

DIE ANWENDUNG VON INDIKATOREN DES TYPUS ARSON IN DER CHELATOMETRIE

Von

O. GIMESI, GY. RÁDY und L. ERDEY

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 4. Mai, 1961)

Mit der analytischen Verwendung von Verbindungen des Typus Arson befaßten sich bereits mehrere Verfasser. Sie wurden vor allem als photometrische Reagenzien verwendet [1], aber auch als Indikatoren zur chelatometrischen Bestimmung einiger Metallionen herangezogen [2]. In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die chelatometrische Bestimmung des Wismuts unter Verwendung eines arsonartigen Metallindikators [3]. Über die weiteren Möglichkeiten der Verwendung von Verbindungen dieses Typus als Metallindikatoren berichteten wir schon in 1956 im Rahmen eines chemischen Kongresses in Pécs.

Die vorliegende Arbeit ist der chelatometrischen Bestimmung der seltenen Erden und des Thoriums gewidmet. Bei den bisherigen chelatometrischen Bestimmungen dieser Ionen wurden hauptsächlich Alizarin-sulfonat- und Methylenblau-Misch-Indikator [4] und Azoxymetallindikatoren [5] benützt. Darüber hinaus sind aber noch zahlreiche Metallindikatoren bekannt, die sich zur chelatometrischen Bestimmung der seltenen Erden [6, 7] und des Thoriums [8] eignen.

Von den Indikatoren des Typus Arson zogen wir zu unseren Bestimmungen zwei Derivate heran u. zw.

I. die 2-o-Arsenophenylazo-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure (Arsenazo) und

II. das 1-o-Arsenophenylazo-2-naphtol -3,6-disulfonsaure Dinatrium (Thorin).

Mit Hilfe des Indikators I wurden Thorium(IV)-, Lanthan(III)-, Cer(III)-, Yttrium(III)- und Erbium(III)-Ionen in saurem und Magnesium(II)-Ionen in alkalischem Medium bestimmt.

Mit dem Indikator II wurde ein Verfahren für Thoriumbestimmung in saurem Medium ausgearbeitet.

Experimenteller Teil

Verwendete Lösungen und Reagenzien

Komplexon III-Maßlösung: 18,610 g äthylendiamintetraessig-saures Dinatrium ($\text{Na}_2\text{ÄDTA}$) p. a. wurden in bidestilliertem Wasser auf 1000 ml gelöst. Aus der gewonnenen 0,05 m Lösung wurde durch entsprechende Verdünnung auch eine 0,01 m Lösung bereitet. 1 ml der 0,01 m Lösung entspricht 0,01 Millimol des Metallions. Der Titer der Komplexon(III)-Maßlösung wurde auf Zinksulfatlösung von bekannter Konzentration in alkalischem Medium gegen Eriochromschwarz und in saurer Lösung gegen Xylenolorange als Indikatoren eingestellt. Der Wirkungswert der 0,05 m Maßlösung betrug 1,0085.

Thoriumnitratstammlösung: Um die notwendige Reinheit zu erzielen, wurde das zur Bereitung der 0,01 m Stammlösung benützte, etwa 6 g betragende Thoriumnitrat (Merck) mit Ammoniumhydroxyd als Thoriumhydroxyd gefällt. Nach Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages wurde dieser in 2 n Salpetersäure gelöst und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 1000 ml ergänzt. Der Thoriumgehalt der Lösung wurde gravimetrisch in Form von ThO_2 bestimmt [9]. 1 ml der Stammlösung enthielt 2,284 mg Thorium.

0,05 m Lanthanchloridstammlösung: 18,569 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden auf 1000 ml gelöst. Die Bestimmung des Lanthangehaltes erfolgte chelatometrisch in Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator. Die 0,01 m Stammlösung wurde durch entsprechende Verdünnung dieser Lösung bereitet. 1 ml der 0,01 m Lanthanchloridlösung enthielt 1,342 mg Lanthan.

0,01 m Cer(III)sulfatstammlösung: Zur Bereitung der Stammlösung wurde eine 0,01 m Cer(IV)sulfatlösung benützt, aus welcher die Cer(III)lösung durch Reduktion mit Ascorbinsäure hergestellt wurde. Der Cer(III)gehalt der derart bereiteten Lösung wurde in Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator mit Komplexon(III)Maßlösung bestimmt. 1 ml der Lösung enthielt 1,512 mg Ce.

Yttrium- und Erbiumstammösungen: Die entsprechenden Oxyde wurden in 2 n Salpetersäure aufgelöst. Ihre Konzentration wurde in Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator komplexometrisch bestimmt. 1 ml der Yttriumstammlösung enthielt 0,448 mg Yttrium, während dieselbe Menge Erbiumstammlösung 1,946 mg Erbium enthielt.

0,05 m Magnesiumsulfatstammlösung: 12,325 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit destilliertem Wasser auf 1000 ml gelöst. Der Magnesiumgehalt der Lösung wurde in Anwesenheit von Eriochromschwarz T als Indikator komplexometrisch bestimmt. Die 0,01 m Lösung wurde durch Verdünnung bereitet. 1 ml dieser Lösung enthielt 0,2399 mg Magnesium.

0,05 m Calciumchloridstamm­lösung: 5,006 g Kalzit wurden in 2 n Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der Calciumgehalt der Lösung wurde in Anwesenheit von Murexid als Indikator komplexometrisch bestimmt. Die 0,01 m Stamm­lösung wurde durch entsprechende Verdünnung der 0,05 m Lösung bereitet.

0,05 m Zinksulfatstamm­lösung: 14,378 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurden auf 1000 ml gelöst. Der Zinkgehalt der Lösung wurde komplexometrisch in Anwesenheit von Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt. Die 0,01 m Stamm­lösung wurde durch Verdünnung bereitet.

Indikatoren :

I. 0,5%ige 2-o-Arsenophenylazo-1,8-dioxy­naphthalin-3,6-disulfonsäure­lösung in 50%igen Alkohol gelöst. Aus der Indikator­lösung wurden auf 70—100 ml Endvolumen 3 Tropfen verwendet.

II. Aus dem Natriumsalz der 1-o-Arsenophenylazo-2-naphthol-3,6-disulfonsäure wurde eine 0,5%ige wässrige Lösung bereitet. Auf 70—100 Endvolumen wurden aus dieser Lösung 3 Tropfen verwendet.

III. Xylenolorange: Aus der 0,1%igen wässrigen Lösung dieses Reagens wurden bei der Titration auf je 100 ml Endvolumen 3—4 Tropfen verwendet.

IV. Eriochromschwarz T Indikator in festem Zustand mit Kaliumnitrat im Verhältnis von 1 : 200 vermengt. Auf je 100 ml Endvolumen wurden 0,3 g des Indikators verbraucht.

V. Murexid: Indikator in festem Zustand mit Kaliumnitrat im Verhältnis von 1 : 200 verdünnt. Zu 100 ml Titrier-Endvolumen wurden je 0,3 g des Indikators verwendet.

Pufferlösungen :

I. Die Essigsäure-Natriumacetat Puffer­lösung wurde durch Vermengen von 0,1 m Essigsäure- und 0,1 m Natriumacetat­lösung im Verhältnis von 1 : 1 bereitet.

II. Ammoniumhydroxyd + Ammoniumchlorid Puffer­lösung: 54 g Ammoniumchlorid wurden in 200 ml Wasser gelöst, mit 350 ml 25%iger Ammoniumhydroxyd­lösung vermengt und mit Wasser auf 1000 ml ergänzt.

III. 2 m Natriumacetat­lösung.

A. Bestimmungen mit Arsonazo (2-o-Arsenophenylazo-1,8-dioxy­naphthalin-3,6-disulfonsäure).

Arbeitsvorschrift: Die entsprechenden Teile der Stamm­lösungen mit den zu bestimmenden Metallionen wurden in einen 250-ml-Titrier-

kolben pipettiert und mit in Glasapparatur destilliertem Wasser auf 70 ml ergänzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Indikatorlösung und 20 ml der entsprechenden Pufferlösung wurde mit 0,01 m Komplexon III-Maßlösung bis Farbumschlag titriert. Der Farbumschlag des Indikators erfolgt im Endpunkt von Violett nach Rosa. Unsere mit Hilfe dieser Methode gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die angeführten Daten sind die

Tabelle I

Chelatometrische Bestimmungen in Anwesenheit von Arsenazo als Indikator

Die zu bestimmenden Ionen	Einwaage mg	Verbrauch an 0,01 m Komplexon III Maßlösung		Abweichung vom Sollwert %	pH der Lösung u. angewandte Puffer	Störende Ionen	Anmerkung
		Sollwert ml	Verbrauch ml				
Th(IV)	11,420 (5,00 ml)	4,90	4,88	-0,4	1,5-3	F ⁻ U(VI)	Die Störung von Fe(III) und U(VI) läßt sich mit Ascorbinsäure beseitigen
	34,260 (15,00 ml)	14,75	14,82	+0,4	HNO ₃	Bi(III) Zr Fe(III)	
	45,680 (20,00 ml)						
Ce(III)	7,650 (5,00 ml)	5,40	5,35	-0,9	6,5		
	15,120 (10,00 ml)	10,76	10,75	-0,09	Na-ac.		
La(III)	6,593 (5,00 ml)	4,78	4,75	-0,6	4,5	Citrat Na-tartarat F ⁻	Ascorbinsäure u. Thioharnstoff stören nicht
	13,428 (10,00 ml)	9,59	9,56	-0,3	Essig-säure Na-ac.		
	27,276 (20,00 ml)						
Y(III)	2,240 (5,00 ml)	2,50	2,55	+2			
	4,481 (10,00 ml)	5,00	5,05	+1	3 HNO ₃		
Er(III)	9,016 (5,00 ml)	5,35	5,30	-0,9			
	19,460 (10,00 ml)	10,52	10,50	-0,2	3 HNO ₃		
Mg(II)	1,199 (5,00 ml)	4,85	4,89	+0,8			Die gesamte Menge an Ca + Mg und Ca + Zn läßt sich auch in einer Probe bestimmen
	2,399 (10,00 ml)	9,84	9,81	-0,3			
	4,799 (20,00 ml)	19,72	19,70	-0,1	10 NH ₄ OH- NH ₄ Cl		

Durchschnittswerte von je sechs Parallelbestimmungen. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, lassen sich die angeführten Ionen mit Hilfe von Arsonazo als Indikator mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden weitere Parallelbestimmungen durchgeführt. Bei der Thoriumbestimmung ergab sich der durchschnittliche prozentuale Fehler von 10 Titrationen zu $\pm 0,109\%$. Die Abweichung vom Sollwert bewegte sich zwischen $-0,4$ und $+0,2\%$. Bei der Bestimmung von Cer-, Lanthan- und Magnesiumionen waren sowohl der relative prozentuale Fehler als auch die Abweichung vom Sollwert von gleicher Größenordnung.

B. Thoriumbestimmung mit Thorin (1-o-arsenophenylazo-2-naphtol-3,6-disulfonsaures Dinatrium).

Der Arbeitsgang dieser Bestimmung stimmt mit dem unter »A« bereits beschriebenen überein. Der Farbumschlag dieses Indikators erfolgt von Violett nach Gelb. Die mit Hilfe dieses Indikators gewonnenen Titrationsergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht,

Tabelle II
Thoriumbestimmung mit Hilfe von Thorin als Indikator

Einwaage Th mg (ml)	Verbrauch an 0,01 m Komplexon III Maßlösung		Abweichung vom Sollwert %	Störende Ionen	pH der Lösung
	Sollwert ml	Verbrauch ml			
11,420 (5,00 ml)	4,90	4,89	-0,2	Fe(III) U(VI) Die störende Wirkung dieser Ionen läßt sich durch Ascorbinsäure beseitigen	1,5-3 salpetersaures Medium
22,840 (10,00 ml)	9,80	9,78	-0,2		
45,680 (20,00 ml)	19,60	19,58	-0,1		

lassen sich die Thoriumionen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Die Genauigkeit der Methode wurde auf Grund zehn paralleler Bestimmungen berechnet. Der prozentuale relative Fehler ergab sich zu $\pm 0,198\%$. Die Abweichung vom Sollwert betrug $-0,2\%$.

Zusammenfassung

Zwei neue Indikatoren des Typs Arson wurden zu chelatometrischen Bestimmungen angewandt. Mit Hilfe von 2-o-Arsenophenylazo-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure als Indikator lassen sich Thorium(IV)-, Cer(III)-, Lanthan(III)-, Yttrium(III)-, Erbium(III) und Magnesium(II)-Ionen bestimmen.

Unter Verwendung des 1-o-arsenophenylazo-2-naphtol-3,6-disulfonsauren Dinatriums wurde ferner ein chelatometrisches Bestimmungsverfahren zur Bestimmung der Thoriumionen ausgearbeitet.

Die Genauigkeit der Methoden ist ausreichend. Der relative prozentuale Fehler beträgt $\pm 0,1\%$, während sich die Abweichung vom Sollwert je nach den zu bestimmenden Ionen zwischen $\pm 0,2\%$ und $\pm 2\%$ bewegt.

Literatur

1. JOHNSTON, M. B.—BARNARD, A. J.—BROAD, W. C.: Revista de la Universidad Industrial de Santander **2**, 139 (1960).
2. FRITZ, I. S.—OLIVER, R. T.—PIETRZYK, D. I.: Anal. Chem. **30**, 1111 (1958).
3. RÁDY, GY.—ERDEY, L.: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **8**, 371 (1957).
4. BRUNISHOLZ, G.—CAHEN, R.: Helv. Chim. Acta **39**, 324 (1956).
5. FRITZ, S.—LANE, I.—BYSTROFF: Anal. Chem. **29**, 821 (1957).
6. FLASCHEKA, H.: Microchimica Acta **55** (1955).
7. JENIČKOVA, A.—SUK, V.—MALÁT, M.: Collection Czechoslov. Chem. Comm. **21**, 1257 (1956).
8. KÖRBL, I.—PŘIBIL, R.: Chem. Listy **51**, 1061 (1957).
9. ERDEY, L.: A kémiai analízis súly szerinti módszerei. II. S. 487. (Gewichtsanalytische Methoden der analytischen Chemie) Akademischer Verlag, Budapest, 1960.

O. GIMESI	} Budapest, XI., Gellért tér 4, Ungarn
G. RÁDY	
Prof. L. ERDEY	