

2-(2-THIAZOLYLAZO)-4-METHYLPHENOL
UND 1-(2-THIAZOLYLAZO)-2-NAPHTHOL-3,6-DISULFONSÄURE
ALS MERKURIMETRISCHE INDIKATOREN

J. CIBA^a, M. LANGOVÁ^b und L. KUBÍČKOVÁ^b

^a Instytut chemii analitycznej i ogólnej Politechniki Slaskiej Gliwice, Polen

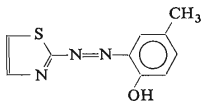
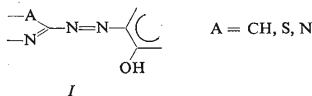
^b Institut für analytische Chemie, Purkyně-Universität, 611 37 Brno

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

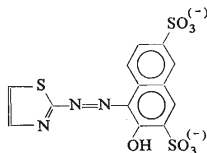
Eingegangen am 28. Juli 1972

Es wird die Titrationsbestimmung von Cl^- -, Br^- - und SCN^- -Ionen mit Quecksilber(II)-nitrat unter Verwendung von 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol (TAC) und 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (TAN-3,6-S) als Indikatoren in wäßrigen, nichtgepufferten Lösungen im pH-Bereich von 0,8–2,0, bzw. 2,2–3,3 untersucht. Die optimalen Indikationsbedingungen ergeben sich aus den spektrophotometrischen Messungen.

Heterocyclische Azofarbstoffe(I) bilden mit Hg^{2+} -Ionen im sauren Medium Chelate, deren Stabilität und Farbeigenschaften in einer Reihe von Fällen zur Äquivalenzindikation merkurimetrischer Halogenidtitrationen geeignet ist. Ursprünglich wurde als Indikator zur Chloridbestimmung 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol vorgeschlagen¹, vor kurzem wurde das Komplexgleichgewicht des 2-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol mit Hg^{2+} untersucht² und zur Indikation des Äquivalenzpunktes bei der merkurimetrischen Bestimmung von Cl^- -, Br^- und SCN^- -Ionen herangezogen³



TAC



TAN-3,6-S

2-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol und 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol bewährten sich auch als Indikatoren zur chelatometrischen Hg^{2+} -Bestimmung^{4,5}. In dieser Arbeit wurde aus der breiteren Auswahl der Thiazolazofarbstoffe zwecks eingehenderer Untersuchung in Zusammenhang mit den merkurimetrischen Halogenidtitrationen 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol (TAC) und 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (TAN-3,6-S) gewählt.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Chemikalien und Apparate

Die Herstellung und Standardisierung der Lösungen des Quecksilber(II)-nitrats und -perchlorats sowie des Natriumchlorids und -bromids und des Kaliumthiocyanats sind anderenorts beschrieben³. Bei den Reagentien handelte es sich um Präparate des Forschungsinstituts für reine Chemikalien, Lachema Brno. Die Reinheit des 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenols und der 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (Dihydrat des Dinatriumsalzes) wurden mittels Papier- und Dünnschichtchromatographie an Silicagel G (siehe⁶), durch Elementaranalyse und spektrophotometrische Titration mittels Kupfer(II)-nitrats auf Grund der Chelatbildung 1 : 1 kontrolliert. Beim ersteren Reagens bewährte sich zu diesem Zweck das Medium von 40%igem Äthanol mit 0,02M Pyridinpuffer, pH 6,0, λ 610 nm, Reagenskonzentration $6,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Im zweiten Fall wurde das Reagens mit einer Konzentration von $2,7 \cdot 10^{-5}\text{M}$ im wäßrigen Medium bei Gegenwart von 0,02M Formiatpuffer beim pH-Wert von 3,5 und 580 nm bestimmt.

Die pH-Werte wurden mit Hilfe des Apparats PHK-1 (ČSSR) und Radelkis OP-205 (Ungarn) mit einer Glas- und gesättigten Kalomelektrode gemessen, wobei die pH-Werte in 30, bzw. 50%igem Äthanol nicht korrigiert wurden. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Spektrophotometers SF-4A (UdSSR) und mit „Spektromom 201“ (Ungarn) in 10 mm-Küvetten durchgeführt.

Reaktionen von Thiazolazofarbstoffen mit Hg^{2+} -Ionen

Die Absorptionsspektren der Thiazolazofarbstoffe mit Hg^{2+} -Ionen im Überschuß ($c_L = 2,91 \cdot 10^{-5}\text{M}$ und $5,82 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $c_M/c_L = 15$) und der Farbstoffe als solcher in nichtgepufferten Lösungen mit 50%igem Äthanol bei pH-Werten von 3,3–3,5 sind in Abb. 1 angeführt.

Die größte bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums in Gegenwart von Hg^{2+} -Ionen zeigt 2-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol (a), 2-(2-Thiazolylazo)-4-äthoxyphenol (b) und 2-(2-(Thiazolylazo)-4-methylphenol (c) und zwar um annähernd 150–170 nm. Eine markante Änderung des Maximums erfolgt auch bei 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (d), 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (e), 4-(2-Thiazolylazo)resorcin und seiner Alkylderivate (g–i), wo die Änderung 60–80 nm beträgt. Bei den übrigen Farbstoffen (f, j–l) ist die Absorption der Quecksilber(II)-Komplexe zufolge ihrer niedrigeren Stabilität relativ niedrig. Bei allen Farbstoffen wurde die Fähigkeit, den Äquivalenzpunkt bei der Titration von 8,76 mg Cl^- mit 0,025M Quecksilber(II)-nitrat im Medium von 50%igem Äthanol nach Zugabe einiger Tropfen äthanolischer Farbstofflösung (beim Reagens (e) im wäßrigen

Medium) zu indizieren, überprüft. Die Lösungsazidität wurde vor dem Äquivalenzpunkt mit verdünntem Natriumhydroxid auf die pH-Werte von 3,0–3,3 eingestellt. In allen Fällen erfolgte nach Erreichen des Äquivalenzpunktes eine mehr oder weniger

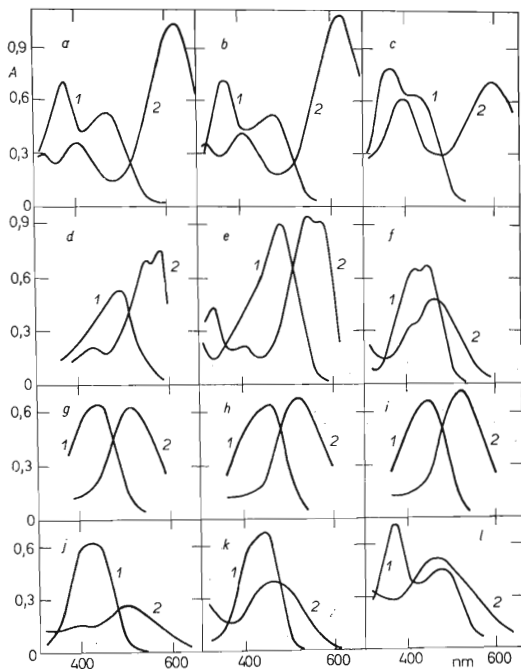


ABB. 1

Absorptionskurven der Thiazolazofarbstoffe und ihrer Quecksilber(II)-komplexe

$c_L = 2,91 \cdot 10^{-5} M$ oder $5,82 \cdot 10^{-5} M$ (Tab. I), $c_M/c_L = 15$, pH 3,3–3,5, 50%iges Äthanol. Kurve 1 Reagens, 2 Komplex. *a* 2-(2-Thiazolylo)-4-methoxyphenol, *b* 2-(2-Thiazolylo)-4-äthoxyphenol, *c* 2-(2-Thiazolylo)-4-methylphenol, *d* 1-(2-Thiazolylo)-2-naphthol, *e* 1-(2-Thiazolylo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure, *f* 4-(2-Thiazolylo)orcin, *g* 4-(2-Thiazolylo)-resorcin, *h* 4-(2-Thiazolylo)-6-äthylresorcin, *i* 4-(2-Thiazolylo)-6-butylresorcin, *j* 4-(2-Thiazolylo)pyrogallol, *k* 6-(2-Thiazolylo)floroglucin, *l* 2-(2-Thiazolylo)hydrochinon.

markante Änderung der titrierten Lösung zufolge der Reaktion des Indikators mit freien Hg^{2+} -Ionen. Die Farbumschläge bei den merkurimetrischen Titrationsen sowie auch die Lage der bei der Absorption der Reagentien und deren Quecksilber(II)-chelate beobachteten Absorptionsmaxima sind in Tabelle I zusammengefaßt.

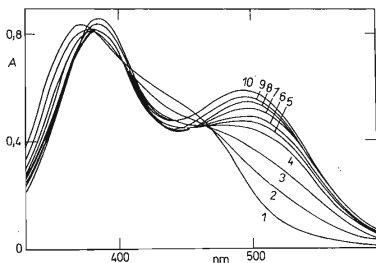


ABB. 2

Absorptionskurven der TAC-Lösungen mit wachsender Hg^{2+} -Konzentration beim pH-Wert 1,40

$c_L = 6,07 \cdot 10^{-5} \text{M}$, wäßrige Lösungen. c_M : Kurve 1 0, 2 $1,21 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 3 $2,42 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 4 $4,84 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 5 $7,26 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 6 $1,21 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 7 $2,42 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 8 $4,84 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 9 $9,68 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 10 $1,94 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

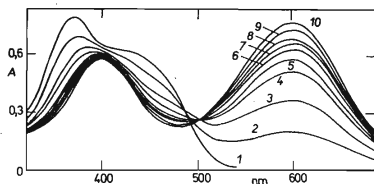


ABB. 3

Absorptionskurven der TAC-Lösungen mit wachsender Hg^{2+} -Konzentration beim pH-Wert 3,35

$c_L = 6,09 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 50%iges Äthanol. c_M : Kurve 1 0, 2 $2,45 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 3 $4,90 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 4 $9,79 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 5 $1,47 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 6 $1,96 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 7 $2,45 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 8 $2,94 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 9 $4,41 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 10 $6,73 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

TABELLE I

Absorptionsmaxima der Thiazolfarbstoffe, deren Quecksilber(II)-komplexe und die Farbübergänge bei den merkurimetrischen Titrationen

Reagens	mol/l	λ_{\max} , nm ^a		Färbung bei der ^{a,b} Titration	
		Reagens	Chelat	vor der Äquival.	nach der Äquival.
1-(2-Thiazolylazo)- -2-naphthol	$5,83 \cdot 10^{-5}$	490	580, 550 ^e , 430 ^e	orange	rosa
1-(2-Thiazolylazo)- 2- -naphthol-3,6-disulfon- säure ^c	$2,91 \cdot 10^{-5}$	490	550, 400 ^e , 570 ^f	orange	rotviolett
4-(2-Thiazolylazo)- resorcin	$2,91 \cdot 10^{-5}$	450	510	gelb	rot
4-(2-Thiazolylazo)- -6-äthylresorcin	$2,91 \cdot 10^{-5}$	455	520	gelb	rot
4-(2-Thiazolylazo)- -6-butylresorcin	$2,91 \cdot 10^{-5}$	450	520	gelb	rot
4-(2-Thiazolylazo)orcin	$2,91 \cdot 10^{-5}$	450, 420 ^f	465	gelb	orange
6-(2-Thiazolylazo)- floroglucin	$2,91 \cdot 10^{-5}$	440	455	gelb	orange
4-(2-Thiazolylazo)- pyrogallol	$2,91 \cdot 10^{-5}$	430	505, 400 ^e	gelb	rosa
2-(2-Thiazolylazo)- hydrochinon	$5,82 \cdot 10^{-5}$	370, 475	460	orange	violett
2-(2-Thiazolylazo)- -5-methoxyphenol ^d	$4,00 \cdot 10^{-5}$	420	537	gelb	purpurrot
2-(2-Thiazolylazo)- -4-methoxyphenol	$5,86 \cdot 10^{-5}$	375, 410	620	orange gelb	blaugrün
2-(2-Thiazolylazo)- -4-äthoxyphenol	$5,83 \cdot 10^{-5}$	365, 470	625, 410 ^e	orange gelb	blaugrün
2-(2-Thiazolylazo)- -4-methylphenol	$5,83 \cdot 10^{-5}$	370, 420 ^e	600, 400 ^e	orange gelb	blaugrün

^a Reagens- und Chelatlösungen in 50%igem Äthanol, pH 3,3–3,5; ^b titriert 8,76 mg Cl⁻; ^c im wäßrigen Medium; ^d in 0,5%igem Methanol, $c_M/c_L = 50$, pH 6,4 (ref.⁷); ^e Nebenmaximum; ^f Haltepunkt.

2-(2-Thiazolyazo)-4-methylphenol (TAC) als merkurimetrischer Indikator

Reaktion mit Hg^{2+} -Ionen. Zuzolge geringer Wasserlöslichkeit des Reagens wurde im Medium von 30, bzw. 50%igem Äthanol gearbeitet. Die TAC-Lösungen sind im pH-Bereich von 1,3–1,7 gelb gefärbt (λ_{max} 370 nm), beim pH-Wert < 1,3 beginnt die Reagensprotonisierung unter Bildung des roten Thiazoliumkations (λ_{max} 385 und 495 nm), vom pH-Wert 7,0 an beginnt die Hydroxylgruppe des Reagens zu dissoziieren und die Lösungen färben sich violett (λ_{max} 540 nm). Im sauren Medium von 30%igem Äthanol bei pH-Werten von 1,5–2 bildet TAC mit Hg^{2+} -Ionen orangerote Lösungen mit λ_{max} 495 nm (Abb. 2), im pH-Bereich von 3–4 zeigt sich eine Blaufärbung (Abb. 3). Die Farbänderung der orangeroten Tönung in Blau, die beim pH \sim 1 für $c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$ und $c_{\text{M}}/c_{\text{L}} = 50$ oder beim pH \sim 2 in Lösungen mit $c_{\text{M}} = c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$ und auch mit $c_{\text{M}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$ und $c_{\text{L}}/c_{\text{M}} = 5$ beginnt, ist aus den pH-Kurven in Abb. 4 ersichtlich.

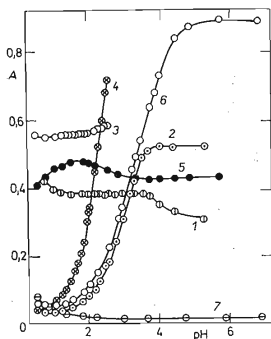


ABB. 4

Abhängigkeit der Absorbanz vom pH-Wert der TAC-Lösungen mit Hg^{2+} in 30%igem Äthanol

Kurve 1 $c_{\text{M}} = c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, 530 nm; 2 $c_{\text{M}} = c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, 600 nm; 3 $c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $c_{\text{M}}/c_{\text{L}} = 50$, 530 nm; 4 $c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $c_{\text{M}}/c_{\text{L}} = 50$, 600 nm; 5 $c_{\text{M}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $c_{\text{L}}/c_{\text{M}} = 5$, 530 nm; 6 $c_{\text{M}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $c_{\text{L}}/c_{\text{M}} = 5$, 600 nm; 7 $c_{\text{L}} = 7,33 \cdot 10^{-5}\text{M}$, 530 nm.

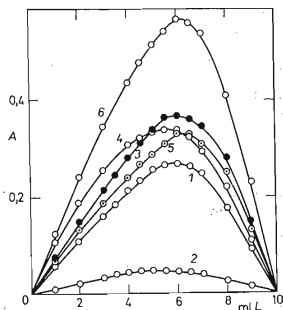


ABB. 5

Jobsche Kurven des TAC- Hg^{2+} -System $c_0 = 1,47 \cdot 10^{-4}\text{M}$, 30%iges Äthanol. Kurve 1 pH 1,37, 530 nm, 2 pH 1,37, 600 nm, 3 pH 2,85, 530 nm, 4 pH 2,85, 600 nm, 5 pH 4,04, 530 nm, 6 pH 4,04, 600 nm.

Die unterschiedlichen Lagen der bei den Jobschen Kurven beobachteten Maxima im pH-Bereich von 1,4–4,0 und 495–600 nm deuten auf das Entstehen eines Komplexmisches mit dem Komponentenverhältnis M : L = 1 : 1 und 1 : 2 in roten und blauen Lösungen hin (Abb. 5).

Mercurimetrische Bestimmung der Cl⁻, Br⁻ und SCN⁻-Ionen. Für die Titration der Cl⁻, Br⁻ und SCN⁻-Ionen mit Quecksilber(II)-nitrat in Gegenwart von TAC entspricht der pH-Bereich von 0,8–2,0, (entsprechend dem pH-Wert im Äquivalenzpunkt), wo sich die Gelbfärbung des freien Indikators durch Quecksilber(II)-nitrat im Überschuß in eine Rotorangefärbung von Quecksilber(II)-Komplexen ändert. Wird ein entsprechender pH-Wert durch eine, in der Regel freie Salpetersäure enthaltende Quecksilber(II)-nitratmaßlösung allein nicht erreicht, wird die erforderliche Menge dieser Säure vor Titrationsbeginn oder die vorher ermittelte Menge an verdünntem Natriumhydroxid vor dem Äquivalenzpunkt zugegeben. Die Bestim-

TABELLE II

Statistische Bewertung der Titrationsen von Halogeniden mit 0,03–0,01M Quecksilber(II)-nitrat in Gegenwart von TAC bei pH 1,0–1,5

Gegeben ^a mg	Variations- koeffizient ^b ±%	Vertrauensgrenze ^c ±%	Relativfehler ^d %
Chlorid			
53,2 ^e	0,2	0,2	+0,2
17,7 ^e	0,3	0,3	0
3,55 ^f	0,8	0,8	+1,0
Bromid			
119,8 ^e	0,2	0,2	0
39,9 ^e	0,7	0,8	+0,4
7,99 ^f	0,4	0,4	+0,3
Thiocyanat			
87,5 ^e	0,3	0,3	-0,9
29,2 ^e	0,9	1,0	+0,2
5,83 ^f	0,9	1,0	-0,2

^a Für jede Konzentration wurden 6 Titrationsen durchgeführt; ^b Variationskoeffizient $\pm s/x \cdot 100\%$ als Maß für die Reproduzierbarkeit⁸⁻¹⁰; ^c relative Breite der Vertrauensgrenze $\pm st_{95}/\bar{x}\sqrt{n} \cdot 100\%$ (siehe⁸⁻¹⁰); ^d Relativfehler $(\bar{x} - \mu)/\mu \cdot 100\%$ als Maß der Korrektheit des Ergebnisses; ^e Endvolumen 50–80 ml, ^f Endvolumen 30 ml.

mung wird im wäßrigen Medium durchgeführt, durch die Gegenwart von über 30% Äthanol liegenden Mengen wird der Farbumschlag des Indikators verschlechtert. Bei der Titration von 11,7 mg Cl^- konnte das Gesamtvolumen der zu titrierenden Lösung in Grenzen von 30–150 ml ohne Einfluß auf die Korrektheit geändert werden, wobei jedoch das Optimalvolumen 50–80 ml beträgt. Zur Bestimmung kleinerer Halogenidmengen ($< 10 \text{ mg Cl}^-$) ist das Volumen von 30 ml geeigneter. Der Indikator wurde in der Optimalmenge von 3–5 Tropfen 0,05% äthanolischer Lösung, die in einer Konzentration von $\sim(3-5) \cdot 10^{-6} \text{ M}$ entspricht, zugegeben. Bei Einhaltung der angeführten Bedingungen können Chloride in einer Gesamtmenge von 53,2–3,5 mg, Bromide in Mengen von 120–8,0 mg und Thiocyanate in Grenzen von 87,5–5,8 mg bestimmt werden. Die Angaben hinsichtlich der Korrektheit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung sind in Tabelle II zusammengefaßt. Durch Nitrate werden die Ergebnisse bis zur 1M Konzentration, durch Perchlorate bis zur 0,1M Konzentration nicht beeinflusst. Der Einfluß einiger Ionen bei der Chloridbestimmung ist in Tabelle III angeführt.

1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (TAN-3,6-S) als merkurimetrischer Indikator

Reaktion mit Hg^{2+} -Ionen. TAN-3,6-S sowie seine Metallkomplexe sind wasserlöslich. Reagenslösungen im schwachsauren Medium zeigen Orangefärbung ($\lambda_{\text{max}} 490 \text{ nm}$)

TABELLE III

Einfluß einiger Ionen bei der Chloridtitrationsbestimmung mit 0,03M Quecksilber(II)-nitrat
Gegeben 17,7 mg Cl^- , pH 1,3–2,0; $4 \cdot 10^{-6} \text{ M-TAC}$, Volumen 60 ml.

Ion	mg	Molver- hältnis Ion : Cl^-	Relat. Fehler ^a %	Ion	mg	Molver- hältnis Ion : 3I^-	Relat. Fehler ^a %
Cu^{2+}	31,8	1	+3,5	SO_4^{2-}	4 803	50	–0,1
Cr^{3+}	26,0	1	–0,9	PO_4^{3-}	1 424	10	–0,1
Ni^{2+}	58,7	2	–0,9	F^-	190	20	–1,4
Zn^{2+}	1 634	50	–0,9	Acetat	1 476	50	0
Cd^{2+}	2 810	50	–0,6	Formiat	900	40	–0,1
Al^{3+}	674	50	–0,9	Oxalat	440	5	+0,5
Ca^{2+}	1 002	50	–0,4	Phthalat	82	0,5	–0,1
Mg^{2+}	608	50	–0,1	Zitrat	2 600	27	–0,9
Mn^{2+}	2 197	80	–1,1	Tartrat	1 500	20	+1,1
NH_4^+	902	50	–1,0				

^a Wie in Tabelle II, Mittelwert ausgewertet aus drei Bestimmungen.

beim $\text{pH} < 3$ ist der Farbstoff mit der Änderung der Färbung in Gelb protonisiert (λ_{max} 455 nm), vom pH -Wert 6 an dissoziiert das phenolische Hydroxyl, wobei die Lösungen eine Violettfärbung annehmen (λ 540 nm). Mit den Hg^{2+} -Ionen im sauren Medium, und zwar bereits vom $\text{pH} \sim 0,3$ an, beginnt sich ein violettes Chelat zu bilden, bei der praktischen Verwertung der Reaktion in Lösungen mit einigen Komponenten im Überschub ($c_L = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_M/c_L = 50$ oder $c_M = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_L/c_M = 5$) ist der pH -Bereich von 1,5–2, in Äquimolarlösungen ($c_M = c_L = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$) der pH -Wert von $\sim 3,3$ optimal (Abb. 6). Auch wenn der Vergleich mit den

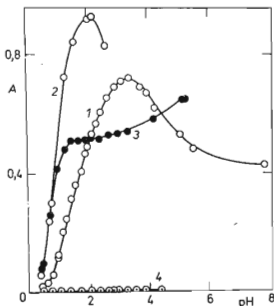


ABB. 6

Abhängigkeit der Absorbanz vom pH -Wert der TAN-3,6-S-Lösungen mit Hg^{2+} , wäßriges Medium, 590 nm

Kurve 1 $c_M = c_L = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 2 $c_L = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_M/c_L = 50$, 3 $c_M = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_L/c_M = 5$, 4 $c_L = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $c_M = 0$.

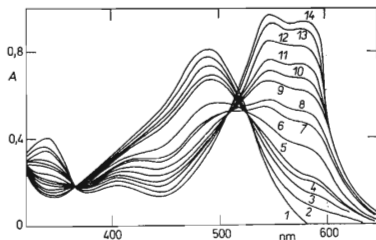


ABB. 7

Absorptionskurven der TAN-3,6-S-Lösungen mit wachsender Hg^{2+} -Konzentration

$c_L = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{M}$, wäßriges Medium, pH 3,80; c_M : Kurve 1 0, 2 $4,29 \cdot 10^{-6} \text{M}$, 3 $8,58 \cdot 10^{-6} \text{M}$, 4 $1,29 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 5 $1,72 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 6 $2,14 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 7 $2,83 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 8 $3,09 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 9 $3,77 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 10 $4,29 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 11 $5,02 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 12 $5,70 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 13 $8,58 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 14 $1,72 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

einzelnen pH-Kurven (Abb. 6) durch hydrolytische, ggf. durch weitere Konkurrenz-Komplexgleichgewichte im Bereich der vorausgesetzten Horizontaläste kompliziert wird, sind in Lösungen mit Hg^{2+} -Überschuß erzielte Absorbanzwerte im Vergleich mit den Äquimolar-pH-Kurven ziemlich hoch, wobei die Absorbanz bei den analogen Kurven von Lösungen mit Reagensüberschuß noch niedriger ist. Dies deutet auf die Gegenwart eines mehrkernigen Komplexes in Lösungen mit Hg^{2+} -Ionenüberschuß hin, wo sich auch nach kurzem Abstehen ein rotvioletter Niederschlag ausscheidet.

Die Absorptionsspektren der Lösungen von $4,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$ TAN-3,6-S weisen mit steigender Konzentration der Hg^{2+} -Ionen (bis $c_M/c_L = 4$) beim pH 3,80 oder pH 1,81 (siehe¹¹) zwei naheliegende Maxima (Haltepunkt) im Bereich von 545–580 nm auf (Abb. 7); da das Reagens bei diesem pH-Wert in der Molekularform auftritt, weisen die isobestischen Punkte bei 507 und 525 nm eindeutig auf zwei Gleichgewichte hin. Der isobestische Punkt bei 525 nm im Bereich von $c_M = 0$ bis $c_M/c_L = 0,5$ entspricht dem Übergang des Reagens im Komplex mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$, der isobestische Punkt bei 507 nm im Bereich von $c_M/c_L = 0,88 - 4,0$ gehört dem Gleichgewicht zwischen zwei Komplexen an, wobei der 1 : 1-Komplex beim Anwachsen des c_M in ein Teilchen mit dem Verhältnis $M : L > 1$ übergeht.

Durch die Maxima der Jobschen Kurven der Lösungen in einem pH-Bereich von 2,94–3,58 wird bei 550 nm das Gemisch von Komplexen mit $M : L = 1 : 1$ und $2 : 1$ (Abb. 8, Kurve 3) und bei 610 nm der Komplex $M : L = 1 : 1$ (Abb. 8, Kurve 4) indiziert. Beim pH-Wert 1,68 und 4,4 ergeben sich ähnliche Resultate, aber die konkave Deformation des rechten Astes bei 610 nm zieht in Betracht noch weitere Gleichgewichte (Abb. 8, Kurven 1, 2, 5, 6).

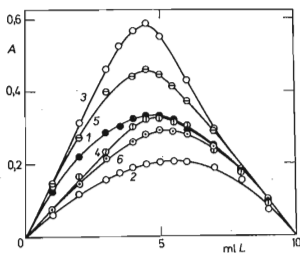


ABB. 8

Jobsche Kurven des Systems TAN-3,6-S- Hg^{2+}

$c_0 = 8,42 \cdot 10^{-5} \text{M}$, wäßrige Lösungen. Kurve 1 pH 1,68, 550 nm, 2 pH 1,68, 610 nm, 3 pH 2,94 und 3,58, 550 nm, 4 pH 2,94 und 3,58 610 nm, 5 pH 4,40, 550 nm, 6 pH 4,40, 610 nm.

Merkurimetrische Cl⁻, Br⁻- und SCN⁻-Ionenbestimmung. Zur Cl⁻-Bestimmung bei Verwendung von TAN-3,6-S entspricht am besten der pH-Bereich von 2,2–2,5, zur Br⁻- und SCN⁻-Bestimmung der pH-Bereich von 2,5–3,3 (pH beim Titrationsende). Der pH-Wert wird mittels verdünnter Salpetersäure oder Natriumhydroxid vor dem Titrationsende, ggf. mit Formiatpuffer (Endkonzentration $\leq 0,02M$) eingestellt. Höhere Formiatpufferkonzentrationen und auch die Gegenwart anderer Anionen (Zitrat, Tartrat, Phthalat) gestalten den Farbübergang beim Titrationsende schleppend. Das resultierende Volumen kann 20–100 ml betragen, optimal beläuft es sich auf 60 ml. Der Indikator kann in einer Menge von 1,3–2 ml 0,01% wäßriger Lösung zugegeben werden, wodurch sich eine Endkonzentration von ca. $(4-6 \cdot 10^{-6}M)$ ergibt. Durch die Ionenstärke (ClO₄⁻, NO₃⁻) wird bis zum Wert von $I = 0,6$ die Bestimmung nicht beeinflusst, bei höheren Werten wurden niedrigere Ergebnisse beobachtet. Unter den angeführten Bedingungen können 35–1,7 mg Cl⁻, 79–2,0 mg Br⁻ und 57–1,4 mg SCN⁻ durch Titration mit 0,05–0,0025M Quecksilber(II)-nitrat bestimmt werden. Die Korrektheit und Reproduzierbarkeit dieser Bestimmung werden durch die Daten in Tabelle IV aufgezeigt.

TABELLE IV

Statistische Bewertung der Halogenidtitrationen mit 0,05–0,0025M Quecksilber(II)-nitrat in Gegenwart von TAN-3,6-S bei pH 2,5

Gegeben ^a mg	Variations- koeffizient ±%	Vertrauensgrenze ±%	Relativfehler %
Chlorid			
34,9	0,2	0,2	+0,3
6,97	0,6	0,7	-0,1
1,74	0,8	0,8	+0,6
Bromid			
79,3	0,1	0,1	-1,1
15,8	0,7	0,7	-0,6
1,98	0,2	0,3	-1,2
Thiocyanat			
57,4	0,2	0,2	-1,5
11,5	0,6	0,6	-0,6
1,44	0,4	0,5	+0,9

^a Zahl der Titrationen und Verarbeitung der Ergebnisse wie in Tabelle II.

Der Störeinfluß einiger Ionen bei der Bestimmung von 17,4 mg Cl^- beim pH-Wert 2,5 ist aus Tabelle V ersichtlich. Auch wenn der Relativfehler der Bestimmungen in Gegenwart verschiedener Ionen niedrig ist, stellen die angeführten Ionenmengen Grenzmengen vor, bei größeren Kationenkonzentrationen ist der Farbübergang im Äquivalenzpunkt durch die Färbung von Konkurrenzkomplexen oder durch Eigenfärbung der Ionen überdeckt, bei höheren Anion- und NH_4^+ -Konzentrationen ist der Farbübergang im Äquivalenzpunkt zu schleppend.

SCHLUSSFOLGERUNG

Von den untersuchten heterocyclischen Azofarbstoffen kommen neben 2-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol auch 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol (TAC) und 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (TAN-3,6-S) als geeignete Indikatoren für merkurimetrische Titrationsen von Chlorid, Bromid und Thiocyanat in Betracht. Bei der Anwendung von TAC indiziert ein Gemisch von orangefarbenen Komplexen mit der Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$ und $1 : 2$ (λ_{max} 495 nm) bei pH-Werten von 0,8–2,0, beim Indikator TAN-3,6-S das Gemisch von violetten Komplexen mit $M : L = 1 : 1$ und $2 : 1$ (λ_{max} 545–580 nm) bei pH-Werten von 2,2–3,3. Die optimalen Konzentrationsbereiche der Halogenidbestimmungen sind 53–3,5 mg Cl^- ,

TABELLE V

Einfluß einiger Ionen bei der Chloridbestimmung mit 0,025M Quecksilber(II)-nitrat
Gegeben 17,4 mg Cl^- , pH 2,5, $6 \cdot 10^{-6}$ M TAN-3,6-S, Volumen 60 ml.

Ion	mg	Molver- hältnis Ion : Cl	Relat. ^a Fehler %	Ion	mg	Mol- verhältnis Ion : Cl	Relat. Fehler ^a %
Cu^{2+}	0,0125	0,0004	+0,7	NH_4^+	40	4,5	+0,3
Bi^{3+}	0,0417	0,0004	-0,2	Mg^{2+}	199	17	+0,5
Ni^{2+}	0,101	0,003	-0,2	SO_4^{2-}	480	10	-0,2
Fe^{3+}	0,566	0,02	+0,3	PO_4^{3-}	475	10	-0,7
Pb^{2+}	2,10	0,02	+0,6	F^-	285	30	+0,7
Co^{2+}	3,97	0,1	0	Formiat	90	4	+0,9
Cr^{3+}	10,1	0,4	+0,8	Acetat	684	23	+1,3
Zn^{2+}	131	4	+0,5	Oxalat	220	5	+0,7
Cd^{2+}	505	9	+0,2	Zitrat	945	10	+0,9
Al^{3+}	108	8	+0,3	Phthalat	840	10	+0,3
Mn^{2+}	220	8	+0,5	Tartrat	444	6	+0,6
Ca^{2+}	320	16	+0,7				

^a Mittelwert aus drei Bestimmungen ausgewertet.

120–8,0 mg Br⁻ und 87–5,8 mg SCN⁻ für TAC und 35–1,7 mg Cl⁻, 79–2,0 mg Br⁻ und 57–1,4 mg SCN⁻ für TAN-3,6-S. Die Variationskoeffizienten als Präzisionsmaßstab für beide Indikatoren im Halogenidgesamt Konzentrationsbereich übersteigt nicht den Wert $\pm 0,9\%$. Der in Grenzen von +1,0% bis 1,5% sich bewegende Relativfehler ist bei der Mehrzahl der Ergebnisse kleiner als der halbe Wert der Vertrauensgrenze, lediglich für einige Konzentrationsbedingungen ist er etwas größer und deutet auf einen geringfügigen systematischen Fehler von einigen Zehntelprozenten (nur ausnahmsweise $\sim 1\%$) hin. Durch NO₃⁻, ClO₄⁻ und Alkalimetallionen wird die Halogenidbestimmung nicht beeinflusst. Für Bestimmungen in Gegenwart von weiteren Ionen ist von beiden Indikatoren TAC wegen der höheren optimalen Lösungsazidität, durch die die Konkurrenzgleichgewichte des Indikators und der Hg²⁺-Ionen unterdrückt werden, vorteilhafter. Wenig stören auch SO₄²⁻, PO₄³⁻, Formiat-, Acetat-, Zitrat-, Tartrat-, Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺-Ionen, wobei die Grenzmenge für TAN-3,6-S 900–100 mg, für TAC 4000 bis 600 mg beträgt. Stark stören Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, bei denen sich die Grenzmenge für TAN-3,6-S auf 0,01–10 mg, für TAC auf 30–60 mg Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ beläuft. Auch von NH₄⁺ werden bei TAN-3,6-S in Mengen von 40 mg und bei TAC in Mengen von 900 mg Störungen hervorgerufen. Beim Vergleich von TAC und 2-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol³ zeigt der zweite Farbstoff im Äquivalenzpunkt bessere Farbkontraste. Die Präzision und Korrektheit der Bestimmungen und die Störeinflüsse der Ionen sind jedoch bei beiden Indikatoren analog.

LITERATUR

1. Ugolnikov V. A., Marjanov B. M.: Trudy Tomskogo Univ. 154, 259 (1962).
2. Langová M., Havel J., Sommer L.: Chem. Anal. (Warschau) 17, 789 (1972).
3. Langová M., Machálová D., Sommer L.: Scripta Fac. Rerum Nat. Univ. Brno, im Druck.
4. Kai F.: Anal. Chim. Acta 44, 242 (1969).
5. Kai F.: Anal. Chim. Acta 44, 129 (1969).
6. Toul J., Mouková N.: J. Chromatog. 67, 335 (1972).
7. Chromý V., Sommer L.: Talanta 14, 393 (1967).
8. Dean R. B., Dixon W. J.: Anal. Chem. 23, 636 (1951).
9. Gottschalk G.: Statistik in der Quantitativen Chemischen Analyse. S. 212. Enke, Stuttgart 1962.
10. Eckschlager K.: Chyby chemických rozborů, S. 122. Herausgegeben von SNTL, Prag 1971.
11. Krawczynská H.: Dissertation. Universität Brno 1970.

Übersetzt von K. Grundfest.