

VERGLEICHSUNTERSUCHUNGEN MIT NEUEREN, ZUR CHELATOMETRISCHEN CALCIUMBESTIMMUNG AUSGEARBEITETEN INDIKATOREN

Von

O. WEBER und GY. RÁDY

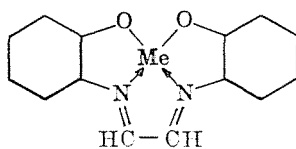
Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 7. Februar, 1963)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. Erdey

Zur Calciumbestimmung mit der $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung empfiehlt die Literatur eine Reihe von Indikatoren. Wir setzten uns das Ziel, einige dieser Indikatoren, namentlich das Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil], das Murexid und schließlich die zuerst von Patton und Reeder hergestellte 2-Hydroxy-1-[hydroxy-4 sulfo-1-naphtylazo]-3-naphtoesäure als chelatometrische Indikatoren zu überprüfen und führten unsere vergleichshalber vorgenommenen Titrationsen in Anwesenheit dieser Präparate aus.

BAYER [1] untersuchte die chemischen Eigenschaften von Komplexen, die die aus o-Aminophenol und Glyoxal hergestellten Schiff-Basen mit Schwermetallionen bilden, und stellte die Struktur (I) dieser Komplexe folgendermaßen dar:



Die Farbe dieser Metallkomplexe bewegt sich zwischen dunkelrot und violettrot. Das Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] bildet mit Calcium in Natriumhydroxyd enthaltender Lösung eine rote Verbindung, die im Gegensatz zu den orangegelben Komplexen von Barium und Strontium durch Alkalikarbonate nicht zersetzt werden kann. GOLDSTEIN und STARK-MAYER [2] empfehlen demzufolge das Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als qualitatives Reagens zum Nachweis von Calcium in Arzneimitteln. Eine weitere Mitteilung [3] berichtet schon über die Anwendung dieser Verbindung als Indikator bei der Titration von Calciumionen mit der $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung.

Die störende Wirkung der Barium- und Strontiumionen läßt sich durch vorangehende Zugabe von Natriumkarbonat beseitigen, während das mit der Glyoxalverbindung einen bläulichen Komplex bildende Cadmiumion mit

Alkalicyanid als ein beständigerer Komplex gebunden werden kann. Die mit der Glyoxalverbindung ebenfalls rotfarbige Derivate bildenden Kobalt- und Nickelionen lassen sich durch Fällen mit Hydroxyd entfernen.

Das äthylendiamintetraessigsäure Dinatrium ($\text{Na}_2\text{ÄDTA}$) verdrängt aus dem rotfarbigen, mit der Glyoxalverbindung gebildeten Komplex der Calciumionen die Glyoxalverbindung, wodurch der Äquivalenzpunkt, d. h. das Entstehen des mit der Maßlösung gebildeten, stabileren Calciumkomplexes selbst bei Titrationen dünner Lösungen durch einen scharfen Farbumschlag von Rot nach Gelb angezeigt wird.

Das Ziel unserer Versuche war ein Vergleich des Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil]-s als chelatometrischen Indikators mit dem allgemein gebräuchlichen Murexid bzw. mit dem von Patton und Reeder hergestellten und in wachsendem Umfang verwendeten 2-Hydroxy-1-[2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo]-3-naphthoesäure.

Lösungen und Reagentien

$\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung. Zur Bereitung der 0,05 m Maßlösung wurden 18,6130 g äthylendiamintetraessigsäures Dinatriumdihydrat eingewogen und in einem 1000 ml Meßkolben in etwa 800 ml dest. Wasser gelöst. Um die Auflösung zu fördern, wurden 2 Körnchen Natriumhydroxyd zugegeben. Nach vollständiger Auflösung wurde der Kolben mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Durch entsprechende Verdünnung dieser Lösung wurden die 0,01 und 0,002 m Maßlösungen bereitet.

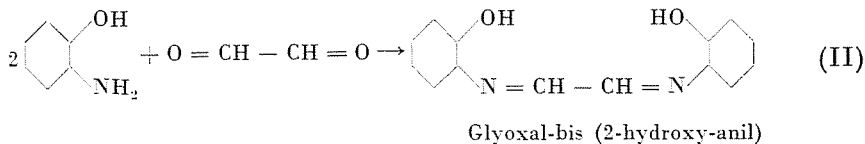
Zur Bereitung der 0,05 m Calciumchloridlösung wurde analysenreiner Calcit eingewogen und gelöst. Durch entsprechendes Verdünnen dieser Lösung wurden die 0,01 und 0,002 m Lösungen bereitet.

Zur Bereitung der 0,05 m Magnesium-, Cadmium-, Zink- und Bariumsalzlösungen wurden analysenreine Chemikalien eingewogen.

Aus der 10%igen Natriumhydroxydlösung wurden je Titration 5 ml verwendet.

5%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung. Je Titration wurden 5 ml dieser Lösung verwendet, einerseits um die störenden Ionen zu beseitigen, andererseits um die Farbstabilität des Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] Indikators zu sichern [3], [4].

Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] Indikator. Die Verbindung wurde laut BAYER [1] folgendermaßen hergestellt: 4,4 g frisch sublimiertes o-Aminophenol wurden in 1 Liter 80° C warmem Wasser gelöst, mit 2,95 g 40%iger wäßriger Glyoxallösung versetzt und das Reaktionsgemisch 30 Minuten hindurch auf 80° C gehalten. Die Hauptreaktion (II) spielt sich laut Bayer folgendermaßen ab:



Die Lösung wurde sodann 12 Stunden lang im Kühlschrank (0–2° C) gehalten, wonach die kleinen, hellbraunen Nadelkristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wurden. Die Menge des gewonnenen Präparats betrug 4,2 g, d. h. 87% der theoretischen Ausbeute. Der Schmelzpunkt unseres Präparats betrug den theoretischen 204° C gegenüber 202° C. Der Indikator ist in Wasser beinahe unlöslich.

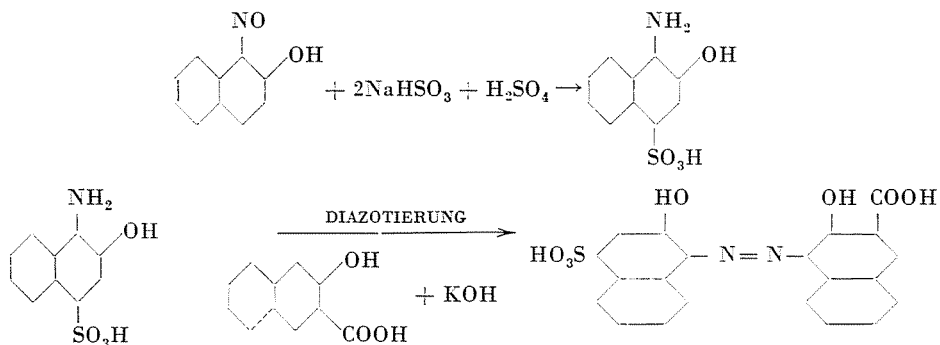
Laut GOLDSTEIN [3] verwendeten auch wir zu unseren Versuchen eine 0,02%ige äthanolische, blaßgelbe Indikatorlösung. Je Titration wurden aus dieser Lösung 10 ml verwendet.

Murexid-Indikator. Der Indikator wurde im Verhältnis von 1 : 200 mit fein verpulvertem Natriumchlorid verdünnt. Zu einer Titration wurden je 0,2 g des Indikators verbraucht.

Der Patton—Reeder-Indikator. Der Indikator (III) wurde nach Vorschrift von PATTON und REEDER [5] folgendermaßen hergestellt: In einem 500 ml Rundkolben wurde ein Gemisch von 23,9 g 1-Amino-2-naphtol-sulfosäure-4 und 100 ml Wasser unter Zugabe von 0,2 g kristallinem Kupfersulfat — das zuvor in 2 ml Wasser aufgelöst worden war —, mit Eisstückchen versetzt auf etwa 10° C abgekühlt. Im Dunkeln wurden dem Gemisch unter mechanischem Rühren 23 ml 30%ige Natriumnitritlösung zugesetzt, wodurch sich die Temperatur der Lösung auf etwa 20° C erhöhte. Das nach weiteren 45 Minuten langem Rühren entstandene Produkt wurde abfiltriert.

Sodann wurden 18,8 g pulverisierte 2-Hydroxy-3-naphtoesäure in einem 500 ml Rundkolben in 50 ml Wasser suspendiert. Unter Umrühren wurden der Suspension 35 ml 50%ige Kaliumhydroxydlösung zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung kühlten wir die Lösung auf 20° C ab. Ähnlich dem Diazotierungsprozeß führten wir auch die Kopplung im Dunkeln durch; dem auf 20° C abgekühlten Gemisch wurde die diazotierte 1-Amino-2-naphtol-sulfosäure-4 unter Umrühren tropfenweise zugesetzt. Danach wurde noch weitere 15 Minuten hindurch umgerührt, wonach die Substanz gegen Licht unempfindlich wurde. Im weiteren wurde die dunkelblaue Lösung in Gegenwart von etwa 50 g Eisbrocken unter Umrühren mit 50 ml konz. Salzsäure tropfenweise versetzt. Das Produkt wurde mit 10%iger Salzsäurelösung so lange gewaschen, bis die rote Farbe des Filtrats verschwand. Die 2-Hydroxy-1-[2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo]-3-naphtoesäure wurde sodann über dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute betrug 28,5 g, d. h. 66% des theoretischen Wertes.

Bei Erzeugung des Präparats gingen wir von der 1-Amino-2-naphtol-sulfosäure-4 aus, welche wir aus 1-Nitroso-2-naphtol bereiteten:



2-Hydroxy-1-[2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo]-3-naphthoesäure [(III)]

Der Indikator wurde im Verhältnis von 1 : 100 mit Natriumchlorid vermengt und aus dem verdünnten Indikator wurde je Titrationen 0,1 g verwendet.

Ascorbinsäure wurde bei Titrationen verwendet, die in Anwesenheit des PATTON—REEDER Indikators durchgeführt wurden. Zu einer Titration verwendeten wir 0,1 g Ascorbinsäure.

Experimentellen

1. Titration von Calciumionen in Anwesenheit von Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als Indikator

Verschiedene Mengen von 0,05 m Calciumchloridlösungen wurden in 200 ml Titrierkolben eingewogen, mit Wasser auf 80 ml verdünnt und mit 5 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung, 5 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung und 10 ml 0,02%iger äthanolischer Indikatorlösung versetzt. Die rote Lösung wurde mit 0,05 m Na₂ÄDTA-Maßlösung bis zum Erscheinen der gelben Farbe titriert (siehe Tabelle I).

Unter denselben Versuchsbedingungen wurde auch die Titration von 0,01 m (siehe Tabelle II) und 0,002 m Calciumchloridlösungen mit N₂ÄDTA-Maßlösungen entsprechender Konzentration durchgeführt.

Calciumionen wurden in 0,01 m Lösungen der Reihe nach in Anwesenheit von Magnesium-, Cadmium-, Zink- und Bariumionen unter denselben Versuchsumständen bestimmt. Zu diesen Titrationen wurden eine 0,01 m Na₂ÄDTA-Maßlösung und Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als Indikator angewandt. Die Fremdionen enthaltenden Lösungen, von denen zu einer Titration je 5 ml eingewogen wurden, hatten ausnahmslos eine Molarität von 0,05 (siehe Tabelle III).

Tabelle I

Titration einer 0,05 m Calciumionenlösung mit der 0,05 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung in Anwesenheit von Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als Indikator

Einwaage Ca^{2+} -Lösung ml	Verbrauch an ÄDTA-Maßlg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard-deviation %
5,00	4,98	4,97	-0,03	0,14
	4,99			
	4,96			
	4,95			
	4,96			
	4,95			
	5,00			
10,00	9,98	9,98	-0,02	0,16
	9,95			
	9,98			
	9,97			
	9,92			
	10,01			
	10,05			
20,00	20,14	20,10	+0,10	0,05
	20,11			
	20,09			
	20,10			
	20,10			
	20,06			
	20,12			

Tabelle II

Titration einer 0,01 m Calciumionenlösung mit der 0,01 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung in Anwesenheit von Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als Indikator

Einwaage Ca^{2+} -Lsg ml	Verbrauch an ÄDTA-Maßlg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard-deviation %
10,00	10,02	10,00	$\pm 0,00$	0,15
	9,97			
	10,00			
	10,01			
	10,03			
	9,98			
	9,99			
	9,99			

Versuchsergebnisse

Laut unserer Versuchsergebnisse lassen sich die 0,05 und 0,01 m Calciumchloridlösungen mit $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösungen entsprechender Konzentration in Anwesenheit von Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als Indikator genau titrieren. In 0,002 m Konzentrationen zeigt jedoch der Indikator keinen genügend scharfen Farbumschlag mehr.

Tabelle III

Titration einer 0,01 m Calciumionenlösung mit der 0,01 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung in Anwesenheit der 2,5fachen Menge verschiedener Fremdionen in Gegenwart von Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] als Indikator

Einwaage Ca^{2+} -Lsg ml	Fremdionen	Verbrauch an ÄDTA -Maßlsg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard- deviation %
10,00	Mg^{2+}	10,01	10,01	+0,01	0,07
		10,05			
		10,00			
		10,01			
		10,02			
		10,00			
		10,00			
10,00	Cd^{2+}	10,03	10,01	+0,01	0,15
		10,06			
		10,01			
		10,00			
		10,02			
		9,94			
		9,98			
10,00	Zn^{2+}	10,06	10,05	+0,05	0,04
		10,04			
		10,05			
		10,04			
		10,05			
		10,03			
		10,06			

In Anwesenheit von Bariumionen kann die Titration der Calciumionen nur nach Zugabe von Natriumkarbonat vorgenommen werden. In Abwesenheit von Natriumkarbonat ist bei dem der Calciumionenmenge entsprechenden Äquivalenzpunkt kein Farbumschlag zu beobachten.

2. Titration von Calciumionen in Anwesenheit von Murexid als Indikator

Verschiedene Mengen von 0,05 m Calciumchloridlösungen wurden in 200 ml Titrierkolben eingewogen, mit Wasser auf 90 ml verdünnt und mit 5 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung, 5 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung und 0,1 g Murexid-Indikator versetzt. Die lachsrote Lösung wurde bis zum Erscheinen der bläulich violetten Farbe mit der 0,05 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung titriert (siehe Tabelle IV).

Unter denselben Versuchsbedingungen wurde auch die Titration von 0,01 m (Tab. V) und 0,002 m Calciumchloridlösungen mit $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösungen entsprechender Konzentration durchgeführt.

Tabelle IV

Titration einer 0,05 m Calciumionenlösung mit der 0,05 m Na₂ÄDTA-Maßlösung in Gegenwart von Murexid als Indikator

Einwaage Ca ²⁺ -Lsg ml	Verbrauch an ÄDTA-Maßlsg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard-deviation %
5,00	4,95	4,97	-0,03	0,12
	4,95			
	4,95			
	4,97			
	4,98			
	4,97			
10,00	4,98	10,01	-0,01	0,06
	10,03			
	10,02			
	10,02			
	9,98			
	10,00			
20,00	10,01	20,01	±0,01	0,02
	10,00			
	20,01			
	20,02			
	20,00			
	20,00			
20,00	20,03	20,01	±0,01	0,02
	20,00			
	20,03			
	20,00			

Tabelle V

Titration einer 0,01 m Calciumionenlösung mit der 0,01 m Na₂ÄDTA-Maßlösung in Anwesenheit von Murexid als Indikator

Einwaage Ca ²⁺ -Lsg ml	Verbrauch an ÄDTA-Maßlsg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard-deviation %
10,00	10,05	10,03	+0,03	0,07
	10,03			
	10,03			
	10,03			
	10,05			
	10,01			
	10,01			
	10,00			

Versuchsergebnisse

Der Endpunkt läßt sich bei der Titration von 0,05 m Calciumchloridlösung mit 0,05 m Na₂ÄDTA-Maßlösung gut beobachten, und die Titration ist von ausreichender Genauigkeit. 0,01 m Calciumchloridlösungen lassen sich mit der 0,01 m Na₂ÄDTA-Maßlösung in Anwesenheit von Murexid als Indikator mit einer noch ausreichenden Genauigkeit titrieren, doch ist der Farbumschlag des Indikators weniger scharf als zuvor. Bei der Titration von 0,002 m Lösungen ist der Farbumschlag schon beträchtlich verzogen und auch der Fehler der Titration ist bedeutend.

3. Titration von Calciumionen in Gegenwart des Patton—Reeder-Indikators

10 ml 0,05 m Calciumchloridlösung wurden in einen 200 ml Titrierkolben eingewogen, mit dest. Wasser auf 90 ml verdünnt und mit 5 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung, 5 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung, 0,1 g Ascorbinsäure und 0,1 g Indikator versetzt. Die weinrote Lösung wurde sodann mit der 0,05 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung bis zum Erscheinen der hellblauen Farbe

Tabelle VI

Titration einer 0,05 m Calciumionenlösung mit der 0,05 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung in Gegenwart des Patton—Reeder-Indikators

Einwaage Ca^{2+} -Lsg ml	Verbrauch an ÄDTA -Maßlsg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard- deviation %
10,00	10,02	10,03	$\pm 0,03$	0,05
	10,03			
	10,01			
	10,05			
	10,03			
	10,04			
	10,04			

Tabelle VII

Titration einer 0,01 m Calciumionenlösung mit der 0,01 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung in Gegenwart des Patton—Reeder-Indikators

Einwaage Ca^{2+} -Lsg ml	Verbrauch an ÄDTA -Maßlsg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard- deviation %
10,00	10,08	10,08	$\pm 0,08$	0,10
	10,10			
	10,08			
	10,09			
	10,08			
	10,10			
	10,02			

titriert (siehe Tab. VI). Unter denselben Versuchsbedingungen wurde auch die Titration von 0,01 m (Tabelle VII) und 0,002 m Calciumchloridlösungen mit $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösungen entsprechender Molarität durchgeführt.

In Anwesenheit des Patton—Reeder-Indikators wurde die 0,01 m Calciumchloridlösung der Reihe nach auch in Gegenwart von Magnesium-, Cadmium-, Zink- und Bariumionen unter den bereits beschriebenen Versuchsumständen mit einer 0,01 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung titriert. Aus den 0,05 m Fremdlösungen wurden zu jeder Titration 5 ml eingewogen (siehe Tabelle VIII).

Versuchsergebnisse

Bei 0,05 und 0,01 m Calciumchloridlösungen lassen sich die Maßlösungen entsprechender Konzentration gut titrieren, und der Farbumschlag des Indikators ist in dem der Calciumionenmenge entsprechendem Äquivalenzpunkt gut beobachtbar.

Tabelle VIII

Titration einer 0,01 m Calciumionenlösung mit der 0,01 m $\text{Na}_2\text{ÄDTA}$ -Maßlösung in Gegenwart der 2,5fachen Menge verschiedener Fremdionen und des Patton—Reeder Indikators

Einwaage Ca^{2+} -Lsg ml	Fremdionen	Verbrauch an ÄDTA-Maßlsg ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Standard- deviation %
10,00	Mg^{2+}	10,10	10,09	+0,09	0,04
		10,09			
		10,10			
		10,07			
		10,10			
		10,10			
10,00	Cd^{2+}	10,09	10,07	+0,07	0,09
		10,05			
		10,10			
		10,06			
		10,10			
		10,08			
10,00	Zn^{2+}	10,07	9,95	-0,05	0,07
		10,04			
		9,97			
		9,95			
		9,95			
		9,98			
		9,93			
		9,94			
		9,96			

Der Indikator zeigte in 0,002 m Lösungen einen stufenweisen Farbübergang, so daß weder der Äquivalenzpunkt beobachtet, noch die Titration genau durchgeführt werden konnte.

Die Titration von Calciumionen in Anwesenheit von Bariumionen konnte erst nach Zugabe von Natriumkarbonat durchgeführt werden. Ohne Natriumkarbonatzusatz konnte der Farbumschlag des Indikators in dem der Calciumionenmenge entsprechenden Äquivalenzpunkt nicht beobachtet werden.

Für die wertvollen Ratschläge im Laufe unserer experimentellen Arbeit möchten wir Herrn Prof. Dr. L. Erdey, für die Herstellung des Patton—Reeder-Indikators Herrn Oberassistenten T. Meisel verbindlichst danken.

Zusammenfassung

Verfasser führten systematisch chelatometrische Calciumbestimmungen durch, um die Anwendbarkeit einiger neuerlich ausgearbeiteter Indikatoren zu vergleichen.

Der Farbumschlag des Murexid-Indikators ist selbst bei der Titration konzentrierterer Lösungen weniger scharf als bei Verwendung von Patton—Reeder- oder Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] Indikatoren. Die von Patton und Reeder empfohlene 2-Hydroxy-1-[2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo]-3-naphtosäure bewährt sich zufolge ihres scharfen Farbumschlages selbst bei der Titration von 0,01 m Calciumlösungen als ein geeigneter Indikator. Mit Hilfe dieses Indikators lassen sich die Calciumionen mit der Na₂ÄDTA-Maßlösung selbst in Anwesenheit von Magnesium-, Cadmium- und Zinkionen gut titrieren. Ihre verhältnismäßig verwickelte Herstellungsart und Kostspieligkeit setzen sie dem Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] Indikator gegenüber in Nachteil.

Das Glyoxal-bis[2-hydroxy-anil] bewährt sich unter den angeführten Versuchsbedingungen auch nach unseren Ergebnissen als ein spezifischer Indikator für Calcium. Sein Farbumschlag von Rot nach Gelb ist scharf. Es läßt sich einfach herstellen. Der Indikator läßt sich zur Titration von Calciumionen selbst in Gegenwart einer mehrfachen Menge von Magnesium gut verwenden. Calcium läßt sich mit seiner Hilfe auch in Gegenwart von Cadmium und Zink bestimmen, falls diese als Cyanidkomplexe gebunden werden. Störungen durch weitere, die Calciumbestimmung hemmende Metallionen lassen sich nach den beschriebenen Methoden ebenfalls beseitigen.

Literatur

1. BAYER, E.: Chem. Ber. **90**, 2325 (1957).
2. GOLDSTEIN, D.—STARK-MAYER, C.: Anal. Chim. Acta **19**, 437 (1958).
3. GOLDSTEIN, D.: Anal. Chim. Acta **21**, 339 (1959).
4. HAHN, F. L.: Z. anal. Chem. **174**, 121 (1960).
5. PATTON, J.—REEDER, W.: Anal. Chem. **28**, 1026 (1956).

O. WEBER }
GY. RÁDY } Budapest XI. Gellért tér 4, Ungarn