

REAKTION VON THORIUMIONEN MIT FLOREIN

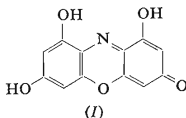
E. RUŽIČKA^a, J. LASOVSKÝ^b und B. DOHNAL^a^a Institut für analytische und organische Chemie,^b Institut für anorganische und physikalische Chemie,
Palacký-Universität, 770 00 Olomouc*Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 18. Juli 1972

Es wurde die Reaktion von Th^{4+} -Ionen mit Florein untersucht. Wie nachgewiesen wurde, entsteht im sauren Medium ein Komplex mit dem Verhältnis 1 : 1. Mittels Ziffernanalyse der Abhängigkeiten der Absorbanzkurven von der Konzentration $A = f(c_{\text{Th}})_{c_{\text{R}}, \text{pH} = \text{konst.}}$, die mit Hilfe eines Digitalrechners und mittels der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variationen durchgeführt wurde, wurden die Werte der bedingten Stabilitätskonstanten bestimmt. Im schwach-sauren Perchloratmedium erweist sich die Stabilität des Komplexes bei pH-Werten von 2,5–3 als optimal und gestattet die Verwendung des Floreins als metallochromen Indikator für die visuelle Thoriumtitration von Violettsa in Gelb. Die Methode ist genügend präzise und selektiv und gestattet die Bestimmung von 1 mg Thorium in 100 ml Lösung.

In den vorhergehenden Mitteilungen richteten wir unser Augenmerk auf Reaktionen von Florein (H_3R) (I) mit Hg^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Ag^+ -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Bi^{3+} -, UO_2^{2+} -Ionen sowie mit Seltenerdionen^{1–8}. Auf Grund dieser Reaktionen empfahlen wir Florein zum Nachweis und zur amperometrischen Quecksilberbestimmung², sowie zur direkten photometrischen Uranbestimmung⁷. Florein wurde als metallochromer Indikator für die Bestimmung von Wismut⁴, Blei⁵ und Seltenerden empfohlen.

Eine Rotfärbung des Komplexes von Th^{4+} -Ionen mit Florein kann in Äquimolar-lösungen bereits vom pH-Wert 2 an beobachtet werden, wobei die Färbung durch Th^{4+} -Ionen im Überschuß vertieft werden kann. Beim Übergang zu höheren pH-Werten wird die Färbung des Komplexes markanter und geht in Violett über. Im neutralen und schwachalkalischen Triäthanolaminpuffermedium und zum Teil auch im schwach-sauren Urotropin-puffermedium verschiebt sich das Absorptionsmaximum des



Komplexes mit der Zeit zu den längeren Wellenlängen hin. Im sauren, nichtgepufferten Medium (pH 3) entsteht die Färbung augenblicklich und bleibt während mehrerer Stunden konstant.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Die Th^{4+} -Ionenvorratslösung wurde durch Lösen von festem $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in $0,5\text{M-HClO}_4$ hergestellt. Die Thoriumendkonzentration betrug $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ und die Säurekonzentration $0,1\text{M}$. Der Thoriumgehalt wurde unter Verwendung von Brenzcatechinviolett chelatometrisch bestimmt⁹. Die Floreinlösung betrug $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ in 96%igen Äthanol. Der Floreingehalt wurde chromometrisch und photometrisch bestimmt. Die Herstellung und Reinheitskontrolle des Floreins wurden bereits veröffentlicht¹⁰. Der Titer $\approx 0,05\text{M}$ Chelaton 3 wurde mit einer Standardlösung von $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt¹¹. Es wurde durchwegs in nichtgepufferten Lösungen gearbeitet, der pH-Wert der Lösung wurde mittels unterschiedlich konzentrierter Perchloratsäurelösungen entsprechend reguliert, die Ionenstärke mit 1M-NaClO_4 auf den Wert von 0,1 eingestellt. Für die spektrophotometrische Messung wurde das Zeiss-Registrirespektrophotometer „Specord UV VIS“ und das Spektrophotometer „Spektromom 202“ (Ungarn) herangezogen. Zur pH-Messung diente das pH-Meter, Modell G (Fa. Beckman). Die Berechnung der bedingten Stabilitätskonstanten wurde mit Hilfe des Digitalrechners Minsk 22 durchgeführt. Sämtliche Chemikalien waren analysenreine Präparate.

Arbeitsgang. Die 2–100 mg Thorium enthaltende Probe wird mit Wasser auf 50–100 ml verdünnt, worauf der pH-Wert eingestellt wird. Zumeist genügt die Verdünnung mit Wasser allein, um den optimalen pH-Wert von 2–3 zu erzielen. Nach Zugabe von 2 ml $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Floreinlösung wird mit Chelaton 3 bis zur Gelbfärbung titriert.

Auswertung der Experimentaldaten. Die Zusammensetzung des Komplexes wurde mit Hilfe der Methode der Molverhältnisse¹², des Tangentenverhältnisses¹³ und der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variationen¹⁴ untersucht. Die annähernden Werte der bedingten Stabilitätskonstanten wurden aus dem Unterschied der bei X_{max} erhaltenen Werte zwischen der der quantitativen Reaktion entsprechenden Jobschen Kurve und den tatsächlichen Werten berechnet¹⁵. Die annähernden Daten der Konstanten und Absorptionskoeffizienten dienen zur mittels eines Digitalrechners durchgeführten Ziffernanalyse der Konzentrationskurve $(I)^{4-7}$. Voraussetzungs-gemäß absorbieren im untersuchten Spektralbereich gleichzeitig der Komplex und das Reagens (2).

$$A = f(c_{\text{Th}})_{c_{\text{R}}, \text{pH} = \text{konst.}}, \quad (I)$$

$$A = \varepsilon_{\text{H}_3\text{R}}[\text{H}_3\text{R}] + \varepsilon[\text{ThH}_{(3-n)}\text{R}]. \quad (2)$$

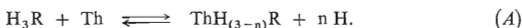
Durch die Experimentalpunkte der Funktion (I) wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Idealkurve für die Werte β'_1 und ε gelegt, die die Hypothese des Entstehens des Komplexes $\text{ThH}_{(3-n)}\text{R}$ ideal erfüllt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Florein verhält sich in wäßrigalkoholischen Lösungen wie eine schwache dreibasische Säure, die noch darüber hinaus bei niedrigen pH-Werten einer weiteren Protoni-

sierung fähig ist. Die Gegenwart der azidobasischen Formen H_4R^+ , H_3R , H_2R^- , HR^{2-} und R^{3-} ist durch die Werte der entsprechenden vier Dissoziationskonstanten gegeben: pK_{a0} 0,72 (H_4R/H_3R); pK_{a1} 5,52 (H_3R/H_2R); pK_{a2} 7,11 (H_2R/HR); pK_{a3} 9,22 (HR/R) (siehe¹⁶).

Im untersuchten pH-Bereich von 2–3 kann lediglich die Gegenwart der Form H_3R vorausgesetzt werden und die zum Entstehen des Komplexes mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1 führende Koordinationsreaktion kann dann auf nachstehende Weise geschrieben werden:



Die Stabilitätskonstante $^*\beta_{1,n}$ ist durch die Beziehung (3), die bedingte Stabilitätskonstante β'_1 durch die Beziehung (4) definiert.

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

$$\beta'_1 = [ThH_{(3-n)}R] / [H_{(3-n)}R'] [Th]. \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung, daß lediglich die mit den Thoriumionen reagierende Form H_3R zugegen ist, gilt $[H_{(3-n)}R'] = [H_3R]$, so daß

$$^*\beta_{1,n} = \beta'_1 [H]^n. \quad (5)$$

In Abb. 1 sind die Kurven der Lösungsabsorbanz mit konstanter Floreinkonzentration und mit veränderlicher Th^{4+} -Ionenkonzentration veranschaulicht. Der Kur-

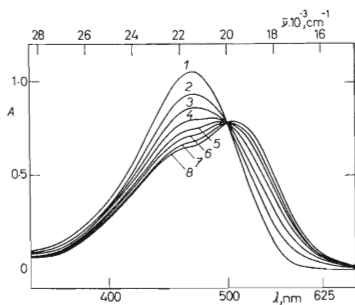


ABB. 1

Kurven der Absorbanz der Florein- und Th^{4+} -Ionenlösungen

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

* Die Ionenladungen sind der Einfachheit halber weggelassen.

vensatz durchläuft nur einen isosbestischen Punkt (λ_{iso} 500 nm), durch den die Existenz nur eines Gleichgewichts in der Lösung nachgewiesen wird. Die Zusammensetzung des Komplexes wurde durch die erwähnten Methoden (Methode des Tangen-

TABELLE I

Stabilitätskonstanten der Reaktion von Th^{4+} -Ionen mit Florein
Nichtgepuffertes Medium, $I = 0,1$.

pH	β'_1	λ , nm	n^a
1,86	$3,62 \cdot 10^4$	465, 540	2
2,71	$4,15 \cdot 10^6$	450—580	6
3,01	$3,98 \cdot 10^6$ ^b	524	1

^a Anzahl der Bestimmungen, ^b berechnet aus der Jobschen Kurve.

TABELLE II

Einfluß einiger Kationen

Gegeben mg Th	Gegeben mg Kationen	Gefunden mg Th	%
10,993	1,389 La^{3+}	10,993	0
10,993	6,945 La^{3+}	10,935	-0,5
10,993	4,204 Ce^{3+}	11,108	+1,05
10,993	7,006 Ce^{3+}	10,645	-3,2
10,993	4,445 Y^{3+}	11,224	+2,1
10,993	4,445 Y^{3+}	11,224	+2,1
10,993	2,599 Cr^{3+}	11,339	+3,1
10,993	2,700 U(VI)	11,108	+1,05
17,98	10,359 Pb^{2+}	17,98	0
17,98	20,719 Pb^{2+}	17,98	0
17,98	53,93 Ag^+	17,42	-3
17,98	6,537 Zn^{2+}	18,25	+1,5
17,98	5,871 Ni^{2+}	18,45	+2,5
17,98	5,893 Co^{2+}	17,66	-1,9
17,98	13,734 Ba^{2+}	17,66	-1,9
17,98	2,431 Mg^{2+}	17,66	-1,9
32,48	5,893 Co^{2+}	32,85	+1,1
32,48	6,537 Zn^{2+}	32,05	-1,3

tenverhältnisses, der Molverhältnisse, der kontinuierlichen Variationen) ermittelt. In allen Fällen wurde die Gegenwart des Komplexes mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1 bestätigt.

Der annähernde Wert der bedingten Stabilitätskonstanten, die aus dem Unterschied in X_{\max} zwischen der Kurve der quantitativen und der tatsächlichen Reaktion berechnet wurde, zeigte den Wert $\log \beta'_1 = 6,6$ (pH 3), der zur Schätzung für die präzise Berechnung der Konstanten unter Verwendung der Abhängigkeit (1) diente. Die Ergebnisse der Ziffernanalyse der Konzentrationskurven sind in Tabelle I angeführt. Wie aus der Abhängigkeit der Werte der bedingten Stabilitätskonstanten vom pH-Wert hervorgeht, erfolgt bei der Reaktion Abspaltung zweier Protonen. Dieser Tatsache begegnen wir bereits bei der Reaktion des Floreins mit UO_2^{2+} -Ionen⁷. Wie aus den Angaben in Tabelle I hervorgeht, $*\beta_{1,2} = 1,01$. Im schwach-sauren Medium mit pH-Werten 2–3 erweist sich die Komplexstabilität für die Verwendung des Floreins als metallochromer Indikator zur Thoriumbestimmung als optimal. Beim Farbumschlag geht die violettrosafarbige Tönung in Gelb über. Der Umschlag ist sehr scharf und in der Nähe des Äquivalenzpunktes hinsichtlich der Färbung eindeutig. Bei der Titration von 1 bis 113 mg Thorium bewegt sich der Fehler in Grenzen von $-1,2$ bis $+2,5\%$. Die Relativbreite der Vertrauensgrenze für sechs Parallelbestimmungen (10,993 mg Th) betrug beim Wahrscheinlichkeitskoeffizienten $0,95 \tau = 1,26\%$. Die Bestimmung ist mit keinem systematischen Fehler behaftet¹⁷ ($t = 1,36$).

Das saure Medium, in dem die Bestimmung durchgeführt wird, ebenso wie die hohe Stabilität des Komplexes von Th^{4+} -Ionen mit Chelaton 3 gestattet die Thoriumbestimmung neben Kationen, die mit Thorium bis in das alkalischste Medium reagierten und die eine um acht Größenordnungen geringere Stabilitätskonstante der Reaktion mit Chelaton 3 (Pb²⁺-Ionen, Lanthanide u. ä.) aufweisen (Tab. II).

Abschließend sprechen wir den im Laboratorium für Berechnungstechnik der Palacký-Universität, Olomouc Beschäftigten, namentlich dem Prom. Math. A. Lukš für die Durchführung der erforderlichen Berechnungen und Frau M. Kudlová für die technische Hilfe unseren Dank aus.

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 38, 1659 (1973).
7. Lasovský J., Ružička E.: diese Zeitschrift 38, 1659 (1973).
8. Lasovský J., Rypka M., Ružička E.: diese Zeitschrift 38, 2238 (1973).
9. Suk V., Malát M., Ryba O.: Chem. listy 48, 533 (1954).
10. Juřina J., Ružička E., Soběhartová L.: diese Zeitschrift 36, 143 (1971).

11. Přibil R.: *Komplexony v chemické analýze*. Herausgegeben von ČSAV, Prag 1957.
12. Yoe J. H., Jones A. L.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 111 (1944).
13. Harvey A. E., Manning D. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4488 (1950).
14. Job P.: *Ann. Chim. (Paris)* (10) 9, 113 (1928).
15. Sommer L., Jin Tsin-Jao: *Chem. listy* 55, 574 (1961).
16. Lasovský J., Ružička E.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
17. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.