

ERFASSUNGSVERMÖGEN VON FARBÄNDERUNGEN DER METALLOCHROMEN INDIKATOREN ALS PRÄZISIONSKRITERIUM FÜR VISUELL-CHELATOMETRISCHE TITRATIONEN*

K. VYTRÁS, S. KOTRLÝ und J. VYTRÁSOVÁ

Institut für analytische Chemie,

Technische Hochschule für Chemie, 532 10 Pardubice

Eingegangen am 23. August 1974

Das Erfassungsvermögen von Farbänderungen des metallochromen Indikators bei der chelatometrischen Titration wurde unter Verwendung des kolorimetrischen Farbenraums gleicher Farbunterschiede CIE- $U^*V^*W^*$ (1964) und der Methode der photometrischen Mikrotitration als Zusatz zur Chelaton-Maßlösung, entsprechend der Einheit des Farbunterschiedes CIE, d.i. als Verhältnis $\Delta v/\Delta E$ definiert. Der Wert dieser Größe schließt gleichzeitig die Sichtbarkeit und die Schroffheit des Farbwechsels des metallochromen Indikators in sich ein. Am Beispiel der chelatometrischen Blei- und Zinktitration unter Benützung einer Reihe metallochromer Indikatoren wurde auf die Korrelation der Erfassungsvermögenswerte der Farbänderung mit Schätzungen der Standardabweichungen bei den visuellen Komparationstitrationen hingewiesen.

Der Erfolg der visuellen Titrationsbestimmung hängt im erheblichen Maß von der Farbenqualität des Indikatorumschlags in der Nähe des Äquivalenzpunktes und von der Geschwindigkeit ab, mit der dieser Wechsel knapp vor dem Endpunkt vor sich geht. Den Fragen der Fehler bei den chelatometrischen Titrationen bei Verwendung von metallochromen Indikatoren wurde bereits vom Beginn der Chelatometrieentwicklung Aufmerksamkeit geschenkt¹⁻⁵. In der Mehrzahl der Fälle ist jedoch die praktische Anwendung der abgeleiteten mathematischen Beziehungen zufolge des Mangels an erforderlichen Daten beschränkt. Ein weiterer einschränkender Faktor des bisherigen Eindringens in die Problematik ist dadurch gegeben, daß die objektiv wahrnehmbare Farbänderung des Indikators eigentlich nicht definiert wurde, ja es wurde nicht einmal ein Verfahren zu ihrer experimentellen Bestimmung vorgeschlagen. Unser Beitrag zur Lösung dieser Frage ist in der vorliegenden Mitteilung am Beispiel chelatometrischer Blei(II)-ionen- und Zinkionentitrationen unter Verwendung von metallochromen Indikatoren angeführt. Zur Bleibestimmung wurde Brenzcatechinviolett, Xylenorange, Methylthymolblau und Pyrogallolrot, zur Titration von Zinkionen Zinkon, SNAZOXS, Naphthylazoxin 6S, Eriochromblau SE und Eriochromrot B gewählt. Detaillierte Angaben über die Versuchsanordnung wurden bereits in früheren Mitteilungen⁶⁻⁹ angeführt.

* VII. Mitteilung in der Reihe Farbumschläge chemischer Indikatoren. VI. Mitteilung: Talanta 22, 529 (1975).

Verfahren zur Bewertung der Qualität des Farbumschlags der metallochromen Indikatoren

Wie Kotrlý¹⁰ zeigte, ist als Kriterium der Farbänderungsgeschwindigkeit die Steilheit der im Bereich des Absorptionsmaximums des Indikators oder seines Komplexes mit dem titrierten Metall gemessenen photometrischen Titrationskurve anzusehen. Die Qualität des Farbwechsels des Indikators kann dann objektiv aus dem Verlauf der Chromatizitätskurve des Indikatorumschlags im Farbdreieck CIE-xy und auf Grund des Verlaufes des Hellbezugswertes beurteilt werden. Die Farbumschläge der angeführten metallochromen Indikatoren wurden von diesen beiden Gesichtspunkten aus untersucht und die gewonnenen Ergebnisse^{7,8} werden in dieser Mitteilung weiter einer praktischen Anwendung unterzogen.

Bei der Beurteilung des systematischen und zufälligen Titrationsfehlers bei den visuellen Titrationen muß zwischen zwei typischen Verfahren der analytischen Praxis unterschieden werden.

Gelangte eine Vergleichslösung (Komparationsmethode) zur Anwendung, sind die Titrationsfehler unter sonst idealen Bedingungen von der erreichten Übereinstimmung zwischen der Färbung der titrierten und Vergleichslösung abhängig. Für die Apriori-Schätzung des Zufallsfehlers ist nämlich wichtig, ein wie großer Abschnitt auf der Chromatizitätskurve des Indikatorumschlags der letzten Folge der Farbtönung angehört, die die Mehrzahl der Beobachter bereits nicht mehr verschieden von der Farbe der Vergleichslösung bewerten kann.

Beim laufenden Titrationsverfahren, bei dem der Analytiker die Farbänderungen der Titrationslösung als solchen beobachtet (Titrationsverfahren „nach dem Gedächtnis“), ist dieses Intervall der gerade unterscheidbaren Farbänderung von den vorher-

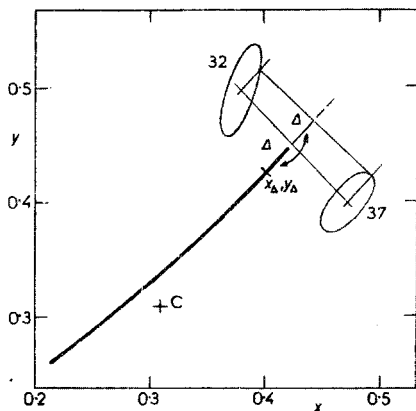


ABB. 1

Vereinfachte graphische Auswertung der MacAdamschen Abweichung Δ_s für den Übergang des Brenzcatechinviolett bei der chelatometrischen Bleititration (vgl. Zitat⁷) in der Normfarbtafel CIE-xy.

Die MacAdamschen Ellipsen Nr. 32 und 37, zwischen denen der Indikatorübergang endet, sind in zehnfacher Vergrößerung eingezeichnet, so daß die interpolierte Abweichung $\Delta = 10 \Delta_s$. C Punkt der Normlichtart C.

gehenden Erfahrungen des Analytikers und von seinem momentanen psychischen Zustand ziemlich beeinflusst, denn die Entscheidung hinsichtlich des Titrationsendpunktes hängt hier von seiner Fähigkeit ab, sich die letzte beobachtete Farbe zu merken und sie im Geist mit der nach der letzten Zugabe erreichten Farbe mit der Indikatorfarbe, wie er sie im Äquivalenzpunkt aufweisen soll, zu vergleichen. Der Titrationsfehler dieses Verfahrens wird in der vorliegenden Mitteilung nicht näher untersucht.

Ein weiteres praktisches Problem taucht auf, wenn zwischen mehreren Indikatoren vom Gesichtspunkt ihrer Farbwechsel für eine bestimmte Titration die Auswahl getroffen werden soll.

Die Lösung dieser Frage wird dadurch erschwert, daß im kolorimetrischen Farbenraum X, Y, Z auch in seinem Planschnitt, in der Normfarbtafel x, y , nicht die gleichen linearen Entfernungen in verschiedenen Stellen des Farbenraums oder des Farbdreiecks den gleichen Unterschieden in den subjektiv wahrgenommenen Farben und umgekehrt entsprechen. So sind die violetten und blauen Farben in der Ebene des Farbdreiecks x, y weit mehr konzentriert als die grünen Farben. Die bloßen Angaben zweier Punkte in der Normfarbtafel CIE- xy genügen also nicht zur Bestimmung der Größe der Farbänderung.

Mit dem Messen der Unterschiede der Chromatizität unter den Bedingungen konstanter Gesichtsfeld-Leuchtdichte beschäftigte sich MacAdam¹¹. Die Lagerung der Standardabweichungen von den verglichenen Punkten ergab bei der Veranschaulichung in der Ebene der Normfarbtafel CIE- xy Ellipsen, bei denen die Länge des aus dem Mittelpunkt der Ellipse geführten Vektors als Wert des gerade erkennbaren Unterschieds der Farbwahrnehmung an einer bestimmten Stelle des Farbdreiecks aufgefaßt werden kann. Zur Spezifizierung kleiner Farbunterschiede bei Benützung dieser Ellipsen wurde auch das Interpolationsverfahren empfohlen¹². In Abb. 1 ist veranschaulicht, wie die MacAdamsche Abweichung im Fall des Farbwechsels des Brenzcatechinvioletts bei der Bleititration graphisch ausgewertet werden kann. Die Verbrauchsdifferenz des Chelatons zwischen dem Endpunkt und dem interpolierten Punkt mit den Koordinaten x_A, y_A kann bereits zur groben Schätzung des Titrationsfehlers dienen.

Auf Grund der MacAdamschen Ellipsen wurden von Bhuchar und Mitarbeitern^{13,14} die Werte der „spezifischen Farbunterscheidung“ einiger Neutralisationsindikationen definiert und ausgewertet. Ihr Vorgang wurde von Clark und Mitarbeitern¹⁵ verwendet. Von Reilley und Mitarbeitern¹⁶ wurde zur Gesamtbeurteilung der Farbenqualität des Indikatorumschlags Zusammenstellung von drei Indexen empfohlen: Index der Farbigkeit, des Gedächtnisses und der Graufarbigkeit. Zwecks gegenseitigen Vergleichs der Farbumschläge sämtlicher Indikatoren durch den Wert des Farbigkeitsindex wird in der zitierten Arbeit nur eine MacAdamsche Ellipse herangezogen. Trotz des Bemühens um eine mathematische Erfassung haben diese Indices eher den Charakter einer subjektiven Wertung der Farbenqualität der Indikatorenübergänge nach Punkten (eingehendere Diskussion siehe¹⁷). Es wurde auch der Nachweis erbracht¹⁸, daß bei der subjektiven Gedächtnisbewertung der Farben von konkreten psychosensorischen Testen ausgegangen werden muß.

Beim Unterscheiden der Farblösungen der titrierten Lösung mit Hilfe des Komparationsverfahrens machen sich zwei Faktoren geltend, u. zw. die Fähigkeit des Sehorgans, die Helligkeitsunterschiede bei konstantem Farbton und das Vermögen, die Unterschiede in den Farben der Lösungen unter Bedingungen konstanter Helligkeit zu unterscheiden. Die Kombination der Erfassung der Unterschiede in der Helligkeit und im Farbton erfordert die Verwendung eines dreidimensionalen Farbenraums. Dieser Raum muß solche Eigenschaften aufweisen, daß die Einheit des Farbtonunterschiedes und die Einheit des Helligkeitsunterschiedes ungefähr die gleiche Größe hat. Von den zahlreichen Unterschieden hinsichtlich der Lösung (siehe¹⁹) wurde zur provisorischen Verwendung der kolorimetrische Raum gleicher Farbunterschiede CIE- $U^*V^*W^*$ (1964) auf Grund eines Vorschlags von Wyszecki²⁰ empfohlen der auch in die ČSN-01 1718-Staatsnorm einbezogen wurde. Die Koordinaten in dem entsprechenden Farbdreieck der gleichen Farbunterschiede CIE- uv (1960) können auch mittels der linearen Transformation der Koordinaten x, y berechnet werden^{19,20}. Die Entfernung zweier Farbpunkte mit den Raumkoordinaten U_1^*, V_1^*, W_1^* und U_2^*, V_2^*, W_2^* zur Erfassung des subjektiven Unterschiedes zweier Farbwahrnehmungen wird nach Gleichung

$$\Delta E = [(U_1^* - U_2^*)^2 + (V_1^* - V_2^*)^2 + (W_1^* - W_2^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

berechnet. Die Größe $\Delta E = 1$ stellt die sog. Einheit des Farbunterschiedes vor, die gewöhnlich mit dem Symbol ΔE_{CIE} gekennzeichnet wird. Die Kurven der Farbumschläge der untersuchten metallochromen Indikatoren in der Normfarbtafel CIE- uv sind zusammen mit weiteren Angaben in den zitierten Mitteilungen^{7,8} angeführt.

Definition und Verfahren zur Bestimmung des Erfassungsvermögens der Farbänderungen des metallochromen Indikators

Die objektive Beschreibung des Farbumschlags des metallochromen Indikators mit Hilfe des kolorimetrischen Farbenraums gleicher Farbunterschiede ermöglicht die Definition der Größe, die eine objektive Information über die Fähigkeit des normalen Beobachters geben kann, kleine Farbunterschiede zwischen der titrierten und Vergleichslösung zu unterscheiden. Ähnlich wie bei der Bewertung der Sichtbarkeit kleiner Farbänderungen bei den Umschlägen azidobasischer Indikatoren²¹ kann das Erfassungsvermögen der Farbänderung der metallochromen Indikatoren definiert werden, das aber in diesem Fall als Zugabe der Chelatonmaßlösung mit gegebener Molkonzentration ausgedrückt wird, mit der Notwendigkeit, vor dem Endpunkt der Titration die Änderung um eine Einheit des Farbunterschiedes, d. i. $\Delta v/\Delta E$ zu erreichen. Zur experimentellen Bestimmung dieser Größe können zwei Verfahren herangezogen werden.

Wenn bei der chelatometrischen Titration Einstellung des einfachen Gleichgewichts zwischen dem Indikator und titriertem Metall erfolgt, wenn beispielsweise der Indi-

katorumschlag durch die Reaktion $MIn_N + Y \rightleftharpoons MY + N$ In charakterisiert wird, wo N entweder 1 ist oder die Bildungskonstanten der individuellen Komplexe niedrigerer Stufen (MIn_{N-1}) so klein sind, daß diese Stufen beim Experiment praktisch nicht in Erscheinung treten, können die Chromatizitätskurven des Übergangs in den kolorimetrischen Systemen aus den Absorptionsspektren beider Grenzformen des Indikators berechnet werden. Die Berechnung der Normfarbwerte X, Y, Z (allgemein R) wird durch die Gleichung (z. B. für $N = 1$)

$$R = k \sum_{\lambda} H_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} \cdot \exp\{-2 \cdot 303 [A_{MIn, \lambda}(1 - \alpha) + A_{In, \lambda} \alpha]\} \Delta \lambda \quad (2)$$

angedeutet, wo der Koeffizient $k = 100 / \sum_{\lambda} H_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta \lambda$ der normalisierende Faktor ist, mit dessen Hilfe der Y -Wert als Hellbezugswert in Prozenten, bezogen auf den Wert der ideal lichtdurchlässigen Lösung ausgedrückt wird. Die Werte der Produkte der Spektralverteilung der Quellenenergie H_{λ} und der Normspektralwertfunktionen $\bar{x}_{\lambda}, \bar{y}_{\lambda}, \bar{z}_{\lambda}$ (allgemein \bar{r}_{λ}) sind für die gegebene Normlichtart tabellarisiert (siehe z. B. ČSN 01 1718 und Zitat¹⁹). Der Wert α ist ein Teil aller freien Indikatorformen, $\alpha = [In'] / c_{In}$. Die Summierung wird in gleichen Intervallen von Wellenlängen $\Delta \lambda$ (z. B. nach je 10 nm) durchgeführt.

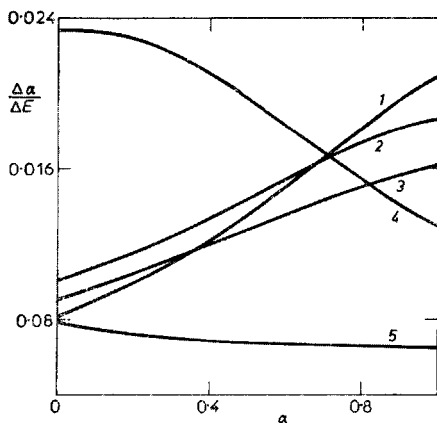


ABB. 2

Erfassungsvermögen der Farbänderung der Indikatoren bei den chelatometrischen Zinktitrationen, ausgedrückt als $\Delta g / \Delta E$ in Abhängigkeit vom Wert des Anteils freier Indikatorformen

1 Naphthylazoxin 6 S, 2 SNAZOXS, 3 Eriochromblau SE, 4 Eriochromrot B, 5 Zinkon.

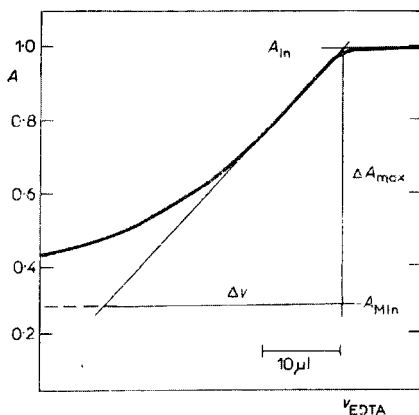


ABB. 3

Probebeispiel der einfachen graphischen Auswertung des Wertes $\Delta v / \Delta \alpha$, bzw. $\Delta v / \Delta A$

Die Zinktitration mit dem Indikator SNAZOXS, ΔA_{inax} entspricht $\Delta \alpha = 1$.

Die Transformierung der R -Komponenten gibt Chromatizitätskurven des Indikatorumschlages im Raum $CIE-U^*V^*W^*$, ihr Verlauf kann mit Vorteil mittels des automatischen Rechners^{22,23} berechnet werden. Zwei benachbarte Punkte auf der Umschlagskurve, die sich um das Inkrement des Anteils der freien Formen des Indikators $\Delta\alpha$ unterscheiden, entsprechen einem bestimmten Unterschied der Wahrnehmungen der Farbe ΔE , der nach Gleichung (1) leicht berechnet werden kann. Die Anteile der Differenzen $\Delta\alpha/\Delta E$ stellen dann das Erfassungsvermögen der Farbänderung vor, ausgedrückt in den Werten des Anteils freier Indikatorformen. Dieses Auswertungsverfahren wurde von uns bei den für die chelatometrische Zinktitration ausgewählten Indikatoren herangezogen. Der Verlauf der Abhängigkeit $\Delta\alpha/\Delta E$ vom Anteil der freien Indikatorformen α ist in Abb. 2 veranschaulicht. Wird der Wert $\Delta\alpha/\Delta E$ mit dem Wert $\Delta v/\Delta\alpha$ multipliziert (Unterschied im Verbrauch des Titriermittels auf die Einheitsänderung α) erhält man den Ausdruck des Erfassungsvermögens der Farbänderung mit Hilfe des Verbrauchs an Chelatonmaßlösung:

$$\Delta v/\Delta E = (\Delta\alpha/\Delta E) (\Delta v/\Delta\alpha) . \quad (3)$$

Diese einbezogene Größe umfaßt gleichzeitig beide wichtigen Kriterien des Indikatorumschlages, u. zw. seine Schroffheit und Farbigkeit. Der zur Berechnung erforderliche Wert $\Delta v/\Delta\alpha$ kann aus dem Verlauf der photometrischen Titrationskurve als reziproker Wert ihres Richtungskoeffizienten gewonnen werden²⁴. Falls in der zu titrierenden Lösung ein genügender Metallüberschuß vorhanden ist, wird jeder Indikator in den MIn -Komplex übergeführt und der Absorbanzwert A_{MIn} bei Titrationsbeginn entspricht dem Nullwert des Bruches α . In der übertitrierten Lösung ist dann der gesamte Indikator in seiner freien Form zugegen und die Absorbanz der Lösung A_{In} entspricht dem Wert $\alpha = 1$. In Abb. 3 ist eine Probe der graphischen Auswertung des Anteils $\Delta v/\Delta\alpha$ angeführt. Neben der einfachen graphischen Auswertung kann auch die numerische Auswertung zur Anwendung gelangen, wo die Absorbanzwerte, die auf der aus dem Äquivalenzpunkt führenden Tangente liegen, mit Hilfe der Beziehung $\alpha = (A_{MIn} - A)/(A_{MIn} - A_{In})$ auf die Werte des Konzentrationsbruches umgerechnet werden und der Wert des Anteils $\Delta v/\Delta\alpha$ wird aus der Regressionsgeraden berechnet. Die aus fünf photometrischen Titrationskurven berechneten Mittelwerte für jeden Indikator sind in Tabelle I angeführt.

Das zweite Auswertungsverfahren des Erfassungsvermögens des Farbwechsels gilt ganz allgemein und ist nicht nur an den Fall gebunden, wo Bildung eines einzigen Indikatorkomplexes mit dem titrierten Metall erfolgt. Zur Auswertung muß die Chromatizitätskurve des Umschlages des untersuchten Indikators unter spezifizierten Bedingungen bekannt sein. Es genügen die Angaben Y, x, y für die Sequenz der Chelatonzugabe in den Grenzen des Indikatorumschlages und der ihr entsprechende Verlauf der photometrischen Titrationskurve, die von uns zur Auswertung des Anteils $\Delta v/\Delta A$ (mit Hilfe der Tangente wie in Abb. 3 angedeutet) herangezogen wird. Der

Unterschied ΔE zwischen der Lösung knapp vor der Titrationsbeendigung und der zu Ende titrierten Lösung wird nach Gleichung (1) berechnet. Dieser Differenz entspricht bei der zur Messung der photometrischen Titrationskurven verwendeten Wellenlänge λ ein bestimmter Unterschied in den Werten der Absorbanz ΔA_λ . Das Erfassungsvermögen der Farbänderung wird dann durch Multiplizieren der gewonnenen Anteile

$$\Delta v/\Delta E = (\Delta v/\Delta A_\lambda)(\Delta A_\lambda/\Delta E) \quad (4)$$

ausgewertet.

Auf diese Weise wurde von uns bei der Auswertung des Erfassungsvermögens bei den chelatometrischen Titrationsen von Blei(II)-ionen vorgegangen. Auf Grund der Literatur entnommenen Informationen und der gemessenen Absorptionsspektren⁷ bilden die untersuchten metallochromen Indikatoren kompliziertere Systeme von Komplexen mit dem titrierten Metall. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

TABELLE I

Auswertung des Erfassungsvermögens der Farbänderung der chelatometrischen Zinktitrationen

Indikator	$\Delta v/\Delta \alpha$ μl	$\Delta \alpha/\Delta E$	$\Delta v/\Delta E$ μl
Eriochromblau SE	19,22	0,0160	0,308
Eriochromrot B	45,36	0,0132	0,597
Zinkon	21,78	0,0065	0,142
Naphthylazoxin 6S	28,66	0,0206	0,591
SNAZOXS, pH = 5,45	30,66	0,0186	0,570
SNAZOXS, pH = 4,57	54,04	0,0186	1,042

TABELLE II

Auswertung des Erfassungsvermögens der Farbänderung der chelatometrischen Bleititrationsen

Indikator	λ nm	$\Delta v/\Delta A_\lambda$ μl	$\Delta A_\lambda/\Delta E$	$\Delta v/\Delta E$ μl
Brenzcatechinviolett	630	165,8	0,00581	0,963
Xylenolorange	550	23,04	0,00608	0,140
Methylthymolblau	620	28,90	0,00555	0,160
Pyrogallolrot	430	74,91	0,00603	0,452

DISKUSSION

Das in dem oben angeführten Verfahren definierte Erfassungsvermögen ist von der Konzentration des Metalls unabhängig, wird jedoch sowohl von der den Bereich der Farbigeitsänderung begrenzenden Indikatorkonzentration als auch von der die Steilheit²⁴ der Farbänderung bestimmenden Konzentration der Chelatonmaßlösung beeinflußt. Ihre absoluten Werte gelten offensichtlich also stets für die konkrete Titrationsänderung.

Wenn sich beim Übergang des metallochromen Indikators andere Störeinflüsse (Änderung der Färbung in Abhängigkeit von der Zeit, photochemische Reaktionen, Einflüsse von Nebengleichgewichten u. ä.) geltend machen, die bei den verwendbaren chelatometrischen Bestimmungen unerwünscht sind, können umso präzisere Ergebnisse visueller Titrationsen erreicht werden, je kleinere Werte die Anteile $\Delta v/\Delta E$ erlangen. Es bietet sich hier der Vergleich der berechneten Werte des Erfassungsvermögens der Farbänderung mit statistisch ausgewerteten Schätzungen der bei der visuellen Komparationstitration der Zink- und Blei(II)-ionen unter Verwendung der untersuchten Indikatoren beobachteten Standardabweichungen^{6,9} an.

Versuche hinsichtlich der Standardabweichungen visueller Titrationsen auf Grund objektiv meßbarer Parameter wurden bereits in der Literatur²⁵⁻²⁷ unternommen. Die Qualität des Farbumschlages wurde als empirische Abhängigkeit des Unterschiedes in den Werten der Wellenlängen der Absorptionsmaxima des freien Indikators und seines Metallchelats, die Schroffheit des Farbwechsels durch den Unterschied logarithmischer Werte der bedingten Stabilitätskonstanten der Komplexe des Metalls mit dem Indikator (vgl. auch Zitat⁵) ausgedrückt. Die abgeleiteten Beziehungen haben jedoch eine sehr beschränkte Gültigkeit, denn einerseits wird durch die bloße Angabe über die Entfernung der Absorptionsmaxima die Farbigeit des Übergangs vom Gesichtspunkt der Farbenwahrnehmung bei weitem nicht erfaßt, andererseits schwand bei der Erwägung hinsichtlich der Metallstabilitätskonstanten mit den Indikatoren die Möglichkeit der stufenweisen Komplexbildung auch bei Systemen, bei denen diese Möglichkeit auch aus experimentell festgestelltem Verlauf der Absorptionsspektren (z. B. im System Zirkonium-Xylenolorange, vgl. mit Zitat^{28,29}) offensichtlich ist.

Bei der Auswertung der Korrelation zwischen den Schätzungen der Standardabweichung der visuellen Komparationstitrationen^{6,9} und den Werten des Erfassungsvermögens der Farbänderungen kamen wir zum Schluß, daß die Titrationspräzision im wesentlichen von zwei Faktoren abhängig ist. In erster Linie macht sich das Erfassungsvermögen der Farbänderung geltend. Beim zweiten Faktor handelt es sich eigentlich um die Präzision, mit der die Chelatonlösung mittels der Mikrobürette abgemessen werden kann. Es ergibt sich dies aus der Größe der Konstanten a , b bei der Regressionsgeraden $y = a + bx$, wo die einzelnen y -Werte die Schätzungen der Standardabweichungen s der einzelnen Zusammensetzungen der Titrationsbestim-

mungen und die x -Werte die Angaben über das Erfassungsvermögen der Farbänderung $\Delta v/\Delta E$ vorstellen. Der Wert der Koeffizienten a unterscheidet sich nicht besonders von der bei der Eichung der verwendeten Mikrobürette gewonnenen Standardabweichung ($0,5 \mu\text{l}$), der Koeffizient b entspricht der Tatsache, daß das Auge des durchschnittlichen Beobachters befähigt ist, beim gegenseitigen Vergleich der Farben die durch den Unterschied von zwei bis drei Einheiten des Farbunterschieds ΔE_{CIE} charakterisierenden Tönungen (in Abhängigkeit von den Werten der trichromatischen Koordinaten) zu unterscheiden.

Es wurde der Versuch gemacht, das Erfassungsvermögen der Farbänderung weiterer zweier, zum Testen bei den Berechnungen der Farbunterschiede empfohlenen³⁰ Proben auszuwerten. Die beste Korrelation wurde jedoch bei der Berechnung nach Gleichung (1) unter Verwendung des kolorimetrischen Farbenraums CIE- $U^*V^*W^*$ erreicht. Statistisch korrekter würde der Vergleich der Titrationsstreuungen s^2 mit den Quadraten der Werte des Erfassungsvermögens $(\Delta v/\Delta E)^2$ erscheinen. Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, sind die durch die Korrelationskoeffizienten r_k charakterisierten Abweichungen in den gegenseitigen Abhängigkeiten beider Größen wenig bedeutsam. Die Streuung der Punkte um die durch die Werte s_{yx} charakterisierten Regressionsgeraden ist jedoch beim Vergleichen der Quadrate größer.

Die Autoren sind sich dessen bewußt, daß die in dieser Mitteilung angeführten Ergebnisse für begrenzte Bedingungen und eine gegebene Titrationsanordnung

TABELLE III

Statistische Auswertung der Korrelation zwischen der Standardabweichung und dem Erfassungsvermögen der Farbänderung, bzw. zwischen den Quadraten dieser Größen

Berechnungsmethode ΔE^a	n	s_{yx}	a	s_a	b	s_b	r_k
Korrelation zwischen s und $\Delta v/\Delta E$							
CIE-1964	10	0,203	0,618	0,122	2,61	0,21	0,975
Cube-Root	10	0,391	0,627	0,247	2,45	0,41	0,905
MacAdam-Frieler-Chickering	10	0,310	0,688	0,183	4,26	0,54	0,942
Korrelation zwischen s^2 und $(\Delta v/\Delta E)^2$							
CIE-1965	10	0,763	0,986	0,333	9,84	0,67	0,982
Cube-Root	10	1,791	0,871	0,833	9,43	1,66	0,895
MacAdam-Frieler-Chickering	10	1,733	1,494	0,729	24,56	4,15	0,902

$$y = a + bx, \text{ wobei } y = s, \text{ bzw. } s^2, x = \Delta v/\Delta E, \text{ bzw. } (\Delta v/\Delta E)^2; {}^a \text{ siehe}^{30}.$$

Geltung haben und außerdem von den Zufälligkeiten der Schätzungen der Standardabweichungen beeinflusst werden. Wie sich jedoch zeigte, bestimmt das objektiv ausgewertete Erfassungsvermögen der Farbänderung des metallochromen Indikators bedeutungsvoll die Größe der zufälligen Titrationsfehler und kann daher als relatives, bei der visuellen chelatometrischen Titration erreichbares Präzisionskriterium angesehen werden.

LITERATUR

1. Jacimirkii K. B.: Zh. Anal. Khim. 7, 206 (1952).
2. Jacimirkii K. B.: Zh. Anal. Khim. 10, 94 (1955).
3. Flaschka H., Khalafallah S.: Fresenius Z. Anal. Chem. 156, 401 (1957).
4. Körbl J., Příbil R.: Chem. Listy 52, 601 (1958).
5. Reilley C. N., Schmid R. W.: Anal. Chem. 31, 887 (1959).
6. Kotrlý S., Vytřas K.: diese Zeitschrift 33, 3726 (1968).
7. Kotrlý S., Vytřas K.: Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice 19, 21 (1969).
8. Vytřas K., Vytřasová J., Kotrlý S.: Talanta 22, 529 (1975).
9. Vytřasová J., Vytřas K., Kotrlý S.: diese Zeitschrift, im Druck.
10. Kotrlý S.: Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice 14, 165 (1966).
11. MacAdam D. L.: J. Opt. Soc. Amer. 32, 247 (1942).
12. MacAdam D. L.: J. Opt. Soc. Amer. 33, 18 (1943).
13. Bhuchar V. M., Das S. R.: J. Opt. Soc. Amer. 54, 817 (1964).
14. Bhuchar V. M., Kukreja V. P., Das S. R.: Anal. Chem. 43, 1847 (1971).
15. Clark G. J., Berra S. C., Hutchinson J. H.: Anal. Chem. 45, 1751 (1973).
16. Reilley C. N., Flaschka H., Laurent S., Laurent B.: Anal. Chem. 32, 1218 (1960).
17. Kotrlý S.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Pardubice 1965.
18. Bartleson C. J.: J. Opt. Soc. Amer. 50, 73 (1960).
19. Wyszeccki G., Stiles W. S.: *Color Science. Concepts and Methods. Quantitative Data and Formulas*. Willey, New York—London—Sydney 1967.
20. Wyszeccki G.: J. Opt. Soc. Amer. 53, 1318 (1963).
21. Vytřas K.: Chem. Zvesti 28, 252 (1974).
22. Vytřas K., Kotrlý S.: Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice 26, 3 (1971).
23. Vytřas K., Kotrlý S.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
24. Kotrlý S., Vachta J.: diese Zeitschrift 37, 550 (1972).
25. Celinskii Yu. K., Lapickaya E. V.: Ukr. Khim. Zh. 34, 189 (1968).
26. Zadumina E. A., Armasceva S. F.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 16, 1641 (1973).
27. Celinskii Yu. K., Kuchkina E. D., Nikolaievskaya A. B.: Zh. Prikl. Khim, 47, 1035 (1974).
28. Champion P. M., Crowther P., Kemp D. M.: Anal. Chim. Acta 36, 413 (1966).
29. Kotrlý S., Štaffa V., Zimáková M.: Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice 23, 37 (1970).
30. Wyszeccki G.: J. Opt. Soc. Amer. 58, 290 (1968).

Übersetzt von K. Grundfest.