

Resazurin als Indikator für die stannometrischen Titrationsen im alkalischen Milieu

E. RUŽIČKA

*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Palacký-Universität, Olomouc*

Eingegangen am 23. Januar 1970

Bei der Stannometrie im alkalischen Milieu bei pH 9–12 wurde für die Bestimmung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Hg^{2+} , Hg^+ , $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ und OsO_4 mit einer Lösung von SnCl_2 in Glycerin–Äthanol als geeigneter Indikator eine 0,5%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Resazurins (7-Hydroxy-3H-phenoxazon-3-on-10-oxid) benutzt. Den Äquivalenzpunkt bei den diesem Studium unterworfenen Reaktionen kann man gleichfalls potentiometrisch ermitteln.

0.5% aqueous solution of resazurin Na salt was found to be a convenient indicator for the stannometric determination of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Hg^{2+} , Hg^+ , $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ and OsO_4 with SnCl_2 in glycerol–ethanol at pH 9–12. The point of equivalence of the reactions under study is also detectable potentiometrically.

Zinn(II)-chlorid weist im alkalischen Milieu ein negativeres Redoxpotential auf als im sauren [3]. Es besteht also eine augenfällige Möglichkeit für dessen Nutzbarmachung bei der Redoxtitration im alkalischen Milieu. Eine Unzulänglichkeit ist allerdings dessen leichte Oxydierbarkeit durch den Luftsauerstoff und die geringe Stabilität der Stannat(II)-ionen. Folglich fanden Versuche zwecks breiterer Geltendmachung dieses Reagens [1, 2] in der analytischen Praxis keinen Widerhall.

Neue Möglichkeiten der Anwendung von SnCl_2 für die Titration im alkalischen Milieu boten die Arbeiten von *Rincón Sanchez* [3] und *Arribas* [4], die sowohl ein Milieu von Na_2CO_3 -Lösungen als auch eine Titrationslösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Glycerin–Äthanol benutzten. Infolge der großen Stabilität der SnCl_2 -Lösungen in Glycerin gegen Luftsauerstoff und wegen der Möglichkeiten einer Reduktion zahlreicher Ionen im alkalischen Milieu studierten *Arribas* u. Mitarb. [5, 6] die Verwendung auch weiterer Gemische von Polyalkoholen als geeignete Lösungsmittel und stellten dabei fest, daß das geeignetste Lösungsmittel für Zinn(II)-chlorid ein Gemisch von Glycerin–Äthylenglykol darstellt. Eine in dieser Weise hergestellte Lösung verändert ihren Titer auch nach einer Zeitspanne von zwei Monaten nicht [4]. Diese Autoren unterwarfen die Reaktionen dieser Stammlösung des Zinn(II)-chlorids einem potentiometrischen Studium und schlugen ebenso Indikatoren für die Möglichkeiten einer visuellen Indikation des Äquivalenzpunktes im alkalischen Milieu vor. Als Indikator für die Titration von Eisen(III)-cyaniden wurde eine Lösung von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ [7] empfohlen und für die Titration von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ionen eine Lösung von Dimethylglyoxim mit Fe^{2+} -ionen. Bei weiteren in dieses Studium einbezogenen Reaktionen, wie solche mit Hg^{2+} -ionen und Chloramin T [5, 6], bediente man sich nur der potentiometrischen Indikation des Äquivalenzpunktes.

In der vorliegenden Arbeit wird in die Möglichkeit der Nutzbarmachung des Oxazinfarbstoffs Resazurin als Indikator für eine breitere Anwendung bei stannometrischen Titrations im alkalischen Milieu Einblick gegeben. Das Verhalten des Resazurins gegenüber Reduktionsreagenzien wurde an unserer Arbeitsstätte bereits früher geprüft, u. zw. im sauren Milieu [8], sowie auch dessen Nutzbarmachung als stannometrischer Indikator in diesem Milieu [9], ebenso auch dessen Möglichkeiten der Bestimmung im alkalischen Milieu [10], wobei gezeigt wurde, daß die erste Stufe der Reduktion des Resazurins das Resorufin ist. Der genannte Indikator wurde mit Erfolg für die Indikation des Äquivalenzpunktes im alkalischen Milieu bei der Bestimmung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Hg^{2+} , Hg^+ , $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ und OsO_4 angewendet.

Experimenteller Teil

Die Ergebnisse der Bestimmungen werden in Tabelle 1 angeführt.

Reagenzien und Geräte

0,1 N-SnCl₂ wurde hergestellt durch Auflösen von 11,2825 g SnCl₂ · 2H₂O, 750 ml Glycerin, und nach dem Auflösen wurde die Lösung mit absolutem Äthanol auf 1000 ml aufgefüllt. Der Titer der Lösung wurde auf Eisen(III)-cyanid im Milieu von Na₂CO₃ potentiometrisch ermittelt [7].

0,1 N-HgNO₃ wurde hergestellt durch Auflösen von 7,0123 g HgNO₃ · H₂O in 250 ml destilliertem Wasser unter Hinzufügung von 1 ml konz. HNO₃.

Weiter wurden verwendet: wäßrige Lösungen von 0,1 N-K₃[Fe(CN)₆], 0,1 N-K₂Cr₂O₇, 0,1 M-HgCl₂, 0,01 N-H₂(PtCl₆), 0,01 M-OsO₄, 0,1 M-EDTA, eine gesättigte Na₂CO₃-Lösung, eine 12,5%ige Ammoniaklösung, 0,1 N-NH₄SCN und 0,1 N-KI. Sämtliche in dieser Arbeit angewandten Chemikalien lagen in der Reinheit „p. a.“ vor.

Der Indikator wurde in 0,5%iger Konzentration zubereitet, u. zw. durch Auflösen von 0,5 g des Natriumsalzes des Resazurins (Erzeugnis des Nationalunternehmens Lachema) in 100 ml destilliertem Wasser.

Die potentiometrische Untersuchung der Reaktionen wurde auf dem Potentiometer Titri-pH-Meter „Radelkis“ Typ OP-201/1 durchgeführt, u. zw. unter Verwendung von blanken Platinelektroden als Indikations- und Kalomelektroden als Bezugselektroden. Zur Durchführung der Titrations wurden Mikrobüretten, unterteilt in 0,02 ml, und elektromagnetische Rührer verwendet.

Bestimmung des Eisen(III)-cyanids

Die Bestimmung des Eisen(III)-cyanids wurde in der Weise durchgeführt, daß 2 ml der zu untersuchenden Lösung mit 10 ml der gesättigten Natriumcarbonatlösung und mit 1 Tropfen der Indikatorlösung versetzt wurden. Es entstand eine blaue Färbung, die bei der Titration mit 0,1 N-SnCl₂ im Äquivalenzpunkt in eine rotviolette Färbung mit einer ziegelroten Fluoreszenz überging.

1 ml 0,1 N-SnCl₂ entspricht 21,19 mg $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Bestimmung von Dichromaten

Es wurde in der Weise titriert, daß zu 2 ml der zu untersuchenden Lösung 20 ml einer 12,5%igen Ammoniaklösung und 1 Tropfen der Indikatorlösung zugesetzt wurden. Es entstand eine blaue Färbung, die bei der Titration mit 0,1 N-SnCl₂ im Äquivalenzpunkt

Tabelle 1

Ergebnisse der Bestimmung

Berechnet [mg]		Gefunden [mg]	Fehler in %	Indikation
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$			
10,59		10,62	0,28	Resazurin
		10,64	0,47	
21,19		21,28	0,41	
		21,15	0,19	
31,78		31,89	0,35	
		31,91	0,41	
42,38		42,19	0,45	
		42,38	0,00	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$			
3,599		3,599	0,00	Resazurin
		3,597	0,06	
7,198		7,178	0,28	
		7,178	0,28	
17,995		18,021	0,14	
		18,029	0,19	
	Hg^{2+}			
20,059		19,970	0,44	mit Resazurin
		20,100	0,20	
		19,970	0,44	
		20,100	0,20	
	Hg^+			
20,059		20,110	0,25	mit Resazurin
		20,110	0,25	
		20,059	0,00	
		20,070	0,05	
	$(\text{PtCl}_6)^{2-}$			
8,292		8,294	0,02	mit Resazurin
		8,329	0,45	
41,46		41,48	0,05	
		41,60	0,34	
20,73		20,84	0,53	
		20,84	0,53	
41,46		20,73	0,00	potentiometrisch
		41,60	0,34	
	OsO_4			
2,542		2,533	0,35	mit Resazurin
		2,533	0,35	
5,084		5,067	0,33	
		5,115	0,60	
12,710		12,758	0,38	
		12,758	0,38	
		12,710	0,00	potentiometrisch
		12,688	0,17	

in eine violette Färbung mit einer ziegelroten Fluoreszenz übergang. Dieser Farbumschlag ist scharf. Diese Titrationen lassen sich nicht in einer gesättigten Natriumcarbonatlösung durchführen, denn in diesem Falle liegen die Ergebnisse potentiometrisch als auch visuell höher und der Fehler beträgt etwa 10%.

1 ml 0,1 N-SnCl₂ gibt 3,599 mg Cr₂O₇²⁻ an.

Bestimmung von Quecksilber(II)- und Quecksilber(I)-ionen

Für die Titration von Hg²⁺-ionen im alkalischen Milieu wurde gemäß *Arribas* [6] für deren Aufrechterhaltung in der Lösung einesteils EDTA, dann SCN⁻ und I⁻ erprobt. Es wurde in der Weise gearbeitet, daß zur abgemessenen Lösung der Hg²⁺-ionen 10 ml einer 0,1 M Lösung von EDTA und soviel von einer Natriumcarbonatlösung zugesetzt wurde, daß der pH-Wert gleich 9 war. Diese Lösung wurde hierauf bis auf eine Temperatur von 60°C erhitzt und schließlich unter Zugabe von 1 Tropfen der Indikatorlösung titriert. Das reduzierte Quecksilber verhinderte nicht die Farbenveränderung des Indikators, die in einer intensiven Fluoreszenz und in einer Veränderung der ursprünglichen Färbung in eine rotviolette zum Ausdruck kam.

Die Benutzung von SCN⁻- und I⁻-ionen als komplexbildende Reagenzien für die Titration von Hg²⁺-ionen im alkalischen Milieu unter Verwendung von Resazurin als Indikator gewährte höhere Ergebnisse der Bestimmung, u. zw. bei SCN⁻ um 1,5–2%, bei I⁻ um 3–3,5% höhere. Unter den oben angeführten Bedingungen wurde diese Reaktion auch potentiometrisch untersucht, wobei die Titrationskurve zwei Potential-sprünge aufweist. Der erste deutet darauf hin, daß die Hg²⁺-ionen zu Hg⁺-ionen reduziert werden, das Inflexionspotential dieses Sprungs beträgt –2 mV, der Richtungskoeffizient der Tangente 220 mV/ml. Sodann kommt es zu einer weiteren Reduktion zu elementarem Quecksilber bei einem Inflexionspotential von 200 mV und einem Richtungskoeffizienten der Tangente von 1260 mV/ml. Diese Tatsache gab Anregung zur Möglichkeit der Bestimmung von Hg⁺-ionen durch eine direkte Titration gegen den Indikator Resazurin und ebenso auch potentiometrisch.

1 ml 0,1 N-SnCl₂ gibt an 10,029 mg Hg²⁺ und 20,059 mg Hg⁺.

Bestimmung von (PtCl₆)²⁻-ionen

Die Titrationen der (PtCl₆)²⁻-ionen wurden potentiometrisch und visuell unter Heranziehung des Indikators Resazurin durchgeführt. Es wurde in der Weise vorgegangen, daß zu 5 ml einer 0,01 M Lösung H₂(PtCl₆) 10 ml 0,1 M-EDTA zugesetzt wurden. Diese Lösung wurde mittels einer gesättigten Natriumcarbonatlösung auf einen pH 11,5–12 eingestellt und unter intensivem Rühren mit einer Lösung 0,1 N-SnCl₂ titriert. Die potentiometrische Bestimmung wies das Inflexionspotential von 385 mV und der Richtungskoeffizienten der Tangente im Äquivalenzpunkt ist gleich 2820 mV/ml. Unter Verwendung der Indikatorlösung wird so lange titriert, bis die blaue Lösung eine violettrote Färbung mit einer ziegelroten Fluoreszenz annimmt.

1 ml 0,1 N-SnCl₂ entspricht 20,39 mg (PtCl₆)²⁻.

Bestimmung von OsO₄

Die Bestimmung von OsO₄ wurde in der Weise durchgeführt, daß zu 2 ml einer 0,01 M Lösung von OsO₄ 10 ml 0,1 M-EDTA zugegeben wurden. Diese Lösung wurde sodann mittels einer gesättigten Natriumcarbonatlösung auf ein pH 12–14 eingestellt. Nach

Zugabe 1 Tropfens der Indikatorlösung wurde mit der Maßlösung des Zinn(II)-chlorids bis zur Entstehung einer ziegelroten Fluoreszenz und einer violetten Färbung der Lösung titriert. Die potentiometrische Untersuchung der Reduktion des OsO_4 im alkalischen Milieu zeigte, daß diese Reduktion in zwei Stufen verläuft: die erste Stufe weist ein Inflexionspotential von 98 mV und einen Richtungskoeffizienten der Tangente von 815 mV/ml, die zweite Stufe ein Inflexionspotential von 535 mV und einen Richtungskoeffizienten der Tangente im Äquivalenzpunkt von 1340 mV/ml auf.

1 ml 0,1 N- SnCl_2 gibt an 0,6372 mg OsO_4 .

Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung der Verwendung einer Zinn(II)-chloridlösung im Gemisch mit Glycerin—Äthanol für Titrationsen im Natriumcarbonat-Milieu nachgeprüft. Eine Ausnahme bilden nur die Bestimmungen von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen, die gute Ergebnisse lediglich im Milieu von 2 N- NH_3 erbringen. Die Indikation des Äquivalenzpunktes für die untersuchten Reaktionen wurde sowohl potentiometrisch als auch mit Hilfe eines Indikators durchgeführt. Als Universalindikator für die Indikation des Äquivalenzpunktes im alkalischen Milieu wurde eine 0,5%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Resazurins (7-Hydroxy-3H-phenoxazon-3-on-10-oxid) verwendet, das in diesem Milieu eine intensiv blaue Färbung aufweist. Durch Reduktion mittels Sn^{2+} -Ionen wird Resazurin im sauren und ebenso im alkalischen Milieu zunächst zum Resorufin umgewandelt. Die Entstehung des Resorufins kommt im alkalischen Milieu durch eine rote Färbung mit einer intensiv ziegelroten Fluoreszenz zum Ausdruck. Das Auftreten dieser Fluoreszenz ermöglicht eine scharfe Abgrenzung des Äquivalenzpunktes und demnach die Feststellung auch eines geringfügigen Überschusses von Sn^{2+} -Ionen. Resazurin als Indikator wurde zweckmäßig im Milieu von Na_2CO_3 und ebenso NH_3 angewandt, wo sich der pH-Wert im Intervall von 9–12 bewegte, u. zw. für die Bestimmung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Hg^+ , Hg^{2+} , $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ und OsO_4 .

Die Aufrechterhaltung einiger Ionen in der stark basischen Lösung wurde durch einen Zusatz von 0,1 M-EDTA, das in diesem Milieu hinreichend stabile Komplexe ausbildete, ermöglicht. Es ist angebracht, die Titrierlösungen während der gesamten Bestimmung intensiv durchzurühren, am besten mittels eines elektromagnetischen Rührers, damit es zu einem kompletten Durchmischen des spezifisch schwereren Titrierreagens mit der wäßrigen Lösung kommt.

Der Fehler der Bestimmung bei allen dem Studium unterworfenen Ionen, die sowohl visuell als auch potentiometrisch titriert wurden, überschritt nicht den Wert von $\pm 0,6\%$. Diese Bestimmung wurde vor allem durch solche Ionen paralysiert, die im alkalischen Milieu durch Zinn(II)-Ionen reduziert werden (Ag^+ , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Au^{3+} u. a.) [3].

Unser Dank gebührt Frau M. Večerková für die zu dieser Arbeit geleistete technische Hilfe.

Literatur

1. Palmer H. E., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **67**, 317 (1910).
2. Fresno C., del Valdés L., *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* **27**, 595 (1929).
3. Rincón Sanchez R., *Revista de la Facultad de Ciencias Universidad de Oviedo* **5**, 25 (1964).

4. Arribas S., Moro R., *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* **40B**, 489 (1964).
5. Arribas S., Moro R., Alvarez M. L., Garcia C., *Química Analítica* (Madrid) **21**, 85 (1967).
6. Arribas S., Moro R., Alvarez M. L., Garcia C., *Química Analítica* (Madrid) **21**, 115 (1967).
7. Arribas S., Rincón R., Moro R., Alvarez M. L., *Anal. Chim. Acta* **33**, 205 (1965).
8. Ružička E., Adámek J., Andree J., *Monatsh. Chem.* **97**, 1158 (1966).
9. Ružička E., *Z. Anal. Chem.* **228**, 423 (1967).
10. Novotná R., *Dissertation*. Palacký-Universität, Olomouc 1968.

Übersetzt von K. Ullrich