinkonzentration und veränderlicher Lanthankonzentration angeführt. Sämtliche Kurven durchlaufen einen isosbestischen Punkt (λ_{iso} 537 nm) und es kann vorausgesetzt werden, daß unter den gegebenen Bedingungen (I 0,1, 8% Äthanol, Triäthanolaminpuffer, pH 8) nur ein Gleichgewicht existiert.

ABB. 1

Absorptionskurve des Floreins und seines Komplexes mit La^{3+} Ionen

$c_R = 3,3 \cdot 10^{-5} M$, pH 8, I 0,1, 8% Äthanol (Vol. %); $c_{La} = 1$ 0M, 2 $2,5 \cdot 10^{-6} M$, 3 $5 \cdot 10^{-6} M$, 4 $10^{-5} M$, 5 $1,5 \cdot 10^{-5} M$, 6 $2 \cdot 10^{-5} M$, 7 $2,5 \cdot 10^{-5} M$, 8 $3 \cdot 10^{-5} M$.



Die Zusammensetzung der Komplexe wurde unter gleichen Bedingungen beim Y^{3+} -, La^{3+} -, Pr^{3+} -, Nd^{3+} - und Er^{3+} -Kation bestimmt. Alle drei verwendeten Methoden weisen übereinstimmend auf die Gegenwart von Komplexen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 2 hin.

Im gleichen Medium (I 0,1 8% Äthanol, Triäthanolaminpuffer, pH 8) wurde die Stabilität der Komplexe dieser fünf Seltenerdionen mit Florein bestimmt. Es kam die Methode der Berechnung der bedingten Stabilitätskonstanten aus zwei Punkten der Konzentrationskurve $A = f(c_M)_{(c_R, pH = konst)}$ zur Anwendung¹⁴. Zur Verarbeitung dienten Extinktionswerte, die der Wellenlänge 588 nm entsprachen, wo sich die Werte der Extinktionskoeffizienten des Reagens und Komplexes am markantesten unterscheiden (Abb. 1). Die bedingten Stabilitätskonstanten dieser fünf Kationen

TABELLE I
Chelatometrische Titrationsen von Seltenerdionen

Kation	gegeben mg	τ %	t	gegeben mg	τ %	t
Sc ³⁺	44,96	0,66	0,26	22,23	0,56	1,37
Y ³⁺	44,45	0,60	1,18	17,78	0,71	0,96
La ³⁺	27,78	0,38	0,92	13,89	0,68	0,66
Ce ³⁺	28,02	0,47	0,86	14,01	0,46	1,53
Pr ³⁺	7,045	0,44	0,84	2,818	0,35	0,66
Nd ³⁺	28,85	0,72	0,71	14,42	0,62	0,11
Sm ³⁺	3,007	0,70	0,83	1,504	0,62	0,75
Eu ³⁺	7,598	0,36	0,28	3,039	0,50	0,70
Gd ³⁺	7,863	0,49	1,28	3,145	0,38	0,52
Tb ³⁺	7,946	0,34	1,74	3,179	0,40	0,68
Dy ³⁺	3,250	0,50	1,27	1,625	0,48	1,35
Ho ³⁺	8,247	0,46	0,18	3,299	0,24	0,91
Er ³⁺	8,363	0,43	0,90	3,345	0,39	0,82
Tm ³⁺	8,446	0,42	0,20	3,379	0,42	1,15
Y ^{3+a}	44,45	0,58	1,29	17,78	0,64	1,12
Er ^{3+a}	8,363	0,23	1,23	3,345	0,23	1,18

^a Bestimmung nach Verfahren b.

$\beta'_2(\text{MR}_2)$ befinden sich in sehr engem Intervall: $\log \beta'_2 = 11,2 - 11,8$ (pH 8). Sehr ähnlich sind auch die Absorptionsspektren der Komplexe und die Extinktionskoeffizienten liegen gleichfalls im engen Intervall: $\varepsilon_{588} = (4,4 - 4,7) \cdot 10^4$.

Chelatometrische Bestimmung von Seltenerdionen. Es wurden zwei Bestimmungsverfahren ausgearbeitet. Im ersten Fall wird eine wäßrige Lösung von Seltenerdionen mit Chelaton 3 titriert, im zweiten Fall wird die Titration in Gegenwart einer größeren Acetonmenge durchgeführt, wo die Farbqualität des Überganges besser ist. Die Schroffheit des Indikatorumschlages ist in beiden Fällen vergleichbar und genügend groß. a) Bestimmung sämtlicher untersuchter Seltenerden: Der Probe im Titrierkolben werden 10 ml Urotropinpufferlösung (pH 5,5), 2 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M Florein in Aceton und 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit $5 \cdot 10^{-2}$ M oder $5 \cdot 10^{-3}$ M Chelaton 3 aus Rotviolett in Orange titriert. b) Bestimmung von Yttrium und Erbium: Der Probe werden 10 ml Urotropinpuffer (pH 5,5), 2 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M Florein in Aceton und 50 ml Aceton zugegeben. Es wird mit $5 \cdot 10^{-2}$ M oder $5 \cdot 10^{-3}$ M Chelaton 3 aus Rot in Gelb titriert.

Zur Verwertung der Ergebnisse diente der Studentsche Test und die Werte der relativen Breite der Vertrauensgrenze τ , die aus der Variationsspannung von stets

sechs Parallelbestimmungen berechnet wurden (Tab. I). Bei jedem Ion wurden mehr als 20 Titrationsen mit verschiedenen Konzentrationen (0,4–20 mg/100 ml, bzw. 0,2–200 mg/100 ml) durchgeführt. Die Bestimmungen sind mit keinem wesentlichen Fehler behaftet, der Wert t erreicht niemals den maximal gestatteten Wert t_{\max} 2,571. Der Maximalwert der Relativbreite der Vertrauensgrenze nimmt den Wert τ 0,72% an.

LITERATUR

1. Ružička E., Lasovský J.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis 30, 395 (1969).
2. Ružička E., Lasovský J.: Mikrochim. Acta 1969, 290.
3. Lasovský J., Ružička E., Smysl B.: Mikrochim. Acta, 1970, 71.
4. Lasovský J., Ružička E.: Mikrochim. Acta 1971, 57.
5. Lasovský J., Ružička E.: Mikrochim. Acta 1972, 467.
6. Lasovský J., Ružička E.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis, im Druck.
7. Lasovský J., Ružička E.: diese Zeitschrift, im Druck.
8. Ružička E., Lasovský J., Dohnal B.: diese Zeitschrift, im Druck.
9. Juřina J., Ružička E., Soběhartová L.: diese Zeitschrift 36, 143 (1971).
10. Přebil R.: *Komplexometrie I*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1957.
11. Harvey A. E., Manning D. L.: J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
12. Yoe J. H., Jones A. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111 (1944).
13. Job P.: Ann. Chim. (Paris) (10), 9, 113 (1928).
14. Sommer L., Jin Tsin-jao: Chem. listy 55, 574 (1961).
15. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.