

AUSWAHL DER METALLOCHROMEN INDIKATOREN ZUR CHELATOMETRISCH-VISUELLEN KOMPARATIONSMIKROTITRATION DES ZINKS

J.VYTRÁSOVÁ, K.VYTRÁS und S.KOTRLÝ

Institut für analytische Chemie,

Technische Hochschule für Chemie, 532 10 Pardubice

Eingegangen am 16. August 1974

Die gewählte Zusammenstellung von metallochromen Indikatoren zur Zinkbestimmung, u. zw. Eriochromrot B, Eriochromblau SE, Naphthylazoxin 6S, SNAZOXS und Zinkon wurde mit der Methode der visuellen Komparationsmikrotitration untersucht. Ein Team von sieben Experimentatoren erzielte die präzisesten Ergebnisse bei der Titration unter Verwendung von Zinkon und Eriochromblau SE. Die Ergebnisse der Titrations mit Eriochromrot B, mit dem Indikator SNAZOXS und Naphthylazoxin 6S waren etwas schlechter reproduzierbar, das gleiche zeigte sich auch bei der potentiometrischen Titration, die als Beziehungsmethode herangezogen wurde.

Die Entwicklung der chelatometrischen Titrations unter Verwendung von metallochromen Indikatoren erfordert eine kritische Untersuchung der einzelnen Vorgänge der visuellen Titration, die dauernd zu den verbreitetsten in der analytischen Praxis gehört. So wurden beispielsweise von Gattow und Schott¹ die Methoden der chelatometrischen Wismutbestimmung mit verschiedenen Indikatoren gewertet. Desweiteren wurden die metallochromen Indikatoren für die chelatometrischen Zirkonium²-, Blei³-, Mangan⁴- und Calcium⁵⁻⁷-Bestimmungen verglichen. In diesem Zusammenhang verdient Beachtung die Methode der visuellen Komparationstitration³, die sich nicht nur bei der Untersuchung der Farbumschläge der chemischen Indikatoren gut bewährt, sie ist auch als sehr präzise analytische Methode zu werten. Bei der Auswahl der Indikatoren zu dieser Untersuchung wurde Wert darauf gelegt, daß der Indikator chromatographisch rein war und mit den Ionen des zu titrierenden Metalls auf Grund der Angaben nur einen einzigen Komplex bildete. Von den metallochromen Indikatoren, die für die chelatometrischen Titrations von Zinkionen empfohlen wurden, entsprach diesen Anforderungen am besten Eriochromblau SE⁸, Eriochromrot B⁹, Zinkon¹⁰, SNAZOXS¹¹ und Naphthylazoxin 6S¹². Die objektive Bewertung der Steilheit und Farbenqualität der Umschläge dieser Indikatoren mittels der Methode der photometrischen Titration und mit Benützung der CIE-Normvalenz-Systeme ist selbständig angeführt¹³. In dieser Mitteilung sind die bei den visuellen Team-Komparationsmikrotitrations erreichten Ergebnisse gewertet.

TABELLE I

Ergebnisse und statistische Auswertung der chelatometrischen Zinktitration

Indikation	pH	<i>n</i>	\bar{x} μl 0,01M-ÄDTE	<i>s</i> μl
Eriochromblau SE	9,05 ^a	28	307,73	1,24
Eriochromrot B	8,05 ^a	28	305,24	1,95
Zinkon	8,65 ^a	26	297,85	0,87
SNAZOXS	5,45 ^b	28	299,00	2,44
Naphthylazoxin 6S	5,85 ^b	33	296,50	1,95
potentiometrische	5,35 ^b	20	302,94	2,14

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Verwendete Lösungen, Chemikalien und Apparate

Es wurde eine 0,01M Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure, Chelaton 3, p.a. (Lachema, Brno) und eine 0,001M Zinksallzözung durch Verdünnen einer 0,01M $Zn(NO_3)_2$ -Vorratslösung hergestellt, wobei zur Herstellung das analysenreine Präparat (Lachema, Brno) zur Anwendung gelangte. Die $\approx 0,0015M$ Vorratslösung der metallochromen Indikatoren wurden aus chromatographisch kontrollierten¹³ Zinkon-, Eriochromblau SE-, Eriochromrot B- (alle Lachema, Brno), SNAZOXS- und Naphthylazoxin 6S-(Spolana)-Präparaten bereitet und mittels kleiner Zusätze von Hydroxylaminhydrogenchlorid stabilisiert; zu den Titrationen dienten stets frisch verdünnte Lösungen. Zur pH-Einstellung wurden laufend Acetat- und ammoniakalische Pufferlösungen gewählt.

Die zu titrierenden Lösungen enthielten stets die gleiche Menge der einzelnen Komponenten. Für jede Titration wurden 3 ml 0,001M- $Zn(NO_3)_2$, 2 ml Pufferlösung, 2 bis 4 ml ungefähr $1,5 \cdot 10^{-4}M$ Indikatorlösung eingemessen. Die Lösung wurde mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt und mit 0,01M Chelaton titriert. Die Anordnung bei der Komparationstitration wurde bereits früher beschrieben³. Zur potentiometrischen Indikation diente eine Meßzelle, zusammengesetzt aus einer Quecksilbermaßelektrode, die ungefähr 0,1% Zink enthielt, eine Silberchloridbezugselektrode und ein Apparat OP-203 (Radelkis, Budapest). Zur pH-Messung diente der Apparat OP-201/2 (Radelkis, Budapest), der mit einer Glas- und gesättigten Kalomelektrode ausgestattet war. Zum Messen der Chelatonlösung diente eine Kolbenmikrobürette mit Mikrometerschraube deren Gesamtvolumen ungefähr 400 μl betrug. Die Mikrobürette wurde durch Wiegen von Wasser unter einer Paraffinölschicht geeicht, die mittlere Schätzung der Standardabweichung betrug 0,5 μl.

Wahl des optimalen Mediums

Der Einfluß der Pufferlösungen auf die Schroffheit des Farbwechsels des metallochromen Indikators bei der chelatometrischen Titration kann objektiv mittels der Methode der photometrischen Mikrotitration untersucht werden¹⁴. Als qualitatives Kriterium ist die Neigung der photometri-

TABELLE I
(Fortsetzung)

Vertrauensbereich μl	<i>t</i> -Test		<i>F</i> -Test	
	$t_{\text{ber.}}$	$t_{\text{krit.}}$	$F_{\text{ber.}}$	$F_{\text{krit.}}$
307,25—308,21	9,565	2,013	2,03	1,93
304,48—305,99	3,786	2,013	5,02	1,93
297,50—298,20	10,761	2,015	—	—
298,05—299,95	5,679	2,013	7,86	1,93
295,81—297,19	11,016	2,007	5,02	1,85
301,94—303,94	—	—	6,04	2,08

^a Ammoniakalische-, ^b Acetatpufferlösung. Bei der Berechnung der Vertrauensbereiche mit Hilfe der Studentschen Verteilung *t* und beim Testen der Präzision und Korrektheit der Methoden mit Bezug auf die Ergebnisse der potentiometrischen Titration wurde stets die statistische Sicherheit $\alpha = 0,05$ in Betracht gezogen. Vorausgesetzter Verbrauch auf Grund der Einwaage 300,00 μl .

schen Titrationskurve bei der Wellenlänge aufzufassen, bei der der größte Unterschied in den Absorbanzwerten zwischen beiden Indikatorgrenzformen erzielt wird. Die Ergebnisse dieses Verfahrens zur Bewertung des pH-Einflusses auf die Schroffheit des Farbwechsels der untersuchten Indikatoren sind an anderer Stelle eingehend angeführt¹³.

Eriochromblau SE bildet mit Zinkionen purpurn gefärbte Komplexe im Medium ammoniakalischer Pufferlösungen. Der Farbstoff allein zeigt azidobasische Farbübergänge von Rot (beim $\text{pH} < 7,5$), in Blau (pH zwischen 8 bis 10) und zum Schluß in Violett ($\text{pH} > 10,5$). In stark alkalischen Lösungen wird das letzte Proton frei, was allerdings nicht durch eine markante Farbänderung bemerkbar ist. Die $\text{p}K_a$ -Werte dieser stufenweisen Dissoziation betragen 8,0, 10,5, bzw. 11,9 (siehe¹⁵). Eriochromblau SE kann im pH-Bereich von 8 bis 10 als metallochromer Indikator herangezogen werden, wobei die Steilheit der photometrischen Titrationskurven hier nicht von kleinen pH-Änderungen wesentlich beeinflusst wird.

Eriochrom B löst sich im gepufferten Medium durch ammoniakalische Pufferlösungen zu gelbgefärbten Lösungen, die sich in Gegenwart zweiwertiger Metalle rosa bis rot färben. Von Halkola¹⁶ wurde die zweite Dissoziationskonstante des Indikators ($\text{p}K_a$ 6,28 bei $I = 0,01$) bestimmt. Diese Deprotonisierung äußert sich jedoch nur durch Absinken des Absorptionsmaximums bei 470 nm. Im pH-Bereich von 7,0 bis 9,7 wurden von uns keine wesentlichen Unterschiede in der Form der photometrischen Titrationskurven beobachtet.

Zinkon bildet mit Zn^{2+} -Ionen in auf pH-Werte von 9—10 gepufferten Lösungen blau gefärbte Komplexe, wobei die Lösung des freien Indikators orangefarben ist. Die Form der photometrischen Titrationskurven ist im erheblichen Maß vom pH-Wert abhängig¹³. Bei den Werten $\text{pH} > 8,7$ sinkt die Anfangsabsorbanz und die Steilheit der Titrationskurve verringert sich. Ein mäßiges Absinken des pH-Wertes unter diesen Wert hat auf die Kurvensteilheit vor Erreichen des Äquivalenzpunktes keinen so großen Einfluß und auch die durch den $\text{p}K_a$ -Wert 8,25 (Ionenstärke ist nicht angegeben¹⁷), bzw. 7,85 (zit.¹⁸), und durch den Farbwechsel von Orange in Gelb charakterisierte Indikatordissoziation beeinflusst nicht besonders die Farbenqualität des Zinkons bei der chelatometrischen Zinktitration.

SNAZOXS und Naphthylazoxin 6S weisen ähnliche Eigenschaften auf, denn sie unterscheiden sich lediglich durch die Strukturordnung des Moleküls. Die Schroffheit des Farbwechsels beider Indikatoren bei der chelatometrischen Zinktitration wird vom pH-Wert der Acetatpufferlösungen ziemlich beeinflusst. Die Farbumschläge von Gelb in Rot sind erst bei pH-Werten 5,5 beim SNAZOXS, bzw. 5,8 beim Naphthylazoxin 6S am schroffsten. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes hat bereits keinen wesentlichen Einfluß auf die Steilheit der Titrationskurve, darf aber nicht die Grenze überschreiten, wo ein weiterer azidobasischer Farbwechsel bei beiden Farbstoffen (pK_a 7,0 bei SNAZOXS, bzw. 7,4 bei Naphthylazoxin 6S bei $I = 0,1$, zit.¹⁹) in Erscheinung tritt.

Visuelle Komparationsmikrotitration

Im durch optimalen Verlauf der photometrischen Titrationskurven bestimmten Medium wird von einem siebengliedrigen Beobachter-Team eine Serie visueller Komparationstitrationsen auf Grund eines schon früher beschriebenen³ Verfahrens durchgeführt. Wenn der Beobachter annahm, daß sich die Färbung der titrierten Lösung von der Vergleichslösung, in der der Indikator in seine freie Form überführt wurde, nicht unterschied, war die Titration beendet. Die Mikrometerschraube der Bürette war bei der Titration bedeckt und der Verbrauch wurde von einem anderen Mitarbeiter abgelesen, so daß die Experimentatoren von der Überprüfung des Verbrauchs an Maßlösung nicht beeinflusst wurden. Die Zusammensetzung der zu titrierenden Lösung war, wie im die verwendeten Lösungen behandelnden Absatz angeführt ist, stets die gleiche.

Als Vergleichsmethode diente die potentiometrische Titration mit einer Quecksilberindikatorelektrode. Die unsymmetrischen Titrationskurven wurden mittels der Methode der konzentrierten Kreise ausgewertet²⁰.

Die statistische Auswertung²¹ der Ergebnisse der visuellen und potentiometrischen Titrationsen ist in Tabelle I angeführt und in Abb. 1 veranschaulicht.

DISKUSSION

Wie die erzielten Ergebnisse beweisen, wird mittels der Methode der einfachen visuellen Komparationstitrationsen eine erhebliche Präzisionsstufe erzielt, die manchmal

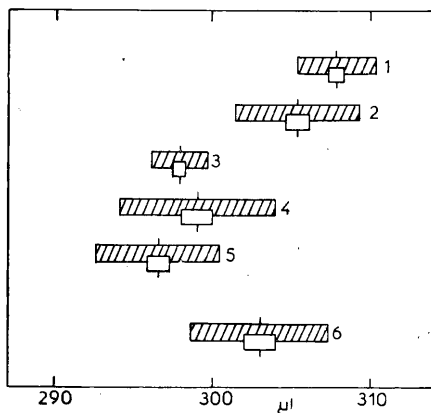


ABB. 1

Vergleich der Ergebnisse der chelatometrischen Zinkbestimmung

Die vollen Rechtecke bezeichnen das Intervall $\bar{x} \pm 2s$, die leeren die Verlässlichkeitsgrenze für die korrekten Verbrauchswerte. Indikation: 1 Eriochromblau SE, 2 Eriochromrot B, 3 Zinkon, 4 SNAZOXS, 5 Naphthylazoxin 6S, 6 potentiometrische Indikation.

größer als bei Verwendung der instrumentellen Endpunktsanzeige ist, u.zw. dann, wenn die Grunderfordernisse für den Farbenvergleich erfüllt sind. Von neuem überzeugten wir uns, daß die subjektiven Abweichungen der Sehorgane bei der Unterscheidung der Farbtönungen selbst bei zufällig ausgewählten Beobachtern gering sind; lediglich die bei der Titration mit dem Indikator SNAZOXS gewonnenen Ergebnisse wiesen eine größere Streuung auf als bei der potentiometrischen Indikation.

Unter Voraussetzung, daß das Titrationsende bei der potentiometrischen Indikation mit keinem systematischen Fehler behaftet ist, beträgt die 95%ige Vertrauensgrenze für den korrekten Wert des Verbrauchs an Chelatonmaßlösung 301,9 bis 303,9 μ l. Wie in Abb. 1 beim Vergleich mit den Ergebnissen der Titrationsen in Gegenwart der einzelnen Indikatoren ersichtlich ist, erfolgt niemals eine absolute Übereinstimmung. So sind beispielsweise die Titrationsergebnisse bei Verwendung von Eriochromblau SE durchschnittlich mit einem positiven Fehler von +1,58%, die Titrationsergebnisse bei Verwendung von Eriochromrot B mit Bezug auf die Titration mit potentiometrischer Indikation mit einem Fehler von 0,76% behaftet. Durch eine entsprechende Farbmaskierung^{9,23} dieser sonst scharfen Farbumschläge können die angeführten Abweichungen kompensiert werden, wobei die erforderliche Menge an inerten Zumischfarbstoffen, die einen Farbhintergrund schaffen vorteilhaft mit Hilfe des komplementären trichromatischen Diagramms berechnet werden kann^{22,23}. Die Titration bei Verwendung der übrigen Indikatoren der Gruppe weist im Durchschnitt kleine negative Fehler auf. Bei der laufenden Analyse können auch diese Abweichungen dadurch kompensiert werden, daß zur Standardisierung der Maßlösung derselbe Indikator wie bei der Titration unbekannter Proben herangezogen wird.

Die präzisesten Ergebnisse wurden bei Verwendung von Zinkon erzielt. Dieser Indikator kann sowohl wegen der Farbensausgeprägtheit als auch wegen der Schrofheit seines Farbumschlages empfohlen werden, es muß jedoch der pH-Wert der zu titrierenden Lösungen sorgfältig kontrolliert werden. Sehr präzise Ergebnisse wurden mit Eriochromblau SE erreicht, das durch seinen Farbumschlag an das verbreitete Eriochromschwarz T erinnert. Bei den Titrationsen mit den Indikatoren SNAZOXS und Naphthylazoxin 6S ist der Farbumschlag etwas weniger scharf und markant. Die Titrationsen mit der Vergleichslösung können jedoch nach einer gewissen Zeit der Gewöhnung gute Ergebnisse bieten.

Für die bereitwillige und geduldige Mitarbeit bei den visuellen Titrationsen sprechen wir Dipl.-Ing. P. Ságner, Dipl.-Ing. V. Řiha, Dipl.-Ing. J. Vachta und Prom. Chem. M. Meloun unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Gattow G., Schott D.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 188, 10 (1962).
2. Celinskii Yu. K., Lapickaya E. V.: *Ukr. Khim. Zh.* 34, 189 (1968).
3. Kotrlý S., Vytřas K.: *diese Zeitschrift* 33, 3726 (1968).
4. Radko V. A., Jakimec E. M., Vladimirchev I. F.: *Zh. Anal. Khim.* 20, 955 (1965).
5. Weber O., Rady G: *Magy. Kem. Lapja* 18, 453 (1963).
6. Gorbenko F. P., Lapickaya E. V.: *Ukr. Khim. Zh.* 33, 1302 (1967).
7. Ditz J., Neumann J., Suk V.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 251, 298 (1970).
8. Abd El Raheem A. A., Amin A. A. M.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 163, 340 (1958).
9. Wehber P.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 153, 253 (1956).
10. Kinnunen J., Merikanto B.: *Chemist-Analyst* 44, 50 (1955).
11. Guerring G., Sheldon M. V., Reilley C. N.: *Chemist-Analyst* 49, 36 (1960).
12. Fritz J. S., Abbink J. E., Paye M. A.: *Anal. Chem.* 33, 1381 (1961).
13. Vytřas K., Vytřasová J., Kotrlý S.: *Talanta* 22, 529 (1975).
14. Kotrlý S., Vřešťál J.: *diese Zeitschrift* 25, 1148 (1960).
15. Brush J. S.: *Anal. Chem.* 33, 798 (1961).
16. Haikola E.: *Anal. Lett.* 3, 373 (1970).
17. Ringbom A., Pensar G., Wänninen E.: *Anal. Chim. Acta* 19, 525 (1958).
18. Sadek F. S., Schmid R. W., Reilley C. N.: *Talanta* 2, 38 (1959).
19. Sheldon M. V., Kirby M., Reilley C. N.: *Unveröffentlichte Ergebnisse — siehe: Handbook of Analytical Chemistry* (L. Meites, Ed.), S. 3. McGraw-Hill, New York 1963.
20. Tubbs C. T.: *Anal. Chem.* 26, 1670 (1954).
21. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozběrů*, 2. Ausg. Herausgegeben von SNTL, Prag 1971.
22. Vytřas K., Kotrlý S., Vondrušková E., Voráč B.: *diese Zeitschrift* 35, 3379 (1970).
23. Vytřas K., Kotrlý S.: *Využití matematicko-statistických metod při řešení výzkumných úkolů, Sb. předn.*, S. 80. Dům techniky ČVTS, Pardubice 1973.

Übersetzt von K. Grundfest.