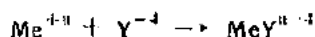


## Die komplexometrische Titration der Erdalkalien und einiger anderer Metalle mit Eriochromschwarz T<sup>1</sup>

Von W. BIEDERMANN und G. SCHWARZENBACH

Chemisches Institut der Universität Zürich

Bei den komplexometrischen Methoden findet während der Titration ein Komplexbildungsvorgang zwischen dem Kation des zu bestimmenden Metalls  $Me^{n+}$  und dem Anion einer Aminopolycarbonsäure, z. B. Äthylendiamintetraessigsäure  $H_4Y$ , statt:



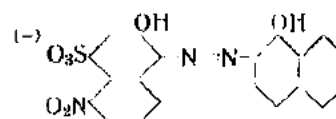
Wie wir gezeigt haben, kann man die Verhältnisse derart wählen, daß am Äquivalenzpunkt einer solchen Titration ein  $pH$ -Sprung auftritt, der von einem Farbenindikator oder einer auf Wasserstoffionen ansprechenden Elektrode angezeigt wird. Derartige Titrationsmethoden sind für Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), Mg, Mn, Ni, Pb, Zn und die seltenen Erdmetalle ausgearbeitet worden<sup>2</sup>.

Anstatt für die Erkennung des Endpunktes einen  $pH$ -Effekt auszuwerten, kann man auch solche Indikatoren anwenden, welche auf das zu titrierende Kation direkt ansprechen. Man hat dabei den Vorteil, daß die Metallsalzlösung vor der Titration nicht neutralisiert werden muß, sondern einfach auf einen günstigen  $pH$ -Wert abgepuffert werden kann. Man wird auch unabhängig vom Gehalt der Lösungen an  $CO_2$  oder andern schwachen Säuren und Basen. Die Bestimmung wird damit einfacher und gewinnt wegen des Wegfallens verschiedener Fehlerquellen an Genauigkeit und Sicherheit.

So haben wir gezeigt, wie sich Ca — etwa bei der Bestimmung der Calciumhärte von Wässern — mit Murexid als Indikator titrieren läßt<sup>3</sup>. Das Pupuration spricht auch auf andere Metalle an. Man kann z. B.  $Cu^{+2}$  ausgezeichnet mit Murexid titrieren, und Beck<sup>4</sup> hat es für die Bestimmung von Scandium empfohlen. Im Rhodation, dem Sulfosalicylat und dem Thioglykolat besitzen wir gute Indikatoren für die komplexometrische Bestimmung von Co und Fe(III)<sup>5</sup>. Es fehlte uns aber bisher ein Indikator für Magnesium. Sämtliche Farbreaktionen, welche bisher für den analytischen Nachweis des Mg beschrieben worden sind, liefern eine gefärbte Fällung, so daß der Farbeffekt nicht in homogener Lösung eintritt und für unsere Zwecke nicht verwendbar ist.

Wie schon vor längerer Zeit C. BRENNER<sup>6</sup> zeigte,

tritt bei gewissen Dioxyazofarbstoffen ein Farbwechsel auf, wenn man Erdalkalisalze zusetzt. Diese Farbeffekte haben wir nun mit den Farbstoffen 239, 240, 241 und 242 der Farbstofftabellen von SCHULTZ-LEHMANN Aufl. 7 studiert<sup>7</sup> und gefunden, daß sie sich ausgezeichnet für unsere Zwecke eignen. Die Bildungskonstante für den farbigen Magnesiumkomplex erwies sich bei F 241 — Eriochromschwarz T von Geigy am günstigsten.

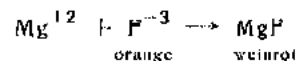


Eriochromschwarz T

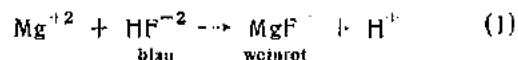
Für die Beschreibung der Erscheinung müssen wir F 241 zunächst als  $pH$ -Indikator mit zwei Farbumschlägen betrachten. Gemäß den dabei beteiligten beiden Protonen schreiben wir für die Farbstoffmolekel die Formel  $H_2F$  und bekommen dann, wenn mehrwertige Metallsalze abwesend sind, die folgenden Farbstufen:



Von diesen drei Partikelsorten lagert sich nur  $F^{-3}$  an Erdalkalikationen an, wobei weinrote Komplexe entstehen:



Die Gleichgewichtskonstante ( $K^k = 10^{17}$ ) dieser Reaktion ist derart groß, daß man aber im  $pH$ -Gebiet 8—10 direkt vom blauen Ion  $HF^{-2}$  zum weinroten Komplex gelangen kann, wenn Mg zugegeben wird:



In diesem  $pH$ -Bereich ist der Farbumschlag, den man bei Zugabe von Mg und andern mehrwertigen Metallen erhält, besonders brillant.

Für die Auswertung dieses Farbeffektes für komplexometrische Titrations arbeitet man am besten in einem Ammoniak-Ammonsalz-Puffer vom  $pH$ -Wert 10, denn bei höheren  $pH$ -Werten könnte Mg-hydroxyd ausfallen und bei tieferen  $pH$ -Werten wird das Metall vom Farbstoff weniger intensiv gebunden, was leicht aus dem Massenwirkungsausdruck

<sup>7</sup> Vgl. Artikel: Komplexe X, Mitteil. Helv. Chim. Acta 1948.

<sup>1</sup> Zugleich Artikel: Komplexe XI.

<sup>2</sup> Vgl. Artikel: Komplexe VII, VIII und IX. Märzheft Helv. Chim. Acta 1948.

<sup>3</sup> SCHWARZENBACH, BIEDERMANN und BANGERTER, Helv. Chim. Acta 29, 812 (1946).

<sup>4</sup> G. BECK, Anal. Chim. Acta 1, 69 (1947).

<sup>5</sup> W. BIEDERMANN, Diss. Zürich 1947.

<sup>6</sup> C. BRENNER, Helv. Chim. Acta, 3, 90 (1920).

für die Reaktion (I) zu ersichen ist. Stets dient Äthylendiamintetraacetat als Maßlösung. Die Metalle Mg, Ca, Sr, Zn und Cd können direkt bis zum Farbwechsel Rot-Blau titriert werden. Bei Pb, Mn und Hg kann man die Lösungen nicht auf pH = 10 bringen, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Hier gelingt es jedoch, eine indirekte Titration anzuführen, bei welcher vorerst ein Überschuß an Äthylendiamintetraacetat zugegeben wird, den man nachher mit einer eingestellten Lösung von Mg oder Zn zurückmilcht. Co, Cu, Ni, Fe(III), La und Ce lassen sich (auch indirekt) nicht mit F 241 als Indikator titrieren, weil der Farbstoffkomplex zu stabil ist, oder weil sich das Komplexeleichgewicht nicht rasch genug einstellt. Ebenso wenig gelingt es, Fe(II) und Al zu titrieren, weil der Azofarbstoff durch FeY<sup>-2</sup> reduziert wird und der Komplex AlY(OH)<sub>2</sub><sup>-3</sup> vom Mg<sup>+2</sup> bei der Rücktitration zerlegt wird.

**Benötigte Lösungen**

- 0.1 m-Komplexon als Maßlösung: 37.21 g des Salzes Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · 2H<sub>2</sub>O (= Komplexon III von Siegfried, Zolingen) werden zu einem Liter gelöst.
- 0.1 m-Magnesiumlösung: Man kann das Chlorid oder das Nitrat verwenden und die Lösung auf Komplexon einstellen. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das Mg gravimetrisch nach WINKLER ermittelt.
- Puffer vom pH = 10: n-NH<sub>4</sub>Cl und n-NH<sub>3</sub> wurden im Verhältnis von 1 : 5 gemischt. Es ist empfehlenswert, die Ammoniaklösung durch Einleiten des gasförmigen Ammoniaks aus einer Bombe in redestilliertes Wasser selbst herzustellen.
- Indikatorlösung: Man kann direkt Eriochromschwarz T supra von Geigy verwenden. 0.2 g davon werden in einer kleinen Menge des Puffers gelöst und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Es ist vorteilhaft, die Indikatorlösung oft frisch herzustellen, da sie nicht lange haltbar ist. Während der Titrationen soll die Farbstoffkonzentration etwa 30-70 mg pro Liter Titrationsflüssigkeit betragen.
- Wasser: Das übliche destillierte Wasser enthält oft Spuren von Cu, die bei den Titrationen mit F 241 störend wirken. Es ist deshalb empfehlenswert, redestilliertes Wasser zu verwenden. Bei der Bestimmung der Erdalkalien kann das Cu durch einen kleinen Zusatz von Cyanid getarnt und unschädlich gemacht werden.

**1. Titration des Magnesiums**

Zu der zu titrierenden Lösung wird so viel Pufferlösung gegeben, daß der NH<sub>3</sub>-Gehalt etwa das Zwanzigfache des Mg-Gehaltes beträgt. Nach Zugabe des Indikators wird direkt mit der Komplexonlösung titriert. Am Endpunkt erscheint ein Farbwechsel von Weinrot nach Blau, wobei die Mischfarbe Violett ganz genau beim Äquivalenzpunkt durchlaufen wird. Die Extinktionskurve I der Abb. 1 illustriert die Schärfe des Umschlages. Merkwürdigerweise ist der Umschlag bei kleinen Magnesiumkonzentrationen besser als bei großen und selbst bei Verdünnungen von 10<sup>-4</sup> Mol Mg/L noch vollkommen scharf.

**2. Titration von Zink und Cadmium**

Man verfährt genau, wie es bei Magnesium angegeben ist. Der Umschlag ist hier besonders schlagartig, wie aus der Kurve II der Abb. 1 hervorgeht. Für Cadmium würde sich eine ganz ähnliche Kurve ergeben.

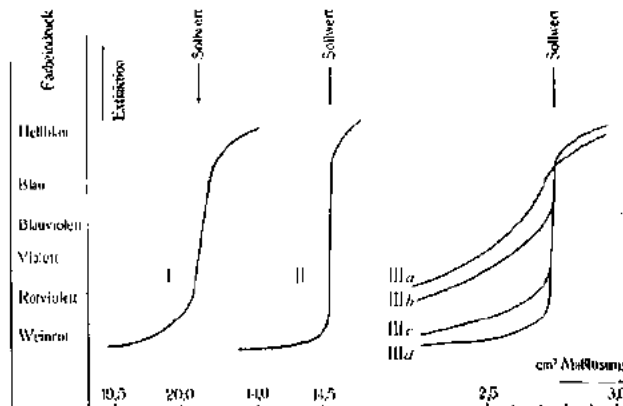


Abb. 1

Untersuchung des Farbumschlages mit F 241 am Leito-Photometer und Filter S 61 (Maximum der Durchlässigkeit bei 6100 Å). Die Extinktion ist in einer willkürlichen Einheit aufgetragen. Kurve I: Titration von 20 cm<sup>3</sup> ca. 0.1 m-Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kurve II: Titration von 15 cm<sup>3</sup> ca. 0.1 m-ZnSO<sub>4</sub>. Kurven III: Titration von Ca bei einer Konzentration von 2 · 10<sup>-3</sup> (entsprechend 20 französischen Härtegraden). III a: ohne Mg-Zusatz. III b, III c und III d nach Zusatz von Mg in Mengen von 1, 3 und 5 Mol % des anwesenden Calciums

**3. Titration des Calciums**

Ca bildet mit dem Farbstoff 241 ebenfalls einen Komplex, dessen Bildungskonstante jedoch nur 2 · 10<sup>15</sup> beträgt<sup>7</sup>. Das ist für einen scharfen Farbwechsel bei der komplexometrischen Titration zu wenig, wie aus der Extinktionskurve III a hervorgeht. Diese Kurve wurde bei einer Lösung erhalten, deren Ca-Gehalt etwa 20 französischen Härtegraden entspricht. Der Umschlag ist schleppend und kommt deutlich zu früh. Man kann nun aber die Ca-Bestimmung sehr scharf machen, wenn man der Lösung noch etwas Magnesium zusetzt. Äthylendiamintetraacetat bindet nämlich Ca stärker als Mg<sup>2+</sup>, so daß die Maßlösung zuerst das Ca frißt, und das nachträgliche Verschwinden des Mg ist dann wieder vom bereits beschriebenen scharfen Farbumschlag begleitet. Die Extinktionskurven III b, III c und III d zeigen die Wirkung eines Zusatzes von 1, 3 und 5 % Mg. Daraus geht hervor, daß es vollkommen genügt, wenn das Verhältnis von Ca zu Mg 20:1 beträgt. Auf diese Weise gelingt die Titration von Ca mit solcher Schärfe, daß man z. B. die Gesamthärte des Wassers mit einer Genauigkeit von 0.2 französischen

<sup>7</sup> SCHWARZENBACH und ACKERMANN, Helv. Chim. Acta 30, 1798 (1947).

Graden ermitteln kann, was mit keiner der bisher beschriebenen Methoden möglich ist.

Bei der Titration von Calcium hat man also nicht nur den Puffer, sondern zudem noch etwas Magnesium zuzusetzen. Am einfachsten ist es, den reinen, kristallisierten Magnesiumkomplex, nämlich das Salz  $\{Na_2[MgY]\}$  zuzufügen<sup>9</sup>. Dann kann man aus der gebrauchten Menge Komplexon direkt den Ca-Gehalt berechnen. Steht das Komplexsalz nicht zur Verfügung, so setzt man eine kleine Menge eingestellter Magnesiumlösung zu und hat diese Menge nachher vom verbrauchten Komplexon abzuziehen.

Für die Bestimmung der Gesamthärte werden 200 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden Wassers mit 10 cm<sup>3</sup> Puffer versetzt und 10–15 cm<sup>3</sup> Indikator zugefügt. Gewöhnlich enthalten natürliche Wässer genügend Mg, daß man nun direkt titrieren kann. Sollte das nicht der Fall sein, so werden noch 0,2 cm<sup>3</sup> der 0,1 m-Mg-Lösung hinzugegeben und diese Menge nach der Titration vom verbrauchten Komplexon in Abzug gebracht.

Während der Ausarbeitung dieser Titrations haben wir noch eine interessante Erscheinung beobachtet. Es zeigte sich nämlich, daß manchmal nach Erreichen des Endpunktes der Umschlag langsam wieder zurückkam, indem die blaue Farbe wieder in Violett überging. Man konnte dann immer wieder erneut Maßlösung zufügen, so daß die Titration nie zum Stillstand kam. Wir fanden, daß bei dieser Erscheinung das Ca aus der Glaswand in die Lösung gelangt. In einem Quarzgefäß war der Effekt nämlich überhaupt nicht zu beobachten und in Kolben aus Jena-Glas oder Pyrexglas ist er derart schwach, daß die Härtebestimmung dadurch nicht gestört wird.

#### 4. Titration des Strontiums

Es ist naheliegend, daß F 241 mit Sr einen noch weniger stabilen Komplex bildet als mit Ca, so daß er nicht ohne weiteres bei der komplexometrischen Titration dieses Metalls als Indikator dienen kann. Hingegen gelingt die Titration auch hier, wenn man etwas Mg zufügt, obschon nicht ganz so scharfe Umschläge erhalten werden wie bei der Titration des Calciums. Immerhin kann die Bestimmung auch recht geringer Strontiummengen mit einer Genauigkeit von 1–3% ausgeführt werden.

Es ist verwunderlich, daß Mg auch hier einen derartigen Effekt ausübt. Die azidimetrisch-potentiometrischen Messungen haben gezeigt, daß Mg und Sr fast identische Bildungskonstanten der Äthylendiamintetraacetatkomplexe haben. Man würde deshalb erwarten, daß Mg und Sr von der Maßlösung gleichzeitig gebunden werden, was einen sehr schleppenden Umschlag des Indikators F 241 zur Folge

hätte. Diese Unstimmigkeit zwischen Vorhersage und Theorie beruht wahrscheinlich darauf, daß Mg schon merklich zur Bildung von Komplexen mit NH<sub>3</sub> neigt<sup>10</sup>, während Sr dieses nicht tut. Aus diesem Grunde gewinnt nun das Sr gegenüber dem Mg in bezug auf den Komplexbildner der Maßlösung einen Vorteil, sobald wir die Flüssigkeit ammoniakalisch machen, und nun tritt genau derselbe Effekt ein, den wir oben beim Ca beschrieben haben.

Hingegen ist Ba auch nach Zusatz von Mg nicht mit F 241 titrierbar, weil hier auch in der ammoniakalischen Lösung das Mg dem Ba vorgezogen wird vom Ion Y<sup>-4</sup>.

#### 5. Die Bestimmung von Blei, Mangan und Quecksilber

Da bei diesen drei Metallen bei Zugabe des Ammoniakpuffers eine Fällung entsteht, kann man sie nur durch Rücktitration bestimmen. Die Metallsalzlösung wird vorerst mit einem kleinen Überschuß an Komplexonlösung versetzt, dann erst gibt man den Puffer hinzu und titriert nun mit eingestellter Magnesiumlösung zurück. Man erhält dann bei Verwendung des F 241 den beschriebenen Farbwechsel in umgekehrter Richtung: Blau → Weinrot. Noch etwas schärfer wird der Umschlag, wenn man die Rücktitration mit einer Zinklösung vornimmt. Eine Reihe von Probetitrations hat gezeigt, daß man mit dieser Methode sehr gute Resultate erhalten kann.

Es ist oft vorteilhaft, vorgängig der erwähnten Titration diese Metalle komplexometrisch mit  $\{NaOH\}$  als Maßlösung zu bestimmen<sup>11</sup>. Man vermeidet dann mit Sicherheit einen zu großen Komplexonüberschuß. Die Metallsalzlösung wird zuerst von überschüssig anwesender Säure befreit, dann gibt man abwechselnd Komplexon und  $\{NaOH\}$  bis zum Methylrotumschlag hinzu, macht nun ammoniakalisch, versetzt mit F 241 und titriert mit eingestellter Zinklösung zurück. Die Anwesenheit von Methylrot macht den Farbumschlag des F 241 eher besser sichtbar. Als Zwischenfarbe erhält man ein Grau, welches zwischen Hellgrün und Rot liegt.

#### 6. Bestimmung verschiedener Metalle nebeneinander

Die Verwendung von direkt auf die Metallionen ansprechenden Indikatoren ermöglicht den Zusatz von Substanzen, die eine Tarnung des einen oder andern der anwesenden Metalle bezwecken sollen. Einige Tastversuche in dieser Richtung haben gezeigt, daß man Hg durch einen Zusatz von  $\{KJ\}$  tarnen kann, so daß es möglich wird, die Erdalkalien, Zn, Cd oder Mn neben Hg zu bestimmen. Weiter gelingt

<sup>10</sup> J. BJERRUM, Metall Ammine Formation in Aquous Solution, Kopenhagen 1941.

<sup>11</sup> Vgl. Methode A, im Artikel: Komplexe IX, Märzheft Helv. Chim. Acta 1948.

<sup>9</sup> Herstellung s. bei PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1 (1942); 76, 847 (1943).

es, die Kationen Zn, Cd, Cu und Hg mit Cyanid zu verdecken, so daß man trotz ihrer Anwesenheit die Erdalkalien titrieren kann.

#### **Zusammenfassung**

Es werden Titrationsmethoden für die Bestimmung von Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Pb, Mn und Hg be-

schrieben, bei welchen Eriochromschwarz T als Indikator dient. Diese Methoden sind einfach und sehr genau. Die Gesamthärte von Wässern läßt sich in wenigen Minuten auf 0,2 Grade genau ermitteln.

Wir möchten der Eidgenössischen Volkswirtschaftsstiftung und der Chemischen Fabrik Uetikon am See für die Unterstützung dieser Arbeit danken.