

CHELATOMETRISCHE TITRATIONEN MIT DCTA-MASSLÖSUNG

BESTIMMUNG VON Cu(II), Hg(II), Cd, Zn, Ni UND Pb-IONEN

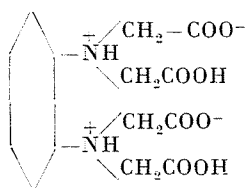
Von

O. WEBER, I. BUZÁS und L. ERDEY

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Die 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (1,2-DCTA) ist zur Bestimmung von verschiedenen Metallionen gut geeignet [1, 2]. Ihr Dinatriumsalz wird unter dem Namen Komplexon IV in den Handel gebracht. Das an Stelle 1,2 substituierte Cyclohexanprodukt



bildet gleich dem ÄDTA-Komplexe von 1 : 1 Zusammensetzung mit den verschiedenen Metallionen. Im folgenden wird über die Bestimmung von Kupfer(II)-, Quecksilber(II)-, Kadmium-, Zink-, Nickel- und Blei-Ionen berichtet, deren DCTA-Komplexe stabiler als die entsprechenden ÄDTA-Komplexe sind (Tab. 1). Für diese höhere Stabilität ist die sterische Struktur verantwortlich. Die Bildung der DCTA-Komplexe verläuft jedoch oft sehr langsam, weil nur

Tabelle 1

Stabilitätskonstanten von ÄDTA- und DCTA-Metallkomplexen [1]

Metallion	ÄDTA	DCTA
	Komplex log <i>k</i>	
Hg(II)	22	24,3
Ni(II)	18,6	19,4
Cu(II)	18,8	21,3
Zu(II)	16,4	18,7
Cd(II)	16,5	19,2
Pb(II)	17,7	19,7

einige Metallionen auf diese Weise titriert und nur einige der bei den ÄDTA-Titrations benutzten Metallindikatoren angewandt werden können. Wir verfolgten die Chelatbildung potentiometrisch und machten den Endpunkt der Titrations mit Metallindikatoren und Chemilumineszenzindikatoren erkennlich.

Alle benutzten Metallindikatoren wurden schon ergebnisvoll bei Bestimmungen mit ÄDTA verwendet. Von den Chemilumineszenzindikatoren wurden Luminol und Lucigenin schon früher ergebnisvoll bei chelatometrischen Titrations erprobt [3, 4]. In alkalischer Lösung strahlen beide Indikatoren in Gegenwart von oxydierenden Stoffen ein Licht aus. Die Lichtstrahlung wird durch Schwermetallionen katalysiert. Der Leuchtmechanismus der beiden Indikatoren ist jedoch unterschiedlich.

Im Leuchten des Luminols (3-Aminophtalsäurehydrazid) spielen Hydroxyl- oder Sauerstoff-Freiradikale die entscheidende Rolle, die infolge der alkalischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds oder anderer oxydierender Stoffe in Anwesenheit von Schwermetallkatalysatoren entstehen. Durch die Wirkung der freien Radikale entsteht aus dem Luminolmolekül ein instabiles Peroxyd, das im Laufe der Leuchtreaktion in inaktive Aminophtalsäure übergeht. Die Bindung des Schwermetallkatalysators durch einen geeigneten Komplexbildner hebt das Leuchten des Luminols auf.

Lucigenin (N,N'-Dimethylacrydillumnitrat) leuchtet in Gegenwart von Perhydroxylionen, die durch alkalische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds entstehen. In ihrer Gegenwart, jedoch ohne Katalysatoren, strahlt Lucigenin ein dauerndes grünes Licht aus. In Gegenwart von Schwermetallen kommt eine intensivere, doch kürzere, irreversible Lichtemission zustande, da in diesem Fall die Perhydroxyle rasch zerfallen. Durch Bindung der Schwermetalle in Komplexform verhindert man diesen Zerfall, das Lucigenin leuchtet folglich dauernd.

Werden also Schwermetallionen chelatometrisch titriert, wird der Endpunkt durch das Verschwinden des Leuchtens im Fall von Luminol bzw. durch anhaltendes Erscheinen im Fall von Lucigenin bekannt. Oft kommt es vor, daß die Verhältnisse keine unmittelbare Bestimmung gestatten. Solchenfalls wird die überschüssige Maßlösung mit Kupfer(II)sulfat-Lösung rücktitriert. Die Indikation ist hier natürlich verkehrt, d. h. beim Luminol erscheint, beim Lucigenin verschwindet das Licht.

Die potentiometrischen Titrations wurden in Gegenwart von Quecksilber(II)komplexonat unter Anwendung einer amalgamierten Goldindikatorenelektrode und gesättigter Kalomel-Bezugselektrode, mit Hilfe eines Metrohm Potentiographen E 336 und teilweise einer mit Verstärker versehenen Radelkisz 2518 S-Titriereinrichtung unternommen.

Experimenteller Teil

Maßlösungen

1. 0,01 m DCTA-Lösung bereitet durch Auflösen von 3,464 g p. a. Reagens (Fluka) in 500 ml Wasser in Anwesenheit von einigen Pastillen Natriumhydroxyd. Nach Auffüllen auf 1 l Titerstellung mit Quecksilber(II)nitratlösung.

2. Wasserstoffperoxydhaltige 0,01 m DCTA-Lösung. Bereitet wie unter 1, nur vor Auffüllen mit 20 ml 3%-igen Wasserstoffperoxyd versetzt. Zweckmäßig wird der Titer täglich kontrolliert.

3. 0,01 m Kupfer(II)sulfatlösung: 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml 1 : 1 Schwefelsäure gelöst, auf 1 l aufgefüllt und der Wirkungswert wird elektrogravimetrisch bestimmt.

Versuchslösungen

1. 0,01 m Kupfer(II)sulfat-Lösung: wie oben.

2. 0,01 m Quecksilber(II)nitrat-Lösung, bereitet durch Auflösen von 2,2 g Quecksilber(II)-oxyd in 6 ml 1 + 1 Salpetersäure. Nach Auffüllen auf 1 l Titerstellung durch Reduktion mit Ascorbinsäure gravimetrisch bestimmt.

3. 0,01 m Bleinitrat-Lösung: 3,5 g Bleinitrat wurden in wenig Wasser gelöst, mit 1 ml 1 : 1 Salpetersäure versetzt, aufgefüllt. Der Titer wurde gravimetrisch in Form von Bleichromat bestimmt.

4. 0,01 m Zinksulfat-Lösung: 2,9 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ /l. Titerstellung als Zink-Ammoniumphosphat, gravimetrisch.

5. 0,01 m Kadmiumnitrat-Lösung, bereitet durch Lösen von 1,1 g Kadmium in 6,0 ml 1 + 1 Salpetersäure, Auffüllen auf 1 l. Titerstellung als Kadmium-Ammoniumphosphat, gravimetrisch.

6. 0,01 m Nickelsulfat-Lösung: 2,8 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ /l, Titerkontrolle mit Diazetyldioxyd, gravimetrisch.

Indikatoren

1. 0,01%ige Luminollösung: 0,1 g Luminol wird in 5 ml 1 n NaOH enthaltende 500 ml Wasser gelöst, auf 1 l ergänzt.

2. 0,5%ige Lucigeninlösung, bereitet durch Lösen in Wasser unter mäßigem Erwärmen.

3. Xylenorange, 0,2%ige wäßrige Lösung.

4. 0,15 m o-Phenantrolinlösung, bereitet durch Lösen von 3,0 g Reagens in 100 ml 50%igen Alkohol unter mäßigem Erwärmen.

5. Methylthymolblau: festes Gemisch von 1 Teil Indikator und 100 Teilen Kaliumnitrat.

6. PAN, 0,1%ige alkoholische Lösung.

7. Fluorexon, 1%ige wäßrige Lösung.

8. Murexid, festes Gemisch mit Natriumchlorid zu 1 : 500.

9. Pyrocatechinviolett, 0,1%ige wäßrige Lösung.

10. Brompyrogallolrot, 0,1%ige alkoholische Lösung.

11. Eriochromschwarz T, festes Gemisch mit Kaliumnitrat zu 1 : 200.

Zur Bereitung jeder Lösung wurden analysenreine Reagenzien und in Glasgerät destilliertes, durch eine Ionenaustauschersäule durchgelassenes Wasser benutzt. Die Titrationsen erfolgten in 0,01 n Maß. Die Reproduzierbarkeit wurde durch Bestimmungen von verschiedenen Quantitäten kontrolliert. Die Genauigkeit und Streuung wurden durch 6 Parallelmessungen geprüft. Die Titrationsverhältnisse, Streuung und Abweichungen sind in Tab. 2—7 und Abb. 1—6 dargestellt.

Tabelle 2
Bestimmung von Kupfer(II)ionen

Indikator	Medium pH	Temperatur	Maßlösung	Indikation	Streuung Δ%	Ab- weichung vom Sollwert %
Luminol (3 ml)	2 n NH ₄ OH	90 °C	DCTA + + H ₂ O ₂	Leuchten hört auf	±0,21	-0,4
Lucigenin (1 ml)	10 ml 5% Weinsäure + 5 ml 1 n NaOH	90 °C	DCTA + + H ₂ O ₂	Dauerndes Licht	±0,13	-0,2
Xylenolorange -o-Phenantro- lin (8—6 Trop- fen)	5,5—6,0 pH (Urotropin)	Zimmer- tempe- ratur	DCTA	Rot-grün	±0,09	-0,1
Fluorexon (6 Tropfen)	6,0 pH (Urotropin)	Zimmer- tempe- ratur	DCTA	Grüne Fluo- reszenz	±0,09	-0,04
PAN (5 Tropfen)	~6,0 pH (Essigsäure- Azetat)	60 °C	DCTA	Rötlich- violettgrün	±0,05	-0,06

Tabelle 3
Bestimmung von Quecksilber(II)ionen

Indikator	Medium pH	Temperatur	Maßlösung	Indikation	Streuung Δ%	Ab- weichung vom Sollwert %
Luminol (3 ml)	2 n NH ₄ OH	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Intensives Leuchten	±0,14	+0,10
Methylthymolblau- KNO ₃ Gemisch (0,1 g)	6,0 (Urotropin)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Blau-gelb	±0,01	±0,0
Xylenolorange (8 Tropfen)	6,0 (Urotropin)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Rot-orange	±0,07	-0,12
Kupfer-PAN 15 Tropfen 0,01 m Cu(II)-DCTA PAN	6,0 (Essig- säure-Azetat)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Rot-gelb	±0,08	-0,08

Tabelle 4
Bestimmung von Bleiionen

Indikator	Medium pH	Temperatur	Maßlösung	Indikation	Streuung 4%	Ab- weichung vom Sollwert %
Luminol (3 ml) + 3% H ₂ O ₂ (1 ml)	12 (NaOH)	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Intensives Leuchten	±0,09	+0,9
Lucigenin (1 ml)	12 (NaOH)	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Lichtver- schwinden	±0,12	+0,8
Methylthymolblau —KNO ₃ (0,1 g)	5,5 (Urotropin)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Blau-gelb	±0,05	-1,0
Xylenolorange (8 Tropfen)	5,5 (Urotropin)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Violett- orange	±0,04	-0,5
Eriochromschwarz T —KNO ₃ (0,1 g)	10 (10 ml 10%- iges Triätha- nolamin + NH ₄ OH— NH ₄ Cl)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Rot-blau	±0,14	-0,2

Tabelle 5
Bestimmung von Zinkionen

Indikator	Medium pH	Temperatur	Maßlösung	Indikation	Streuung 4%	Ab- weichung vom Sollwert %
Luminol (3 ml) + H ₂ O ₂ (1 ml)	2 n NH ₄ OH	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Blaue Che- milumines- zenz	±0,10	+0,18
Lucigenin (1 ml)	2 n NH ₄ OH	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Lichtver- schwinden	±0,11	+0,30
Methylthymol- blau—KNO ₃ (0,1 g)	5,5 (CH ₃ COOH— CH ₃ COONH ₄)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Blau-gelb	±0,06	-0,28
Xylenolorange (10 Tropfen)	5,5 (CH ₃ COOH— CH ₃ COONH ₄)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Violett- lichtrot	±0,04	-0,22
Eriochrom- schwarz T— KNO ₃ (0,2 g)	~10 (NH ₄ Cl— NH ₄ OH)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Rot-blau	±0,07	+0,02

Tabelle 6
Titration von Kadmiumionen

Indikator	Medium pH	Temperatur	Maßlösung	Indikation	Streuung Δ%	Ab- weichung vom Sollwert %
Luminol (3 ml) + 3% H ₂ O ₂ (1 ml)	2 n NH ₄ OH	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Blaues Leuchten	±0,06	+0,4
Lucigenin (1 ml) + 3% H ₂ O ₂ (1 ml)	2 n NH ₄ OH	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Grünes Licht ver- schwindet	±0,21	+0,5
Methylthymol- blau—KNO ₃ (0,1 g)	~10 (NH ₄ OH—NH ₄ Cl)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Blau-rot- grau	±0,04	+0,3
Xylenorange (8 Tropfen)	5,2 (Urotropin)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Violett-gelb	±0,19	+0,9
Eriochrom- schwarz T— KNO ₃ (0,2 g)	~10 (NH ₄ Cl—NH ₄ OH)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Rot-blau	±0,09	+0,09

Tabelle 7
Titration von Nickelionen

Indikator	Medium pH	Temperatur	Maßlösung	Indikation	Streuung Δ%	Ab- weichung vom Sollwert %
Luminol (3 ml) + 3% H ₂ O ₂ (1 ml)	~12 (NaOH)	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Blaues Licht	±0,10	+0,9
Lucigenin (1 ml)	~12 (NaOH)	90 °C	CuSO ₄ indirekt	Lichtver- schwinden	±0,10	+0,8
Pyrocatechin- violett (8 Tropfen)	~10 (NH ₄ Cl—NH ₄ OH)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Rot-violett	±0,10	+2,6
Brompyrogallol- rot (10 Tropfen)	~10 (NH ₄ Cl—NH ₄ OH)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Blau-violett- rötlich	±0,10	+2,5
Murexid—NaCl (0,1 g)	~8,5 (NH ₄ Cl—NH ₄ OH)	Zimmer- tempera- tur	DCTA	Gelb-violett	±0,16	+2,5

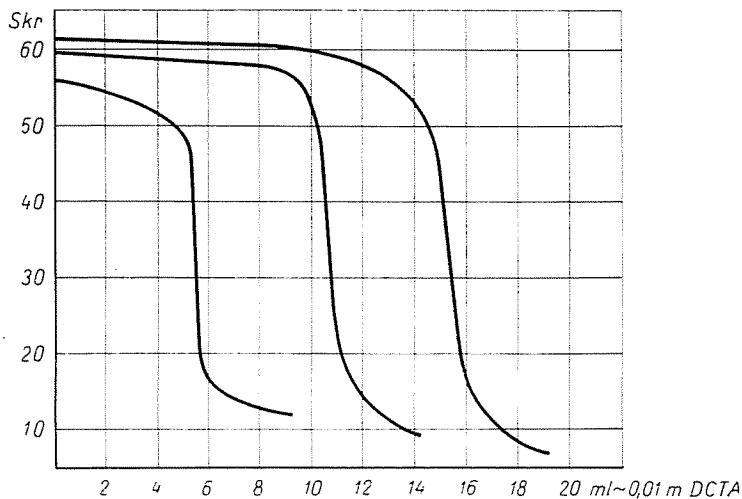


Abb. 1. Titration von Cu(II)ionen mit 0,01 m DCTA-Maßlösung, pH = 5,8; 5 ml Essigsäure-Ammoniumazetat Pufferlösung + 4 Tropfen 0,01 m Hg(II)-DCTA

Einwaage	Gefunden	Abweichung	
		mg	%
3,21	3,26	+0,05	+1,6
6,42	6,44	+0,02	+0,3
9,63	9,59	-0,04	-0,5

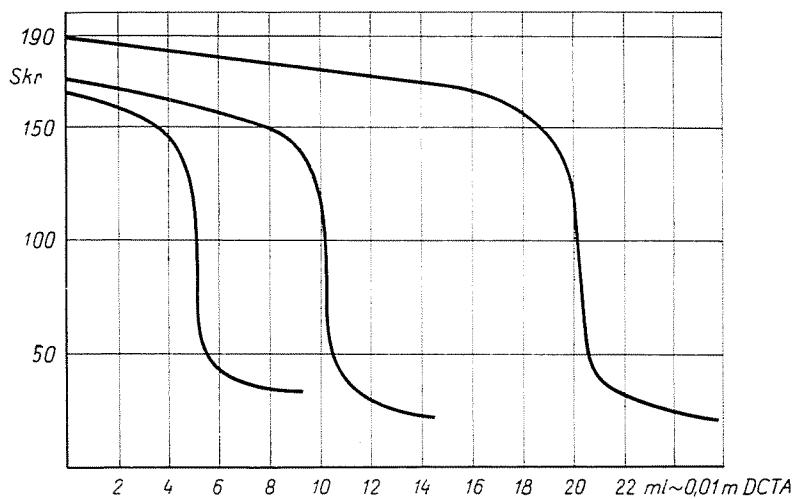


Abb. 2. Titration von Hg(II)ionen mit 0,01 m DCTA-Maßlösung, pH = 5,8; 5 ml Essigsäure-Ammoniumazetat-Pufferlösung

Einwaage	Gefunden	Abweichung	
		mg	%
9,97	9,99	-0,04	-0,4
19,94	19,78	-0,16	-0,8
39,89	39,67	-0,22	-0,6

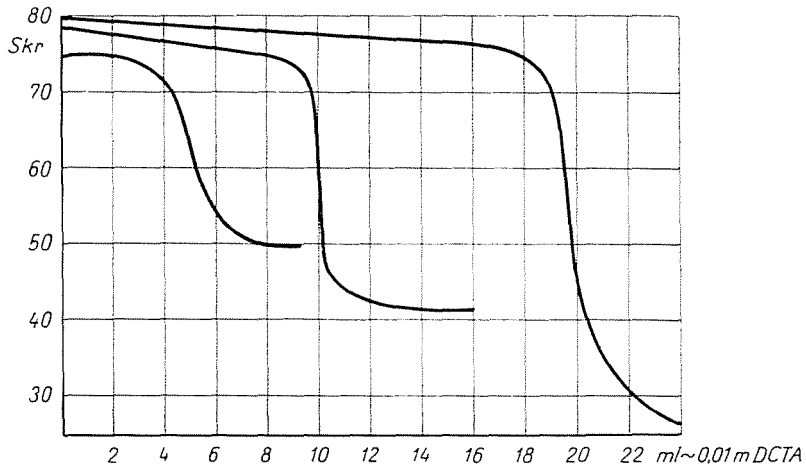


Abb. 3. Titration von Kadmiumionen mit 0,01 m DCTA-Maßlösung, pH = 10; 5 ml Ammoniumhydroxid-Ammoniumchlorid-Pufferlösung + 4 Tropfen 0,01 m Hg(II)-DCTA

Einwaage	Gefunden	Abweichung	
		mg	%
5,41	5,39	-0,02	-0,28
10,81	10,84	+0,03	+0,3
20,63	20,56	-0,07	-0,4

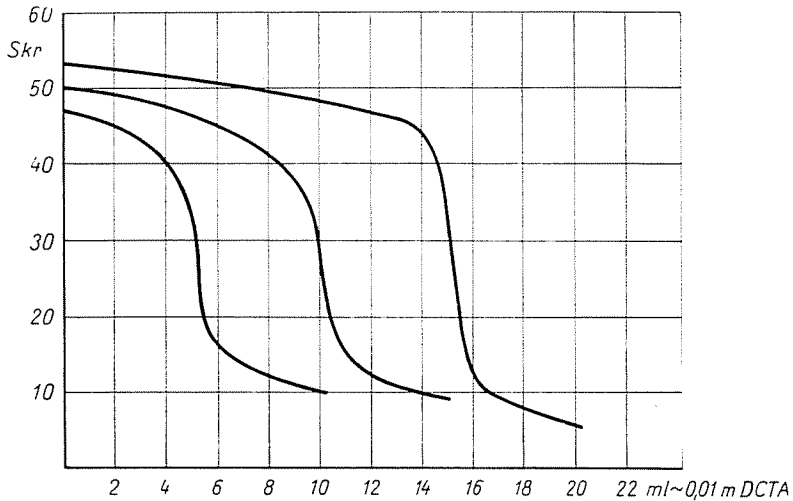


Abb. 4. Titration von Zinkionen mit 0,01 m DCTA Maßlösung, pH = 10; 5 ml Ammoniumhydroxid-Ammoniumchlorid-Pufferlösung + 4 Tropfen 0,01 m Hg(II)-DCTA

Einwaage	Gefunden	Abweichung	
		mg Zn ²⁺	mg
3,35	3,38	+0,03	+0,8
6,70	6,60	-0,10	-1,5
13,41	13,28	-0,13	-1,0

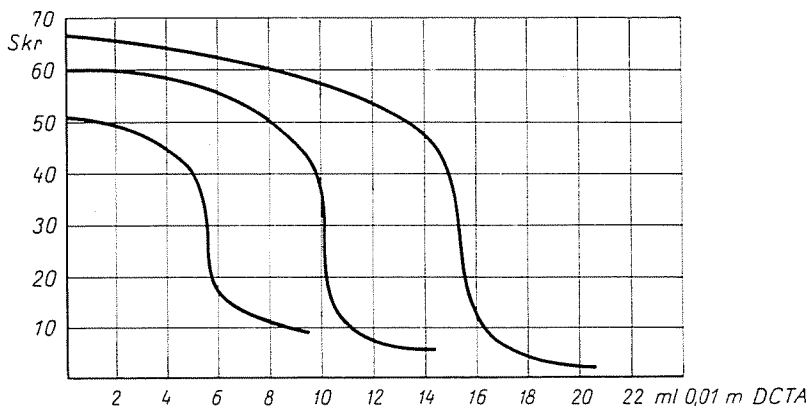


Abb. 5. Titration von Nickelionen mit 0,01 m DCTA Maßlösung, pH = 10; 5 ml Ammoniumhydroxid-Ammoniumchlorid-Pufferlösung + 4 Tropfen 0,01 m Hg(II)-DCTA

Einwaage	Gefunden	Abweichung	
		mg	%
2,90	3,02	+0,12	+4,1
5,79	5,74	-0,05	-0,8
8,69	8,79	+0,10	+1,2

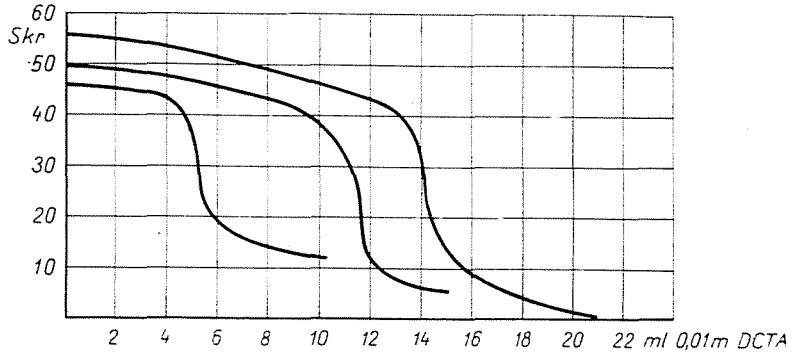


Abb. 6. Titration von Bleiionen mit 0,01 m DCTA-Maßlösung, pH = 5,8; 5 ml Essigsäure-Ammoniumazetat-Pufferlösung + 4 Tropfen 0,01 m Hg(II)-DCTA

Einwaage	Gefunden	Abweichung	
		mg	%
10,54	10,37	-0,17	-1,6
21,07	20,92	-0,15	-0,7
31,61	31,26	-0,35	-1,1

Die potentiometrischen Titrationskurven und die in Tabellen dargestellten Titrations-ergebnisse zeigen, daß die genannten Metallionen mit DCTA ebenso genau wie mit ÄDTA bestimmt werden können. Die visuelle Indikation mit Farbindikation ist schärfer als bei ÄDTA. Zink, Nickel und Kadmium können auch unter Anwendung von Chemilumineszenzindikatoren mit DCTA bestimmt werden.

Zusammenfassung

Es wird über die chelatometrische Titration von zweiwertigen Metallionen mit DCTA-Maßlösung berichtet. Die Titrations wurden unter Anwendung von Metall- und Chemilumineszenzindikatoren, weiterhin potentiometrisch durchgeführt. Die Methoden sind in 0,01 n Maß gut reproduzierbar und auf Zehntelprozent genau.

Literatur

1. PŘIBIL, R.: *Komplexometrie in der chemischen Analyse*. Deutsch. Verl. d. Wiss. 1961.
2. SCHWARZENBACH, G.—ACKERMANN, H.: *Helv. Chim. Acta* **32**, 1682 (1949).
3. ERDEY, L.—BUZÁS, I.: *Anal. Chim. Acta* **22**, 524 (1960).
4. WEBER, O.—BUZÁS, I., ERDEY, L.: *Talanta* **17**, 1221 (1971).

†Prof. Dr. László ERDEY }
Dr. Ilona BUZÁS } Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn
Dr. Ottó WEBER }