

# Reaktion von Indium(III)-Ionen mit Florein

<sup>a</sup>E. RUŽIČKA, <sup>b</sup>A. LUKŠ, <sup>c</sup>J. LASOVSKÝ und <sup>a</sup>A. DOHNAL

<sup>a</sup>*Lehrstuhl für Analytische und Organische Chemie der Palacký-Universität,  
771 46 Olomouc*

<sup>b</sup>*Laboratorium für Berechnungstechnik der Palacký-Universität,  
771 46 Olomouc*

<sup>c</sup>*Lehrstuhl für Anorganische und Physikalische Chemie der Palacký-Universität,  
771 46 Olomouc*

Eingegangen am 13. November 1973

Es wird die Reaktion von In(III)-Ionen mit Florein studiert. Im schwach sauren Medium eines Urotropinpuffers entsteht ein roter Komplex von der Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$ , dessen Stabilität die Verwendung des Floreins als Metallindikator ermöglicht. Auf die vorgeschlagene Art und Weise können 0,5–25,0 mg In bestimmt werden, und die relative Breite des Verlässlichkeitsintervalles hat für 9,35 mg In den Wert 1,4%.

Reaction of In(III) ions with floreine is studied. A red complex with the ratio of components  $M : L = 1 : 1$  is formed in slightly acid medium of urotropine buffer, its stability being suitable for use of floreine as a metallochromic indicator. The proposed method can be used for establishing 0.5–25.0 mg In; the relative range of the confidence interval for 9.35 mg In is 1.4%.

In unseren früheren Mitteilungen widmeten wir unsere Aufmerksamkeit den Reaktionen des Floreins ( $H_3L$ ) mit den Ionen Hg(II),  $Hg_2(II)$ , Ag(I), Pb(II), Cu(II), Bi(III),  $UO_2(II)$ , Th(IV) und den Seltenerdmetallen [1–9]. Aufgrund dieser Reaktionen empfehlen wir Florein für den Nachweis und die amperometrische Bestimmung des Quecksilbers [2] und für die direkte photometrische Bestimmung des Urans [7]. Als Metallindikator wurde Florein für die Bestimmung des Wismuts [4], Bleis [5], Thoriums [9] und der Seltenerdmetalle [8] empfohlen.

Die rote Farbe des Komplexes des In(III)-Ions mit Florein kann in äquimolaren Lösungen schon vom pH 3 an beobachtet werden. Die Farbe kann durch einen Überschuß an In(III)-Ionen vertieft werden. Beim Übergang zu höheren pH-Werten vertieft sich die Farbe des Komplexes, und die Absorption des Komplexes verschiebt sich in den Bereich größerer Wellenlängen.

## Experimenteller Teil

### *Chemikalien und Geräte*

Die Stammlösungen der In(III)-Ionen wurden durch Auflösen von festem  $2In(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in 0,5 M- $HClO_4$  hergestellt. Der Gehalt an Indium wurde chelatometrisch mit Nxylenorange [10] als Indikator bestimmt. Die Lösung des Floreins wurde in einer

Konzentration von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M durch Auflösen der entsprechenden Menge der festen Substanz in 96% Äthanol hergestellt. Die Synthese und Reinheitskontrolle des Reagenses wurden bereits veröffentlicht [11]. Die 0,05 M Lösung des Chelaton 3 wurde wie üblich hergestellt und ihr Gehalt an Chelaton 3 durch Titration einer Standardlösung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit Eriochromschwarz T als Indikator [12] bestimmt.

Die Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten des Komplexes wurde in ungepufferten Lösungen durchgeführt und der pH-Wert durch verschieden konzentrierte Lösungen von Perchlorsäure reguliert. Die Ionenstärke  $I$  wurde mit Hilfe von 1 M- $\text{NaClO}_4$  auf den Wert 0,1 eingestellt. Bei der chelatometrischen Bestimmung des In wurde ein Urotropinpuffer benutzt (Urotropin—HCl bzw.  $\text{HClO}_4$ ). Alle benutzten Chemikalien wiesen den Reinheitsgrad p. a. auf.

Zu den Spektralmessungen wurden der Registrierspektrophotometer Specord UV-VIS (Zeiss, Jena) und der Spektrophotometer VSU-1 (Zeiss, Jena) benutzt. Für die pH-Messungen wurde der pH-Meter der Fa. Beckman Modell G benutzt. Die Errechnung der scheinbaren Stabilitätskonstanten wurde auf dem Digitalrechner Minsk 22 durchgeführt.

### Arbeitsverfahren

Die im Titrierkolben befindliche Probelösung enthält 0,5–25 mg Indium. Sie wird mit Wasser auf ein Volumen von 50 ml gebracht und es werden 50 ml Urotropinpuffer (pH 4) zugegeben. Nach Zugabe von 2 ml einer  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M Florein-Lösung in Äthanol wird mit Chelaton 3 bis zum Farbumschlag titriert. Die Äquivalenz wird durch den Farbübergang der Lösung von rot nach gelb indiziert.

### Auswertung der experimentellen Daten

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde mittels der Methode der Molverhältnisse [13], des Tangentenverhältnisses [14] und mit Hilfe von Jobs Methode der kontinuierlichen Variationen [15] festgestellt.

Die annähernden Werte der scheinbaren Stabilitätskonstanten wurden aus der Differenz in  $X_{\text{max}}$  zwischen der quantitativen Job-Kurve und der tatsächlichen Reaktion errechnet [16]. Die annähernden Werte der Konstanten und der molaren Absorptionskoeffizienten wurden dann für die Gewinnung der genauen Werte benutzt. Die genauen Werte wurden durch numerische Analyse der Konzentrationskurve ( $I$ ) gewonnen. In Übereinstimmung mit der Realität wurde allein das Entstehen des Komplexes der Zusammensetzung  $M:L = 1:1$  (InL) vorausgesetzt. Die gleichzeitige Absorption des Komplexes und des Reagenses wurde in Betracht gezogen (2).

$$A = f(c_{\text{In}}) (c_L, \text{pH} = \text{konst}), \quad (1)$$

$$A = \varepsilon_L[\text{H}_3\text{L}] + \varepsilon[\text{InL}]. \quad (2)$$

Sind mindestens drei verschiedene Punkte der Konzentrationskurve ( $I$ ) bekannt, lassen sich aus diesem System die scheinbare Stabilitätskonstante  $\beta'_1$  und die Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_L, \varepsilon$  bestimmen. Durch die experimentellen Punkte wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die theoretische Absorptionskurve konstruiert. Die Berechnungen wurden auf dem Digitalrechner Minsk 22 aufgrund des Programms im Autokode MAT ausgeführt. Zur Bestimmung des Minimums der Summe der Quadrate wurde nicht die Differenzialrechnung benutzt. Dies wurde dadurch ermöglicht, daß die Absorbanz  $A$  entsprechend der Beziehung (2) eine lineare Funktion der unabhängig Veränderlichen  $\varepsilon_L, \varepsilon$  ist. Die Summe der Quadrate läßt sich dann als Funktion einer

einzigem unabhängig Veränderlichen  $\beta'_1$  ausdrücken. Die Bestimmung von  $\beta'_1$  wurde mittels der Methode des goldenen Schnittes [17] durchgeführt. Die Genauigkeit dieser Methode war im Vergleich mit den Möglichkeiten des Punktgerätes ausreichend. Das Programm errechnete in der ursprünglichen Fassung nicht die Abschätzungen der kovarianten Matrixe der zufälligen Veränderlichen  $\beta'_1$ ,  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon$ .

### Ergebnisse und Diskussion

Auf Abb. 1 sind die Absorptionskurven von Lösungen mit konstanter Floreinkonzentration und veränderlicher Konzentration der In(III)-Ionen veranschaulicht. Sämtliche Kurven durchlaufen einen isosbestischen Punkt ( $\lambda_{iso}$  504 nm), der die Anwesenheit eines einzigen Gleichgewichtes in Lösung beweist. Die Zusammensetzung des Komplexes wurde anhand des Verhältnisses der Tangenten ( $c_{In}$   $2 \cdot 10^{-4}$  M,  $c_L$   $1,25 \cdot 10^{-4}$  M, pH 3,56), der Molverhältnisse ( $c_L$   $4,08 \cdot 10^{-5}$  M, pH 4,41) und nach Jobs Methode der kontinuierlichen Variationen ( $c_0$   $4,08 \cdot 10^{-5}$ , pH 3,15) festgestellt. In allen Fällen wurde die Anwesenheit eines Komplexes der Zusammensetzung 1 : 1 bestätigt. Der annähernde Wert der scheinbaren Stabilitätskonstante  $\beta'_1$  (ML), der aus der Differenz in  $X_{max}$  zwischen der quantitativen Kurve und der tatsächlichen Reaktion errechnet wurde, betrug  $\log \beta'_1$  4,5 (pH 3). Durch numerische Analyse der Konzentrationskurven für sechs Wellenlängen im Bereich von 440–560 nm wurde der genaue Wert der scheinbaren Stabilitätskonstante ( $\log \beta'_1$  4,09, pH 3,25) gewonnen. Bei diesem pH-Wert äußert sich das Entstehen des Komplexes durch eine neue Absorptionsbande bei 530 nm. Die größte Differenz in den Werten der Absorptionskoeffizienten kann bei 550 nm verzeichnet werden ( $\epsilon$   $1,2 \cdot 10^4$ ,  $\epsilon_L$   $0,375 \cdot 10^4$ ).

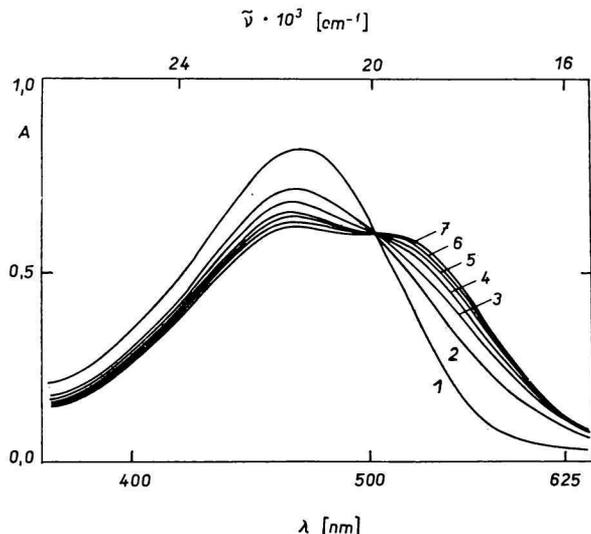


Abb. 1. Absorptionskurven von Floreine- und In(III)-Lösungen.

$c_L$   $4,08 \cdot 10^{-5}$  M; pH 3,25;  $I$  0,1; 20 Vol% Äthanol.

$c_{In}$  M: 1. 0; 2.  $1,19 \cdot 10^{-4}$ ; 3.  $2,36 \cdot 10^{-4}$ ; 4.  $3,54 \cdot 10^{-4}$ ; 5.  $4,71 \cdot 10^{-4}$ ; 6.  $5,84 \cdot 10^{-4}$ ; 7.  $7,07 \cdot 10^{-4}$ .

Im schwach sauren Bereich (pH 3,8–4,0) ermöglicht die Stabilität des Komplexes die Anwendung des Floreins als Metallindikator für die Bestimmung des Indiums. Der Farbwechsel erfolgt von rot nach gelb, der Übergang ist genügend scharf und in der Nähe der Äquivalenz farblich eindeutig. Für sechs parallele Bestimmungen (9,35 mg In) war die relative Breite des Verlässlichkeitsintervalles 1,43%. Die Bestimmungen sind nicht mit einem konstanten Fehler behaftet (der Wert  $t$  des Student-Testes erreicht nicht die erlaubte Grenze  $t = 1,08$ ;  $t_{\max} = 2,57$ ). Die Bestimmung kann auch bei Anwesenheit einer gleichen Menge der Ionen Mg(II), Co(II), Sr(II), Ba(II) und Ag(I) verlässlich durchgeführt werden.

### Literatur

1. Ružička, E. und Lasovský, J., *Acta Univ. Palackiana Olomouensis* **30**, 395 (1969).
2. Ružička, E. und Lasovský, J., *Mikrochim. Acta* (Wien) **1969**, 290.
3. Lasovský, J., Ružička, E. und Smysl, B., *Mikrochim. Acta* (Wien) **1970**, 71.
4. Lasovský, J. und Ružička, E., *Mikrochim. Acta* (Wien) **1971**, 57.
5. Lasovský, J. und Ružička, E., *Mikrochim. Acta* (Wien) **1972**, 467.
6. Lasovský, J. und Ružička, E., *Acta Univ. Palackiana Olomouensis*, im Druck.
7. Lasovský, J. und Ružička, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 1659 (1973).
8. Lasovský, J., Rypka, M. und Ružička, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 2238 (1973).
9. Lasovský, J., Ružička, E. und Dohnal, A., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 3399 (1973).
10. Kopanica, M. und Přibil, R., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 2230 (1960).
11. Juřina, J., Ružička, E. und Soběhartová, L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 143 (1971).
12. Přibil, R., *Komplexony v chemické analýze*. (Die Komplexonen in der chemischen Analyse.) Československá akademie věd. (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften.) Prag 1957.
13. Yoe, J. H. und Jones, A. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 111 (1944).
14. Harwey, A. E. und Manning, D. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4488 (1950).
15. Job, P., *Ann. Chim.* (Paris) **9**, 113 (1928).
16. Sommer, L. und Jin Tsin-Jao, *Chem. Listy* **55**, 574 (1961).
17. Wilde, Douglas und James, *Metody poiska ekstremuma*. (Untersuchungsmethoden von Maxima.) Nauka, Moskau, 1967.

Übersetzt von A. Muchová