

**Komplexometrische  
Bestimmungsmethoden  
mit Titriplex<sup>®</sup>**

**MERCK**

**Reagenzien**

**MERCK**

**Komplexometrische  
Bestimmungsmethoden  
mit Titriplex<sup>®</sup>**

**W. Merck, Darmstadt**



## Vorwort

Es ist das Verdienst von G. Schwarzenbach, als erster erkannt zu haben, daß mit Hilfe bestimmter Chelatbildner und Indikatoren Metalltitrationen möglich sind. Er entwickelte die Grundlagen für die praktische Durchführung der Titrationen und arbeitete geeignete Methoden aus. Später haben sich um die Fortentwicklung der komplexometrischen Methoden weitere Forscher bemüht, so daß Titrationen mit Chelatbildnern, insbesondere mit dem Dinatriumsalz der Ethylendinitrilotetraessigsäure (Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA), aus dem analytischen Laboratorium nicht mehr wegzudenken sind.

Die Chelatbildner, die sich für komplexometrische Titrationen eignen, sind vornehmlich die Nitrilotriessigsäure, die Ethylendinitrilotetraessigsäure, das am häufigsten verwendete Dinatriumsalz der Ethylendinitrilotetraessigsäure, die Cyclohexylen-(1,2)-dinitrilotetraessigsäure, die Diethylentriaminpentaessigsäure und die Bis-(aminoethyl)-glycoether-tetraessigsäure. Wir fassen diese sechs Substanzen unter dem Namen Titriplex® zusammen. G. Schwarzenbach hat in dem grundlegenden Werk „Die komplexometrische Titration“ (Die chemische Analyse, Band 45, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 1957) die Theorie der neuen Methoden ausführlich beschrieben. Eine weitere ausführliche Beschreibung findet sich in dem Buch von R. Přibil „Komplexe in der chemischen Analyse“ (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961). Die vorliegende Schrift verzichtet deshalb auf eine eingehende Erörterung der theoretischen Grundlagen. Sie beschränkt sich auf das für die Ausführung der Titrationen Notwendige, beschreibt die Titriplex®-Verbindungen und die Metallindikatoren und legt das Hauptgewicht auf die Wiedergabe von Arbeitsvorschriften, die in unserem Analytischen Zentrallaboratorium erprobt worden sind. Sie wendet sich also in erster Linie an den Praktiker. Bei der Fülle des Stoffes kann nur eine Auswahl von Methoden geboten werden. Die Mengenangaben sind meist so gewählt, daß 10 ml Titrationsflüssigkeit (Mikrobürette) ausreichend sind. Am Ende einer jeden Arbeitsvorschrift sind die erforderlichen Reagenzien in der Bezeichnungsweise unserer Preisliste angegeben. Sämtliche Reagenzien sind am Schluß dieser Schrift (S. 99) nochmals zusammengefaßt.

Darmstadt



# Inhalt

|   | Seite |
|---|-------|
| Vorwort . . . . .   | 3     |
| Einleitung . . . . .  | 7     |
| <i>Titrationen mit Titriplex® und Metallindikatoren</i> . . . . . | 10    |
| Direkte Titration . . . . .                                       | 11    |
| Substitutionstitration . . . . .                                  | 11    |
| Rücktitration . . . . .   | 12    |
| Indirekte Titration . . . . .                                     | 12    |
| <i>Maßlösungen</i> . . . . .                                      | 13    |
| <i>Metallindikatoren</i> . . . . .                                | 15    |
| <i>Pufferlösungen</i> . . . . .                                   | 21    |
| <i>Bestimmung von Kationen</i> . . . . .                          | 22    |
| Aluminium . . . . .   | 22    |
| Arsen . . . . .   | 23    |
| Barium . . . . .  | 24    |
| Blei . . . . .  | 25    |
| Cadmium . . . . .   | 27    |
| Calcium . . . . .   | 28    |
| Calcium im Serum . . . . .  | 32    |
| Cer . . . . .   | 34    |
| Eisen . . . . .   | 35    |
| Gallium . . . . .   | 37    |
| Gold . . . . .  | 38    |
| Kobalt . . . . .  | 39    |
| Kupfer . . . . .  | 41    |
| Lanthan . . . . .   | 44    |
| Magnesium . . . . .   | 45    |
| Mangan . . . . .  | 45    |
| Natrium . . . . .   | 46    |
| Nickel . . . . .  | 47    |
| Palladium . . . . .   | 49    |
| Quecksilber . . . . .   | 50    |
| Silber . . . . .  | 51    |
| Strontium . . . . .   | 52    |
| Thallium . . . . .  | 53    |
| Thorium . . . . .   | 53    |
| Wismut . . . . .  | 55    |

|   | Seite |
|---|-------|
| Zink . . . . .  | 57    |
| Zinn . . . . .  | 58    |
| Zirkon . . . . .  | 59    |
| <i>Bestimmung von Anionen</i> . . . . .   | 61    |
| Arsenit und Arsenat . . . . .   | 61    |
| Cyanid . . . . .  | 61    |
| Fluorid . . . . .   | 62    |
| Molybdat . . . . .  | 62    |
| Phosphat . . . . .  | 63    |
| Sulfat . . . . .  | 65    |
| Wolframat . . . . .   | 66    |
| <i>Verfahren, die auf der Titration freigewordener Wasserstoffionen beruhen</i> . . . . . | 67    |
| <i>Alkalimetrische Bestimmungen</i> . . . . .   | 67    |
| Cadmium . . . . .   | 68    |
| Kobalt . . . . .  | 68    |
| Kupfer . . . . .  | 68    |
| Blei . . . . .  | 68    |
| Nickel . . . . .  | 68    |
| Quecksilber . . . . .   | 68    |
| Zink . . . . .  | 68    |
| <i>Jodometrische Bestimmungen</i> . . . . .   | 69    |
| Blei . . . . .  | 69    |
| Kobalt . . . . .  | 69    |
| Nickel . . . . .  | 69    |
| Zink . . . . .  | 69    |
| <i>Bestimmung von Kationen nebeneinander</i> . . . . .                                    | 70    |
| Aluminium - Calcium - Magnesium . . . . .   | 71    |
| Blei - Calcium - Kobalt . . . . .   | 73    |
| Blei - Kupfer . . . . .   | 74    |
| Blei - Zink . . . . .   | 75    |
| Calcium - Magnesium . . . . .   | 76    |
| Cadmium - Quecksilber . . . . .   | 77    |
| Eisen - Aluminium . . . . .   | 78    |
| Eisen - Mangan . . . . .  | 79    |
| Nickel - Zink . . . . .   | 80    |
| Wismut - Blei . . . . .   | 81    |
| Zink - Eisen . . . . .  | 82    |
| Zink - Kupfer . . . . .   | 83    |

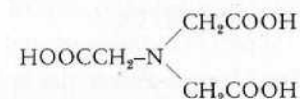
|   | Seite |
|---|-------|
| Zink - Magnesium .....                  | 84    |
| Zink - Magnesium (Calcium) .....        | 85    |
| Gesamthärtebestimmung des Wassers ..... | 87    |
| Titrationen mit Titriplex® IV .....     | 87    |
| Titriplex® V .....                      | 90    |
| Titriplex® VI .....                     | 94    |
| Reagenzien für die Komplexometrie ..... | 99    |
| Sachverzeichnis .....                   | 107   |

Komplexometrische Titrations beruhen darauf, daß Metallionen durch besondere Verbindungen – von Merck als Titriplex®-Präparate auf den Markt gebracht – als wasserlösliche, undissoziierte innere Komplexe (Chelate) gebunden werden.

Die Titriplex®-Verbindungen, die Merck anbietet, sind:

#### **Titriplex® I**

Nitrilotriessigsäure



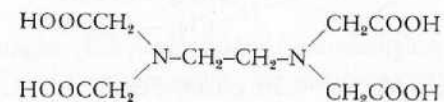
$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$ ;  $M = 191,14 \text{ g/mol}$ ; Schmp.  $230\text{--}235^\circ\text{C}$  (Zers.)

Andere Bezeichnungen: Tri(carboxymethyl)amin,  
Triglycin, NTA

Titriplex® I ist ein weißes Pulver, das in Wasser schwer, in Alkalien jedoch leicht löslich ist. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa  $0,13 \text{ g/100 ml}$ .

#### **Titriplex® II**

Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ;  $M = 292,25 \text{ g/mol}$ ; Schmp.  $220^\circ\text{C}$  (Zers.)

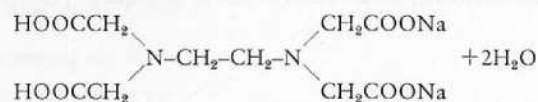
Andere Bezeichnung: Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA

Titriplex® II bildet ein weißes, körniges Pulver, das sich in Wasser ebenfalls schwer, in Alkalien leicht löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa  $0,2 \text{ g/100 ml}$ .



### Titriplex® III

Ethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz (Dihydrat)



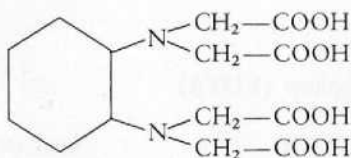
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $M = 372,24 \text{ g/mol}$

Andere Bezeichnungen: Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz, Tetracemat Dinatrium, Edathamil Dinatrium, Dinatrium EDTA.

Titriplex® III ist ein weißes, körniges Pulver, das in Wasser leicht löslich ist. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes in Wasser beträgt etwa 10,8 g/100 ml.

### Titriplex® IV

1,2-Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure (Monohydrat)



$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $M = 364,36 \text{ g/mol}$ ; Schmp. 210°C (Zers.)

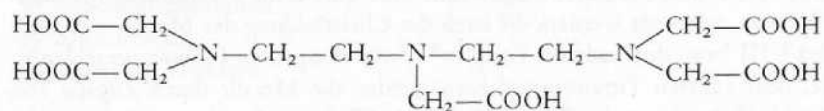
Andere Bezeichnungen: trans-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure, CDTA, CDTE, CyDTA, Cy, DCTA, DCyTA, DCyTE

Titriplex® IV ist ein weißes Pulver, das sich in Wasser wenig, in Alkalien leicht löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 0,03 g/100 ml.

### Titriplex® V

Diethylentriaminpentaessigsäure

3-Aza-3-(carboxymethyl)-pentamethylen-dinitrilotetraessigsäure



$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$ ;  $M = 393,35 \text{ g/mol}$ ; Schmp. 220–222°C (Zers.)

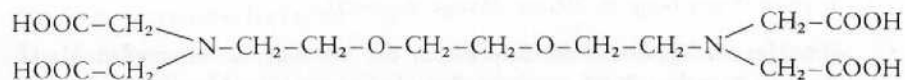
Andere Bezeichnungen: [(Carboxymethylimino)-bis(ethylenitrilo)]-tetraessigsäure, DTPA, DTPE, H<sub>3</sub>DTPA, H<sub>3</sub>Z.

Titriplex® V ist ein weißes Pulver, das sich in Wasser wenig, in Alkalien leicht löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 0,35 g/100 ml.

### Titriplex® VI

Bis(aminoethyl)-glycoether-N,N,N',N'-tetraessigsäure

3,6-Dioxaoctamethylendinitrilotetraessigsäure



$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ;  $M = 380,35 \text{ g/mol}$ ; Schmp. 250–253°C.

Andere Bezeichnungen: Ethylenglycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraessigsäure, Ethylen-bis(oxyethylenitrilo)-tetraessigsäure, 2,2'-Ethylenedioxy-bis[ethyliminodi(essigsäure)], Glycoetherdiamin-tetraessigsäure, PGTE, AEGT, ÄGTA, EGTA, DGITE, GlAcDTE.

Titriplex® VI ist ein weißes Pulver, das sich in Wasser wenig, in Alkalien leicht löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 0,05 g/100 ml.

Metalltitrationen mit Titriplex® sind auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen möglich. Bei dem einen Titrationstyp werden die zu bestimmenden Metalle mit Titriplex®-Maßlösung titriert, wobei der Titrationsendpunkt dadurch erkannt wird, daß besonders ausgewählte Substanzen, die sogenannten Metallindikatoren, zugesetzt werden, die nach der Chelatbildung des Metalls mit Titriplex® III bzw. den anderen Titriplex®-Verbindungen im Farbton umschlagen. Bei dem anderen Titrationsverfahren werden die Metalle durch Zugabe von Titriplex® I oder meist Titriplex® III als Chelate gebunden, und die freigewordene äquivalente Menge Wasserstoffionen wird nach bekannten maßanalytischen Methoden (z. B. alkalimetrisch) bestimmt. Diese zuletzt genannte Art der Metalltitration, die auf gewohnte maßanalytische Verfahren zurückführt, besitzt erheblich geringere Bedeutung. Sie wird deshalb auch nur kurz am Schluß dieser Schrift behandelt.

### **Titrationen mit Titriplex® und Metallindikatoren**

Als Maßlösung dient eine volumetrische Titriplex® III-Lösung. Daneben finden auch Maßlösungen des Dinatriumsalzes von Titriplex® IV, V oder VI Anwendung. Der betreffende Metallindikator wird entweder als Lösung oder in fester Verreibung in kleiner Menge zugesetzt.

Die Metallindikatoren sind Substanzen, die mit dem zu titrierenden Metall ebenfalls komplexe Bindungen eingehen. Jedoch sind die Metallindikatorekomplexe anders gefärbt als der metallfreie Indikatorfarbstoff; außerdem sind sie weniger stabil als die Titriplex®-Chelate. Bei der Titration spielen sich dann folgende Vorgänge ab: Nach Zusatz des Metallindikators zu der zu titrierenden Lösung wird ein äquivalenter Teil der vorliegenden Metallionen komplex gebunden. Die Probelösung nimmt dadurch die Färbung des gebildeten Metallindikatorekomplexes an. Wenn nun (bei Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes) mit Titriplex®-Lösung titriert wird, so werden zunächst die freien Metallionen der Lösung als Titriplex®-Chelate gebunden, bis am Schluß auch dem weniger stabilen Metallindikatorekomplex das Metall entzogen wird, das dann ebenfalls in das stabile Titriplex®-Chelat übergeht. Dabei wird der Indikator in Freiheit gesetzt, und die ursprüngliche Indikatorfarbe tritt spontan wieder auf, wodurch der Titrationsendpunkt angezeigt wird.

Bei den Titrationen mit Titriplex® und Metallindikatoren sind verschiedene Verfahren zu unterscheiden:

- a) Direkte Titration
- b) Substitutionstitration
- c) Rücktitration
- d) Indirekte Titration

#### a) Direkte Titration

Die zu bestimmenden Kationen werden meist in gepufferter alkalischer, seltener in saurer Lösung gegen ausgewählte Metallindikatoren direkt titriert, und zwar benutzt man in den allermeisten Fällen Titriplex® III-Lösung. Auf diese Weise können z. B. bestimmt werden:

Magnesium, Zink und Cadmium gegen Eriochromschwarz T;  
Kobalt, Nickel, Kupfer gegen Murexid;  
Eisen, Kupfer gegen Chromazurol S;  
Eisen gegen 5-Sulfosalicylsäure oder Tiron;  
Blei gegen Methylthymolblau;  
Calcium gegen Calcein, Calcon® oder Calconcarbonsäure;  
Barium und Strontium gegen Phthaleinpurpur;  
Wismut und Thorium gegen Xylenorange oder Brenzcatechinviolett;  
Zink gegen 3,3'-Dimethylnaphthidin.

#### b) Substitutionstitration

Die Substitutionstitration nutzt die unterschiedliche Bindungsstärke verschiedener Metalle in den gebildeten Titriplex®-Chelaten aus. So gehen die meisten Kationen eine festere Chelatbindung mit Titriplex® III ein als z. B. das Magnesium oder Zink. Es wird daher das Magnesium oder Zink im Titriplex® III-Chelat durch das entsprechende Kation verdrängt bzw. in Freiheit gesetzt und läßt sich dann nach a), also direkt gegen einen entsprechenden Indikator, titrieren. Von der Substitutionstitration kann Gebrauch gemacht werden, wenn für ein zu titrierendes Metallion kein Metallindikator bekannt ist, oder wenn das Metall bei dem pH-Wert, der bei der Titration eingehalten werden muß, ausfallen würde. Solchen Lösungen setzt man von vornherein Magnesium-Titriplex® oder Zink-Titriplex® zu, wodurch das zu bestimmende Metallion an die Stelle des Magnesiums oder Zinks tritt. Die freigewordene äquivalente Menge Magnesium oder Zink kann dann mit Titriplex® III und Eriochromschwarz T als Metallindikator titriert werden. Substitutionstitratio-



nen liegen größtenteils den Bestimmungen zugrunde, die mittels Indikator-Puffertabletten ausgeführt werden. Als Beispiele hierfür seien die Calcium- und Manganbestimmung gegen Eriochromschwarz T bzw. mittels Indikator-Puffertabletten erwähnt (S. 31 und 46).

#### c) Rücktitration

Die Rücktitrationen basieren ebenfalls auf der geringeren Stabilität der Magnesium- oder Zinkchelate mit Titriplex® III im Vergleich zu den entsprechenden Chelaten anderer Kationen. Es wird hierbei der Lösung ein bekanntes Volumen von Titriplex® III-Maßlösung zugesetzt und deren Überschuß z. B. mit Magnesium- oder Zinksulfatlösung der gleichen Molarität bestimmt. Diese Titration ist dann von Vorteil, wenn das Kation zwar einen stabilen Komplex mit Titriplex® III bildet, aber sich mit keinem der bekannten Indikatoren umsetzt, oder wenn es wegen zu fester komplexer Indikatorbindung den Indikator nicht zur Funktion kommen läßt (Kobalt, Nickel mit dem Metallindikator Eriochromschwarz T, Aluminium mit Dithizon).

#### d) Indirekte Titration

Bei der indirekten Titration bestehen verschiedene Möglichkeiten.

1. Es wird der Überschuß des Fällungskations titriert, wie z. B. bei der Bestimmung des Sulfats. Nach Fällung des Sulfats als Bariumsulfat mit überschüssiger riumchloridlösung (von bekanntem Gehalt) wird das nicht in Reaktion getretene Barium titriert.
2. Es wird der Überschuß eines komplexbildenden Kations titriert, wie z. B. bei der Bestimmung des Cyanids. Hierbei wird das Cyanid mit überschüssiger, eingestellter Nickelsalzlösung versetzt, worauf sich der beständige Tetracyanonnickel(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  bildet. Der Nickelüberschuß wird komplexometrisch bestimmt.
3. Es wird ein Ersatzkation aus dem Fällungsprodukt der zu bestimmenden Komponente titriert. Ein Beispiel hierfür ist die Bestimmung des Natriums. Dieses wird als Natrium-Zink-Uranylacetat gefällt, worauf im Niederschlag das Zink titriert wird.
4. Es wird ein Ersatzkation nach Komplexsubstitution titriert. Als Beispiel sei die Bestimmung des Silbers angeführt. Die Bestimmung beruht auf der Umsetzung der Silberionen mit komplexem Nickercyanid (Cyanonickel), wobei eine entsprechende Menge Nickel frei wird, die titriert wird.

## Maßlösungen

### Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung):

19,114 g Titriplex® I zur Metalltitration werden in einem 1 l Meßkolben in 195 ml Natronlauge 1 mol/l in Lösung gebracht, wobei leichtes Erwärmen das Lösen beschleunigt. Die Natronlauge soll nicht im Überschuß vorhanden sein (Methylrot soll noch seine rote Farbe behalten). Dann wird mit destilliertem, carbonatfreiem Wasser auf etwa 900 ml aufgefüllt, die Lösung mittels NaOH 0,1 mol/l durch Kontrolle mit Neutralit®-Indikatorstäbchen pH 5–10 auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 gebracht und mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

### Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung):

37,224 g Titriplex® III werden in einem Meßkolben in destilliertem Wasser zu 1 l gelöst, oder es wird eine Titrisol®-Ampulle zur Herstellung von 1 l 0,1 mol/l Titriplex® III-Lösung verwendet (keine Einwaage notwendig). Die Lösung kann im Verhältnis 1 + 4 bzw. 1 + 9 mit destilliertem Wasser auf die Konzentration 0,02 mol/l bzw. 0,01 mol/l verdünnt werden. Zur Aufbewahrung dieser Lösungen sollen Polyethylenflaschen (keine Glasflaschen) verwendet werden (aus Glas wird Calcium herausgelöst und gebunden).

Die Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l ist unter den Bezeichnungen *Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l* und *Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrifix®* auch gebrauchsfertig zu beziehen, außerdem in konzentrierter Form als Titrisol®. Sie wird in Polyethylenflaschen bzw. in Polyethylenampullen geliefert.

### Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung):

36,436 g Titriplex® IV zur Analyse werden in einem 1 l Meßkolben in 200 ml Natronlauge 1 mol/l (1 N Lösung) gelöst. Die Lösung anschließend mit destilliertem Wasser bis zur Marke auffüllen.

Der Titer der Lösung wird wie folgt kontrolliert: 10,00 ml Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l mit etwa 100 ml destilliertem Wasser verdünnen. Nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette und 2 ml Ammoniaklösung min. 25% zur Analyse mit eingestellter Zinksulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) titrieren.

Ein Verbrauch von 10,00 ml Zinksulfatlösung 0,1 mol/l entspricht einer genau eingestellten Titriplex® IV-Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ . (1 ml Zinksulfatlösung 0,1 mol/l = 0,036436 g Titriplex® IV).



#### **Titriplex® V-Lösung 0,05 mol/l (0,05 M Lösung):**

19,668 g Titriplex® V zur Analyse werden in einem 1 l Meßkolben in 150 ml Natronlauge 1 mol/l (1 N Lösung) gelöst und anschließend mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Der Titer der Lösung kann wie folgt kontrolliert werden: 10,00 ml der Titriplex® V-Lösung 0,05 mol/l mit etwa 100 ml destilliertem Wasser verdünnen. Nach Zugabe von einigen Tropfen einer 1%igen wäßrigen Xylenorange-Lösung mit eingestellter Blei- (oder Zink-)nitratlösung 0,05 mol/l bis zum Farbumschlag auf ein intensives Rotviolett titrieren.

Ein Verbrauch von 10,00 ml Bleinitratlösung 0,05 mol/l entspricht einer genau eingestellten Titriplex® V-Lösung der Konzentration  $c = 0,05 \text{ mol/l}$  (0,05 M Lösung) (1 ml Blei- oder Zinknitratlösung 0,05 mol/l = 0,019668 g Titriplex® V).

#### **Titriplex® VI-Lösung 0,01 mol/l (0,01 M Lösung):**

3,8035 g Titriplex® VI zur Analyse werden in einem 1 l Meßkolben in etwa 100 ml destilliertem Wasser, das 20 ml Natronlauge 1 mol/l enthält, gelöst. Die Lösung anschließend mit destilliertem Wasser auf 1 l Wasser auffüllen.

Der Titer der Lösung kann bei pH 12,5 gegen Hydroxynaphtholblau oder Calcein durch Titration mit einer eingestellten Calciumnitrat-Lösung 0,01 mol/l bestimmt werden.

#### **Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung):**

24,648 g *Magnesiumsulfat zur Analyse* werden in einem Meßkolben in destilliertem Wasser zu 1 l gelöst.

Nach R. Pribil empfiehlt es sich, das Magnesiumsulfat, sofern es etwas verwittert sein sollte, vor der Wägung im Exsikkator über einer Mischung aus 5 Gewichtsteilen  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (*Magnesiumsulfat krist. reinst DAB 7*) und 1 Teil Wasser aufzubewahren.

#### **Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung):**

Eine 23,204 g Thorium- bzw. 48,006 g wasserfreiem Salz entsprechende Menge *Thoriumnitrat zur Analyse*  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$  werden in einem Meßkolben in Wasser zu 1 l gelöst. Der Titer der Lösung ist mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l gegen Xylenorange als Indikator einzustellen (s. Bestimmung von Thorium S. 54).

#### **Zinksulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung):**

28,754 g *Zinksulfat zur Analyse* werden in einem Meßkolben in destilliertem Wasser zu 1 l gelöst. Die Lösung ist auch gebrauchsfertig und als Titrisol® erhältlich.

Zinksulfatlösung niedrigerer Molarität kann durch weiteres Verdünnen der Lösung 0,1 mol/l hergestellt werden.

## **Metallindikatoren**

### **Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz (Tiron)**

Zur Herstellung der Indikatorlösung werden 2 g *Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz (Tiron)* in 98 ml Wasser gelöst. Die Lösung ist haltbar. Farbumschlag bei der Titration: blaugrün-gelb.

Der Indikator ist wie die 5-Sulfosalicylsäure spezifisch für die Eisenbestimmung in saurer Lösung (pH 2–3).

### **Brenzcatechinviolett**

Brenzcatechinsulfonphthalein

Zur Herstellung der Indikatorlösung werden 0,1 g *Brenzcatechinviolett* in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist haltbar.

Der Indikator wird speziell in saurer Lösung (pH 2–3) zur Bestimmung von Wismut und Thorium angewandt. In alkalischem Medium können u. a. Cadmium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Zink bestimmt werden.

### **Calcein (2,7-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-fluorescein)**

Als Indikator wird eine Verreibung mit Kaliumnitrat im Verhältnis 1 + 99 angewandt. Calcein dient in natronalkalischer Lösung zur selektiven Titration von Calcium neben Magnesium. Der Indikator selbst ist ein orangefarbenes Pulver und bildet mit Calcium einen grünfluoreszierenden Komplex. Er ist in seiner Empfindlichkeit dem Indikator Calconcarbonsäure (S. 16) noch überlegen und findet speziell bei der Bestimmung von Mikromengen Calcium Anwendung. Da bei geeigneter Lichtquelle das Auslöschung der Fluoreszenz am Umschlagspunkt scharf beobachtet werden kann, kann die Titration auch in entfärbten Lösungen erfolgen. Einen sehr scharfen Umschlag gibt eine Calcein-



Mischindikator-Verreibung im Verhältnis Calcein 0,2 g, Thymolphthalein 0,12 g, Kaliumnitrat 20 g. Am Titrationsendpunkt verschwindet die grüne Fluoreszenz der Lösung, und es tritt ein nicht mehr fluoreszierendes Violett-rosa auf.

**Calcon®** [2-Hydroxy-1-(2-hydroxynaphthyl-1-azo)naphthalin-4-sulfonsäure Natriumsalz]

Zur Herstellung der Indikatorlösung werden 0,4 g *Calcon®* in 100 g *Methanol zur Analyse* gelöst. Die Lösung ist einige Wochen haltbar.

Der Indikator erlaubt, bei pH etwa 12,5 (in Dimethylaminpuffer) Calcium neben Magnesium zu bestimmen. Umschlagsfarbe am Titrationsendpunkt von Rosarot nach Reinblau.

**Calconcarbonsäure** [2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfonaphthyl-1-azo)naphthalin-3-carbonsäure]

Als Indikatorlösung dient eine 0,4%ige Lösung von *Calconcarbonsäure* in *Methanol zur Analyse*, die jedoch nur begrenzt haltbar ist. Bewährt hat sich eine 1%ige Verreibung des Indikators mit *wasserfreiem Natriumsulfat zur Analyse*.

Der Indikator ist ähnlich wie der Indikator *Calcon®* calciumspezifisch und erlaubt, bei einem pH oberhalb 12 Calcium auch in Gegenwart größerer Mengen Magnesium zu bestimmen. Umschlag: Weinrot (Calciumkomplex) nach reinem Blau.

Die Indikator-Natriumchlorid-Verreibung kann auch mit einem Zusatz von 0,5% Methylorange hergestellt werden. Sie gibt dann einen Umschlag von Rot (Calciumkomplex) nach Grün.

**Chromazurol S** (C. I. Nr. 43825, S. Nr. 841).

Zur Herstellung der Indikatorlösung werden 0,1–0,4 g *Chromazurol S* in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Der Indikator dient zur Bestimmung von Eisen und Kupfer in mit Natriumacetat gepuffertes Lösung.

**3,3'-Dimethylnaphthidin** [4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-1,1'-binaphthalin]

Als Indikatorlösung wird eine Lösung von 1 g *3,3'-Dimethylnaphthidin* in 100 ml *Essigsäure 100% (etwa 1,05)* zur Analyse verwendet. Es wird bei einem pH-Wert von etwa 5 bei Anwesenheit von etwas *Kaliumhexacyanoferrat(III)* zur Analyse gearbeitet.

Der Indikator dient zur Bestimmung von Cadmium und Zink, die neben Magnesium oder den anderen Erdalkalien titriert werden können.

**Dithizon** (1,5-Diphenylthiocarbazon)

Als Indikatorlösung dient eine 0,025–0,05%ige Lösung von *Dithizon zur Analyse in Methanol zur Analyse* oder *Ethanol absolut zur Analyse*. Die Indikatorlösung ist nur begrenzt haltbar.

Der Indikator findet Anwendung bei Metallen, die den Komplex [MeHDz] bilden, speziell bei der Bestimmung von Zink, Cadmium und Blei. Doch lassen sich auch weitere Metalle, wie Aluminium und Zinn, durch Zugabe überschüssiger *Titriplex® III*-Lösung und Rücktitration mit Zinksulfat-Maßlösung bestimmen.

**Eriochromblau SE** [2-(4-Chlor-1-hydroxyphenyl-2-azo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz] (C. I. Nr. 16680)

Als Indikator dient eine 0,1–0,4%ige Lösung von *Eriochromblau SE* in Wasser oder *Methanol zur Analyse*. Eine noch schärfere Endpunktsanzeige gibt ein mit *Naphtholgrün B* hergestellter Mischindikator. Dafür wird folgende Verreibung angegeben: 0,1 g *Eriochromblau SE*, 0,17 g *Naphtholgrün B* und 20 g *Natriumchlorid zur Analyse*. Der Indikator ist bei physiologischen Calciumbestimmungen empfohlen worden.

*Literatur*

H. Flaschka, A. A. Abd. El Raheem, F. Sadek, Hoppe Seyler's Ztschr. f. physiol. Chem. 310, 97 (1958); G. S. Kovács, K. F. Tárno-ko, Ztschr. innere Med. 14, 887 (1959).

**Eriochromblauschwarz B** [2-Hydroxy-1-(1-hydroxynaphthyl-2-azo)naphthalin-4-sulfonsäure Natriumsalz] (C. I. Nr. 14640, S. Nr. 239)

Eriochromblauschwarz B wird in 0,2–0,4%iger Lösung in *Methanol zur Analyse* angewendet. Ferner wird eine Indikatorlösung empfohlen, die wie folgt zusammengesetzt ist: 0,5 g *Eriochromblauschwarz B* werden in einer Mischung von 1 ml Natriumcarbonatlösung 0,5 mol/l (aus *Titrisol® Natriumcarbonat*), 30 ml *2-Propanol zur Analyse* und 60 ml Wasser gelöst. Für Calciumbestimmungen in Zuckersäften.

*Literatur*

F. Schneider, A. Emmerich, Zucker-Beihefte, 1, 53, 6 (1951).



**Eriochromschwarz T** [2-Hydroxy-1-(1-hydroxynaphthyl-2-azo)-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure Natriumsalz] (C. I. Nr. 14645, S. Nr. 241)

*Eriochromschwarz T* ist in wässriger Lösung nicht haltbar, es kann bei Bedarf zu 0,2% in Alkohol gelöst werden. Eine etwas bessere Haltbarkeit besitzt eine Lösung von 0,2 g des Farbstoffes in einer Mischung aus 15 ml *Triethanolamin zur Analyse* und 5 ml *Ethanol absolut zur Analyse*. Zweckmäßig wird der Indikator als Verreibung mit Natriumchlorid (1 Gewichtsteil *Eriochromschwarz T* und 99 Teile *Natriumchlorid krist. zur Analyse*) der zu titrierenden Lösung zugesetzt. Der Indikator schlägt von Weinrot nach Blau um. Die Bestimmungen werden bei einem pH von 10–11 (Pufferlösung vom pH-Wert 10 siehe Seite 21) ausgeführt.

#### Indikator-Puffertabletten

*Indikator-Puffertabletten* enthalten Eriochromschwarz T als metallspezifischen Indikator. Sie sind auf dem Prinzip eines Mischindikators aufgebaut, wodurch ein sehr scharfer Umschlag von Rot über einen grauen Zwischenton nach Grün erzielt wird. Außerdem ist ein Teil des Puffers in die Tablette eingearbeitet, so daß bei der Titration nur noch Ammoniaklösung zuzusetzen ist. Die Verwendung von Indikator-Puffertabletten anstelle von Eriochromschwarz T ermöglicht meist genauere und bequemere Bestimmungen. Indikator-Puffertabletten sind haltbar.

**Methylthymolblau** 3'3''-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-thymolsulfonphthalein Natriumsalz

Der Indikator ist in Lösung nicht haltbar und wird daher zweckmäßig in einer Verreibung von 1 g Indikator und 99 g *Kaliumnitrat zur Analyse* vorrätig gehalten. Diese Verreibung ist stabil.

*Methylthymolblau* hat die Eigenschaften eines Säure-Base-Indikators. Die stark saure Lösung ist rotgefärbt, von pH 6,5–8,4 tritt Farbwechsel von Gelb nach Hellblau ein, von 10,7–11,5 von Hellblau nach Gelbgrau und oberhalb pH 12,7 entstehen intensiv blaue Lösungen. Mit einer großen Anzahl von Kationen bildet Methylthymolblau blaugefärbte Komplexe. Der Indikator eignet sich für Titrationsen im sauren wie auch im alkalischen Medium, d. h. in den pH-Bereichen 0–6,5 und 11,5–12,7. Im ersten Fall (z. B. bei Titrationsen von Wismut, Blei) tritt am Titrationsendpunkt ein scharfer Farbwechsel nach Blaugelb, im zweiten Fall (z. B. bei Titrationsen von Calcium, Magnesium) ein solcher nach Blaugrau auf. Bei geeigneten Aciditätsverhältnissen können mit Methylthymolblau zwei Elemente nebeneinander bestimmt werden (Trennung Wismut–Zink).

**Murexid** (Purpursäure Ammoniumsalz)

Als Indikator wird eine jedesmal frisch herzustellende, gesättigte wässrige Lösung verwendet. (Es lösen sich etwa 0,17 g Murexid in 100 ml Wasser bei 20°C). Hierzu wird etwa 1 g *Murexid* mit einigen ml Wasser angeschlämmt. Dann wird gut durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Die überstehende gesättigte Lösung ist die Indikatorlösung, die der Titrationsflüssigkeit zugefügt wird. Der Rückstand kann erneut mit Wasser angeschlämmt werden.

Der Indikator läßt sich auch in fester Verreibung mit Natriumchlorid (1 Gewichtsteil *Murexid* und 199 Gewichtsteilen *Natriumchlorid krist. zur Analyse*) der zu titrierenden Lösung zusetzen.

Die Lösungen von Murexid sind unterhalb pH 6 rotviolett, im alkalischen Gebiet blauviolett bis blau gefärbt.

Murexid bildet in stark alkalischer Lösung mit Calcium eine rotviolette, mit Nickel, Kupfer und Kobalt gelbe Komplexverbindungen.

#### Phthaleinpurpur

Metallphthalein

Zur Herstellung der Indikatorlösung wird 0,1 g *Phthaleinpurpur* in einigen Tropfen *Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse* gelöst. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Titration muß in einer Lösung ausgeführt werden, die etwa 50% Alkohol enthält, da nur bei dieser Alkoholkonzentration die Dissoziation des Farbstoffes auch im alkalischen Medium soweit zurückgedrängt wird, daß auf Farblos bzw. bis zum schwachen Violettstich titriert werden kann.

Einen schärferen Umschlag gibt ein Mischindikator folgender Zusammensetzung: 0,1 g *Phthaleinpurpur*, 0,005 g *Methylrot* und 0,05 g *Naphtholgrün B* werden in 1–2 ml *Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse* gelöst. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Haltbarkeit der Indikatorlösung und der Mischindikatorlösung beträgt etwa 1 Woche.

Der Indikator dient zur Bestimmung der Erdalkalien und zur indirekten Sulfatbestimmung.

#### 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)

Der Indikator PAN ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Als Indikatorlösung dient die gelbgefärbte, gesättigte alkoholische Lösung von *1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol*.



1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol gestattet Titrationen in saurer Lösung (pH 5), bei denen die Erdalkalien nicht miterfaßt werden. Die schlechte Löslichkeit des Indikators wirkt sich jedoch oft unvorteilhaft aus.

#### 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR)

Die Unlöslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol veranlaßte uns, einen gut wasserlöslichen Indikator mit etwa gleichem Anwendungsgebiet herzustellen und in den Handel zu bringen. Es ist dies das Mononatriumsalz des 4-(2-Pyridylazo)-resorcins. Dieser Indikator bildet Metallchelat, die eine intensivere Färbung aufweisen als diejenigen mit PAN. Zur Herstellung der Indikatorlösung wird 0,1 g 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz in 100 ml destilliertem Wasser aufgelöst. Diese Indikatorlösung ist mehrere Monate haltbar.

#### Pyrogallolrot

Sulfongallein, Pyrogallolsulfonphthalein

Zur Herstellung der Indikatorlösung werden 0,05 g Pyrogallolrot in Ethanol 50% gelöst. Der Indikator dient vorzugsweise zur Wismutbestimmung in salpetersaurem Medium. Blei läßt sich in schwach saurem, mit Natriumacetat gepuffertem Medium bestimmen, eine weitere Anzahl von Metallen durch Rücktitration unter Verwendung von Wismut- oder Bleisalzmaßlösungen. Nickel und Kobalt lassen sich in alkalischem Medium (Pufferlösung pH 8,9) bestimmen.

#### 5-Sulfosalicylsäure

Als Indikatorlösung werden 5 g 5-Sulfosalicylsäure zur Analyse in 95 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist haltbar. Der Indikator dient zur Bestimmung von Eisen in saurer Lösung (pH 2-3). Farbumschlag bei der Titration: rot-gelb.

#### Xylenolorange

Als Indikatorlösung wird eine 0,5%ige Lösung von Xylenolorange verwendet, die allerdings nur wenige Wochen haltbar ist. Eine ausgezeichnete Haltbarkeit besitzt eine Verreibung von 1 g Xylenolorange mit 99 g Kaliumnitrat zur Analyse.

Die Indikatorlösungen sind im sauren Gebiet citronengelb, im alkalischen Gebiet rotviolett.

Der Indikator gestattet Titrationen in salpetersaurem Medium (z. B. von Wismut bei pH 1-2 und Thorium bei pH 2,5-3,5), aber auch in schwach saurem Medium (z. B. Lanthan, Blei, Quecksilber, Zink), so daß durch Einstellen des geeigneten pH-Wertes Titrationen von Metallen nebeneinander durchführbar sind.

Größere Chloridmengen stören. Sie werden zweckmäßig mit Silbernitrat ausgefällt.

## Pufferlösungen

Die Stabilität der Metallkomplexe ist pH-abhängig. Da zudem die Umsetzung des Metallsalzes mit Titriplex® mit einem pH-Abfall verbunden ist, muß ein großer Teil der Titrationen in gepuffertem Medium durchgeführt werden.

Als Pufferlösungen finden Anwendung:

#### Pufferlösung pH 10 (Ammoniak-Ammoniumchloridlösung)

54 g Ammoniumchlorid zur Analyse\*<sup>1)</sup> werden in etwa 200 ml destilliertem Wasser gelöst. Dieser Lösung werden 350 ml Ammoniaklösung min. 25% (0,91)\*<sup>2)</sup> zur Analyse zugefügt. Danach wird mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Diese Pufferlösung findet bei allen Titrationen Verwendung, bei denen Eriochromschwarz T als Indikator benutzt wird.

#### Pufferlösung pH 8,9 (Ammoniak-Ammoniumchloridlösung)

Die Pufferlösung enthält gleiche Volumteile Ammoniumchloridlösung 1 mol/l und Ammoniaklösung 1 mol/l. Sie dient zu Titrationen mit Brenzcatechinviollett und Pyrogallolrot im alkalischen Medium.

#### Pufferlösung pH 4,66 (Acetat-Pufferlösung)

Die Acetat-Pufferlösung setzt sich aus gleichen Volumteilen einer Natriumacetatlösung 2 mol/l und einer Essigsäure 2 mol/l zusammen.

Acetat-Pufferlösung wird u. a. bei Bestimmungen angewandt, bei denen Dithizon als Indikator vorgeschrieben ist.

## Bestimmung von Kationen

### Aluminium

Die Bestimmung des Aluminiums wird als Rücktitration bei pH 4–6 mit Dithizon oder bei pH 5–6 mit Xylenolorange als Indikator ausgeführt.

#### Titration mit Dithizon als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die 10–100 mg Aluminium enthaltende Lösung wird mit 50 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l und 2 ml Salzsäure 1 mol/l kurz aufgeköcht und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen werden etwa die gleiche Raummenge Methanol, 10 ml Acetat-Pufferlösung pH 4,66 sowie 0,5 ml einer frisch bereiteten, etwa 0,025%igen Lösung von Dithizon in Methanol oder Ethanol hinzugegeben. Der Überschuß an Titriplex® III-Lösung wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Violett-braun nach reinem Rosarot zurücktitriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,698 mg Al.

Es empfiehlt sich, während der Titration den pH-Wert zu überprüfen. Ist die Ausgangslösung sehr stark sauer, so ist sie erst auf ein pH von etwa 4 einzustellen, da andernfalls die Pufferung mit der Acetat-Pufferlösung nicht ausreichen könnte. Das Erhitzen mit Salzsäure ist notwendig, wenn sogenannte basische Aluminiumchloridlösungen vorliegen. Diese werden durch Salzsäure in Aluminiumchlorid (im stöchiometrischen Verhältnis Al : Cl = 1 : 3) übergeführt.

#### Reagenzien

Acetat-Pufferlösung pH 4,66  
Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon) zur Analyse  
Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse  
Methanol zur Analyse  
Salzsäure 1 mol/l  
Salzsäure 1 mol/l Titrisol®  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

#### Titration mit Xylenolorange als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die 10–100 mg Aluminium enthaltende Probe wird mit 50 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l und 2 ml Salzsäure 1 mol/l kurz aufgeköcht und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von etwa 5–6 eingestellt und nach Zugabe von etwa 30–50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Gelb nach Rot titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,698 mg Al.

#### Reagenzien

Kaliumnitrat zur Analyse  
Natriumacetat krist. zur Analyse indifferent gegen Kaliumpermanganat  
Salzsäure 1 mol/l  
Salzsäure 1 mol/l Titrisol®  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

### Arsen

Arsen muß als Arsenat vorliegen und wird als solches in ammoniakalischer Lösung mit eingestellter Magnesiumsalzlösung gefällt. In einem aliquoten Filtratteil wird der Magnesiumüberschuß zurückgemessen. Dreiwertiges Arsen kann mit Perhydrol® zu fünfwertigem aufoxidiert werden, überschüssiges Perhydrol® wird durch Kochen in der ammoniakalischen Lösung zerstört.

#### Ausführung der Bestimmung

Die bis 0,1 g Arsen(V) enthaltende Lösung wird in einem Meßkolben von 100 ml Inhalt mit 1 g Ammoniumchlorid, 5 ml Ammoniaklösung und 25 ml Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l versetzt. Es wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und mindestens 15 Minuten unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Absitzen wird filtriert. Die ersten 10–20 ml des Filtrats werden verworfen. Von dem weiteren Filtrat werden 50 ml nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Grün titriert.



1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 1 ml Magnesiumsulfatlösung  
0,1 mol/l  
= 7,492 mg As.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Ammoniumchlorid zur Analyse  
Indikator-Puffertabletten  
Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l: 24,648 g Magnesiumsulfat zur Analyse  
werden in destilliertem Wasser zu 1 l gelöst.  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Barium

Die Lösung soll etwa neutral sein. Falls sauer, ist sie mit Natronlauge zu neutralisieren. Eine zu hohe Konzentration an Ammoniumsalzen stört, da sie den pH-Wert der Titrationslösung unter 11 herabdrückt.

Schwermetalle fallen, sofern sie nicht Ammin-Komplexbildner sind, bei der stark ammoniakalischen Reaktion aus. Die Ammin-Komplexbildner lassen sich durch Zugabe von etwas festem Kaliumcyanid trennen, jedoch ist es dann zweckmäßig, die Bestimmung als Rücktitration (Vorlage von Titriplex® III-Lösung, Titration mit eingestellter Bariumchloridlösung) auszuführen.

Magnesium, Calcium und Strontium sind vorher abzutrennen.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Lösung, die in 100 ml bis etwa 0,2 g Barium enthalten kann, wird mit etwa dem gleichen Volumteil Methanol, 10 ml Ammoniaklösung sowie mit 0,5 ml Phthaleinpurpur-Mischindikatorlösung versetzt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Violett nach Gelbgrün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 13,734 mg Ba.

Die Titration läßt sich auch im Mikromaßstab mit einer Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausführen.

#### Literatur

G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann, G. Schwarzenbach, Metallindikatoren VII. Ein auf Erdalkalitionen ansprechendes Phthalein und seine analytische Verwendung, Helv. Chim. Acta 37, 113 (1953).

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Methanol zur Analyse  
Phthaleinpurpur-Mischindikatorlösung: siehe S. 19  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Blei

Die Bestimmung von Blei kann mittels Eriochromschwarz T bzw. mit Indikator-Puffertabletten, ferner mit Methylthymolblau oder Xylenolorange als Indikator ausgeführt werden.

#### Titration mit Indikator-Puffertabletten

##### Ausführung der Bestimmung

Die Lösung, die in 100 ml bis etwa 50 mg Blei enthalten kann, wird mit 1–2 g Kaliumnatriumtartrat, 1 Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung versetzt. Der pH-Wert soll bei 10–10,5 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13), nötigenfalls ist die Ammoniakzugabe zu erhöhen. Die Lösung wird auf etwa 40°C erwärmt und sogleich mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb.

Die Titration läßt sich auch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausführen. Da andere Schwermetalle und Eisen die Bestimmung stören, und Erdalkalien sowie Mangan mittitriert werden, wird in solchen Fällen das Blei als Bleisulfat ausgefällt und dadurch isoliert. Die Bestimmung des Bleisulfates kann dann wie folgt vorgenommen werden:

Etwa 0,1 g Bleisulfat (genau gewogen) wird mit 1 ml Essigsäure (96%) und 2 ml Ammoniaklösung versetzt und die Mischung so lange unter leichtem Erwärmen geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen mit etwa 200 ml Wasser werden 1–2 g Kaliumnatriumtartrat, 1 Indikator-Puffertablette und 2 ml Ammoniaklösung hinzugefügt. Der pH-Wert soll bei 10–11 (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0) liegen. Es wird auf etwa 40°C erwärmt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l titriert.

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Essigsäure (Eisessig) min. 96% (etwa 1,06) zur Analyse  
Indikator-Puffertabletten  
Kaliumnatriumtartrat zur Analyse  
Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

### Titration mit Methylthymolblau als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die in 100 ml bis etwa 0,2 g Blei enthaltende Lösung wird mit 1–2 g Kaliumnatriumtartrat versetzt und annähernd neutralisiert (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Dann werden 2 ml Ammoniaklösung hinzugefügt. Nach Zugabe einer Messerspitze voll Methylthymolblauerreibung (1:100 mit Kaliumnitrat) wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Blau über Violetrosa nach Schwarzgrau bis Farblos titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb.

### Reagenzien

Siehe unter „Titration mit Indikator-Puffertabletten“ (oben)  
Außerdem: Kaliumnitrat zur Analyse  
Methylthymolblau  
Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend  
Universal-Indikatorpapier pH 1–10

### Titration mit Xylenolorange als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die schwach saure, in 100 ml bis etwa 0,2 g Blei enthaltende Lösung wird mit etwa 50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung versetzt. Danach wird festes Hexamethylentetramin hinzugegeben, bis sich die Lösung rot färbt (pH 5,6). Dann wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum scharfen Umschlag nach Gelb titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb.

### Reagenzien

Hexamethylentetramin zur Analyse  
Kaliumnitrat zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier pH 5,4–7,0  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>  
Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Cadmium

Zink wird mittitriert; Erdalkalien, Titan und Aluminium können mittels Fluorid maskiert werden. Eisen, Wismut und Blei müssen als Hydroxide abgetrennt werden.

### Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die Cadmiumsalzlösung, die bis 100 mg Cadmium in 100 ml enthalten darf, wird, falls stark sauer, mit Natronlauge annähernd neutralisiert und auf etwa 100 ml verdünnt. Es werden eine Indikator-Puffertablette und nach deren Lösung 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Darauf wird mit der Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Rot nach Grün titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 11,240 mg Cd.

Wegen der Schärfe des Umschlags kann die Bestimmung auch mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l durchgeführt werden.

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Indikator-Puffertabletten  
Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse  
werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

### Titration mit Xylenolorange als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die in 100 ml bis zu 0,1 g Cadmium enthaltende Lösung wird mit etwa 50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung versetzt. Danach wird festes Hexamethylentetramin hinzugegeben, bis die Lösung ein pH von 6 aufweist



(Spezial-Indikatorstäbchen Neutralit<sup>®</sup> bzw. Spezial-Indikatorpapier Neutralit<sup>®</sup> oder Universal-Indikatorstäbchen bzw. Universal-Indikatorpapier). Es wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum scharfen Umschlag nach Gelb titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 11,240 mg Cd.

Die Titration kann auch mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l ausgeführt werden.

#### Reagenzien

Hexamethylentetramin zur Analyse

Kaliumnitrat zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Neutralit<sup>®</sup> pH 5,0–10,0 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Neutralit<sup>®</sup> pH 5,5–9,0

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Calcium

Der komplexometrischen Bestimmung von Calcium neben vorhandenem Magnesium kommt in der Praxis erhebliche Bedeutung zu. Sie wird am zweckmäßigsten mit Hilfe der calciumspezifischen und empfindlichen Indikatoren *Calcein*, *Calcon*<sup>®</sup> oder *Calconcarbonsäure* (s. S. 15/16) bzw. mit Titriplex<sup>®</sup> VI (s. S. 95) durchgeführt. Demgegenüber ist die gleichfalls mögliche Bestimmung von calcium in magnesiumhaltigen Lösungen, bei der als Indikator *Murexid* eingesetzt wird, wegen des nicht so kontrastreichen Farbumschlags in den Hintergrund getreten. Reine Calciumlösungen, d. h. solche, die kein Magnesium enthalten, lassen sich sehr gut mit Indikator-Puffertabellen titrieren; ebensogut läßt sich die Summe von Calcium und Magnesium mit Hilfe der Indikator-Puffertabletten erfassen. Die letztere Möglichkeit wird bei der Bestimmung der Gesamthärte des Wassers verwertet. Die betreffenden Bestimmungsmethoden sind im Buch von E. Merck, „Die Untersuchung von Wasser“ ausführlich beschrieben. Das Buch wird Interessenten gern auf Anfrage zur Verfügung gestellt. Im folgenden sind die Bestimmungsmethoden mit den verschiedenen Indikatoren beschrieben.

## Titration mit Calcein als Indikator

Die Bestimmung erlaubt die Titration von Calcium auch in Gegenwart größerer Mengen Magnesium. Blei und Zink lassen sich durch 2,3-Dimercaptopropan-1-ol maskieren. Weitere Schwermetalle lassen sich mit Kaliumcyanid tarren. Eisen und Mangan können bis zu Mengen von 1–5 mg mit Triethanolamin maskiert werden. Barium und Strontium werden mittitriert. Die Bestimmung eignet sich vorzüglich für Mikromengen.

#### Ausführung der Bestimmung

Die in 100 ml bis etwa 5 mg Calcium enthaltende Lösung wird mit Natronlauge 1 mol/l deutlich alkalisch gemacht. Nach Zugabe von etwa 20 mg Calcein-Mischindikator-Verreibung (s. S. 16) wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l titriert, bis die gelbgrüne Fluoreszenz verschwindet und eine nicht mehr fluoreszierende violette Farbe auftritt.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l = 0,4008 mg Ca.

#### Reagenzien

Calcein-Mischindikator-Verreibung: siehe S. 16

2,3-Dimercaptopropan-1-ol für die Komplexometrie (LAB)

Kaliumchlorid zur Analyse

Natronlauge 1 mol/l

Natronlauge 1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l: Herzustellen aus Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l oder aus Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Thymolphthalein Indikator

## Titration mit Calcon<sup>®</sup> oder Calconcarbonsäure als Indikator

Mit diesen Indikatoren kann Calcium gleichfalls neben Magnesium bestimmt werden. Barium und Strontium werden mittitriert. Störfaktoren können, wie bei der Bestimmung mit Calcein angegeben, ausgeschaltet werden. Ist kein Magnesium zugegen, so ist der Lösung eine Spatelspitze eines Magnesiumsalzes (jedoch nicht Magnesium-Titriplex<sup>®</sup>!) hinzuzufügen, da hierdurch der Umschlag deutlich verschärft wird.

#### Ausführung der Bestimmung

Etwa 100 ml einer Lösung, die bis zu 50 mg Calcium (neben Magnesium) enthalten kann, werden mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumhydroxid in etwa 10 ml Wasser (oder von 5 ml Diethylamin) versetzt, so daß vorhandenes Magnesium ausfällt und die Lösung ein pH von etwa 12 besitzt (Spezial-Indika-



torstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0). Nach Zugabe von 5–10 Tropfen Calconcarbonsäure- bzw. Calcon<sup>®</sup>-Lösung (s. S. 16) oder 0,2–0,4 g der Calconcarbonsäureverreibung (s. S. 16) wird unter kräftigem Rühren (zweckmäßig mittels Elektromagnet-rührers) mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Reinblau titriert (Feinburette).

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 4,008 mg Ca.

#### Reagenzien

Calcon<sup>®</sup>  
Calconcarbonsäure  
Diethylamin zur Synthese  
2,3-Dimercaptopropan-1-ol für die Komplexometrie (LAB)  
Kaliumcyanid zur Analyse  
Kaliumhydroxid Plätzchen zur Analyse  
Natriumsulfat wasserfrei zur Analyse  
Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>  
Triethanolamin zur Analyse

#### Titration mit Murexid als Indikator

Die Bestimmung läßt sich in Gegenwart von Magnesium und Barium ausführen; Strontium wird mittitriert. Eisen und Mangan (bis etwa 5 mg) sowie Titan können durch Zugabe von etwas Triethanolamin, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Nickel, Platin, Quecksilber und Zink durch Zugabe von etwas festem Kaliumcyanid getarnt werden. Ein höherer Gehalt an Magnesium bewirkt einen schlechteren Farbumschlag, zudem fällt beim Alkalisieren Magnesiumhydroxid aus, das etwas Calcium mitreißt. In diesem Fall kann man vor dem Alkalisieren Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l im Überschuß zusetzen und diesen mit einer eingestellten Calciumsalzlösung zurücktitrieren.

#### Ausführung der Bestimmung

Zu der Lösung, die höchstens 50 mg Calcium in 100 ml enthalten soll, wird soviel Natronlauge hinzugegeben, daß mindestens der pH-Wert 12 erreicht wird (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0). Es wird nun sofort Murexidlösung oder Murexidverreibung hinzugefügt und mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l von

Orange nach Violett titriert. Die Titration ist möglichst rasch auszuführen, um die Ausscheidung von Calciumhydroxid zu vermeiden.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 4,008 mg Ca.

#### Reagenzien

Kaliumcyanid zur Analyse  
Murexidlösung: Etwa 0,1 g Murexid wird mit einigen ml destilliertem Wasser angeschlämmt. Nach gutem Durchschütteln und nach dem Absitzenlassen wird die überstehende gesättigte Lösung klar abgossen. Die Murexidlösung ist bei Bedarf frisch zu bereiten.  
Murexidverreibung: 0,1 g Murexid wird mit 19,9 g Natriumchlorid krist. zur Analyse fein verrieben.  
Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.  
Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>  
Triethanolamin zur Analyse

#### Anmerkung

Die Calciumbestimmung läßt sich auch analog der Barium- und Strontiumbestimmung mit Phthaleinpurpur als Indikator ausführen (s. S. 24 und 52). Bei dieser Methode wird jedoch auch das Magnesium mit erfaßt, so daß sie gegenüber der folgenden Bestimmungsart mit Indikator-Puffertabletten keinen Vorteil bietet.

#### Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die magnesiumfreie Lösung, die bis etwa 50 mg Calcium enthalten kann, wird mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. (Etwa vorhandenes Magnesium würde mittitriert werden.) Sollte die Lösung sehr stark sauer sein, wird mit Natronlauge annähernd neutralisiert. Sodann werden eine Indikator-Puffertablette und nach deren Auflösung 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Es wird alsbald bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Rot nach Grün (mit schwach grauem Unterton) titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 4,008 mg Ca.

Wegen der Schärfe des Umschlags läßt sich die Titration auch im Mikromaßstab noch mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,001 mol/l durchführen. Eisen, Mangan und Titan in kleinen Mengen lassen sich durch Triethanolamin maskieren.



Liegt das Calcium als Phosphat vor, so ist es zweckmäßig, die saure Lösung zunächst mit einer fast ausreichenden Menge Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l zu versetzen. Nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette und von 1 ml Ammoniaklösung wird dann die Titration zu Ende geführt. Der pH-Wert soll nunmehr zwischen 10 und 11 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,5). Notfalls ist die Ammoniakzugabe zu erhöhen. Sicherer ist es, das Phosphat durch Ionenaustauscher III zu entfernen.

#### Reagenzien

*Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse*

*Indikator-Puffertabletten*

*Ionenaustauscher III (stark basischer Anionenaustauscher) (LAB)*

*Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.*

*Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend*

*Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

*Triethanolamin zur Analyse*

## Calcium im Serum

Die Genauigkeit der Titration mit Titriplex® III und die Empfindlichkeit der Indikator-Puffertabletten gestatten auch Metallbestimmungen im Mikromaßstab, wie sie in der medizinischen Chemie üblich sind.

So hat sich die Calciumbestimmung im Serum gegenüber der Permanganatmethode durch die einfachere Arbeitsweise – es fallen das Auswaschen des Calciumoxalatniederschlags und die dadurch bedingten Fehlermöglichkeiten fort – im medizinischen Laboratorium durchgesetzt.

#### Ausführung der Bestimmung

2,00 ml gut zentrifugiertes Serum werden in einem rundkonischen Zentrifugenglas mit 5–6 ml bidestilliertem Wasser und 2 ml gesättigter Natriumoxalatlösung versetzt. Dann wird mit einem Glasstab gerührt, 6–12 Stunden stehen gelassen und scharf zentrifugiert. Das Zentrifugat wird dekantiert. (Waschen des Calciumoxalatniederschlags erübrigt sich, da nicht Oxalsäure, sondern Calcium titriert wird.) Der Niederschlag wird in dem Zentrifugenglas in

1 ml Salzsäure 1 mol/l gelöst. Kurz vor der Titration werden ein Viertel einer gepulverten Indikator-Puffertablette und etwa 5 ml bidestilliertes Wasser zugefügt. Hierauf wird die Lösung durch Zugabe von 2 ml Ammoniaklösung ammoniakalisch gemacht. Der pH-Wert soll zwischen 10 und 11 liegen. (Mit Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0 zu kontrollieren.) Danach wird sofort mit Titriplex® III-Lösung 0,001 mol/l von Rot bis zum Umschlag nach einem leicht graustichigen Grün titriert. Im Zweifelsfalle ist zum Vergleich ein Viertel einer gepulverten Indikator-Puffertablette in bidestilliertem Wasser zu lösen, die Lösung mit 1 ml Salzsäure 1 mol/l und 2 ml Ammoniaklösung zu versetzen und mit soviel bidestilliertem Wasser zu verdünnen, bis sie etwa das gleiche Volumen wie die Titrationslösung besitzt.

Für 2 ml Serum verbrauchte ml Titriplex® III-Lösung  $0,001 \text{ mol/l} \times 2 = \text{mg\% Ca}$ . Nach E. Lindpaintner „Zur Technik der komplexometrischen Serum-Calcium-Bestimmung“ in „Das ärztliche Laboratorium“ 3, 163 (1957) empfiehlt es sich, in Störungsfällen und um den Umschlag noch schärfer zu gestalten, mit Titriplex® III-Lösung im Überschuß zu arbeiten und den Titriplex® III-Überschuß mit Calciumsulfatlösung zurückzutitrieren. Die Titriplex® III-Lösung wird vor der Ammoniakzugabe zugefügt. Die saure Lösung kann dann ohne Schaden längere Zeit bis zur Ammoniakalisierung stehen, was bei sehr großen Bestimmungsreihen von Vorteil sein kann. Lindpaintner arbeitet mit je einer Titriplex® III- und Calciumsulfat-Lösung 0,002 mol/l, die sich direkt aus den entsprechenden Analysenpräparaten titergenau herstellen lassen.

#### Reagenzien

*Ammoniaklösung für die Reagenzserie*

*Indikator-Puffertabletten*

*Natriumoxalatlösung gesättigt: 5 g Natriumoxalat zur Analyse werden in etwa 95 ml heißem bidestilliertem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert.*

*Salzsäure 1 mol/l*

*Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend*

*Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,001 mol/l: In einem Meßkolben von 1000 ml Inhalt werden bei Bedarf 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt. Die Lösung ist in eine Polyethylenflasche umzufüllen. Zur Einstellung des Titors einer nicht frisch bereiteten Titriplex® III-Lösung 0,001 mol/l wird in einem Meßkolben von 200 ml Inhalt 1 ml Weltmanns Reagenz mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke verdünnt. 1 ml dieser Verdünnung (= 0,09 mg Ca) wird mit 1 ml Salzsäure 1 mol/l, 5 ml bidestilliertem Wasser, einem Viertel einer ge-*



pulverten Indikator-Puffertablette und 2 ml Ammoniaklösung versetzt. Hierauf wird alsbald mit Titriplex® III-Lösung 0,001 mol/l titriert. Von einer genau eingestellten Titriplex® III-Lösung 0,001 mol/l müssen hierbei 2,25 ml verbraucht werden. Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

#### Anmerkung

Für die Reagenzien sollen nur Flaschen aus Polyethylen verwendet werden, da Glasflaschen Calcium abgeben können.

In Glasflaschen aufbewahrte Ammoniaklösung wird folgendermaßen auf Calcium geprüft: 2 ml Ammoniaklösung werden mit 1 ml Salzsäure 1 mol/l und einem Viertel einer Indikator-Puffertablette versetzt. Das Gemisch muß Grün bleiben. Rotfärbung deutet auf Calciumverunreinigung hin. Die Ammoniaklösung ist dann als Reagenz nicht geeignet.

Weitere Calcium-Bestimmung mit Titriplex® VI s. S. 95.

## Cer

#### Ausführung der Bestimmung

Die Lösung, die bis etwa 50 mg Cer enthalten kann, wird mit 5 ml schwefliger Säure versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung erhitzt. Danach werden 5 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l hinzugegeben. Nach Neutralisation mit Ammoniaklösung werden noch weitere 2 ml Ammoniaklösung im Überschuß hinzugefügt. Nach Zugabe von 0,5 ml Indikatorlösung wird der Titriplex® III-Überschuß mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Gelbrot nach Violett zurücktitriert (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 14,012 mg Ce.

Die Bestimmung läßt sich auch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausführen.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Indikatorlösung: 0,1 g 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) in 100 ml Ethanol  
Schweflige Säure 5-6% SO<sub>2</sub> zur Analyse  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Eisen

Eisen läßt sich in saurem Milieu (pH etwa 2,5) mit 5-Sulfosalicylsäure oder Tiron als Indikator titrieren. Einen etwas schärferen Umschlag gibt die Rücktitration mit Thoriumnitratlösung bei pH 2 mit Xylenolorange als Indikator.

Das Eisen muß in dreiwertiger Form vorliegen. Etwa vorhandene Eisen(II)-salze werden durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Eisen(III)-salzen oxidiert.

Um Eisen von störenden Metallen zu trennen, ist es möglich, das Eisen in stark salzsaurer Lösung mit Isobutylmethylketon auszuschütteln. Wird nach Trennung der salzsauren Phase die Isobutylmethylketonphase nunmehr mit Wasser geschüttelt, so geht das Eisen in die wässrige Phase über und kann in dieser nach einer der folgenden Methoden bestimmt werden.

#### Titration mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator

Die Bestimmung ist relativ selektiv: Erdalkalien, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer, sofern sie nicht durch ihre Eigenfarbe den Indikatorumschlag beeinträchtigen, stören nicht.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Eisen(III)-salzlösung, die bis etwa 20 mg Eisen enthalten kann, wird auf etwa 100 ml mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von etwa 2,5 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5 bis 5,0), mit 1 ml Indikatorlösung versetzt und bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l titriert. Bei der Bestimmung ist darauf zu achten, daß genügend Indikator vorhanden ist, da andernfalls ein zu früher Titrationsendpunkt vorgetäuscht wird. Es ist daher zweckmäßig, am Ende der Titration noch einige Tropfen Indikatorlösung zuzusetzen. Bei erneut eintretender Rotfärbung wird die Titration mit der Titriplex® III-Lösung fortgesetzt.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,585 mg Fe.

Sollen Eisen(III)- neben Eisen(II)-verbindungen bestimmt werden, so wird wie folgt verfahren:

Nachdem die Eisen(III)-verbindungen nach obiger Methode bestimmt worden sind, wird eine zweite Probe der zu untersuchenden Lösung mit 1 bis 2 ml Salpetersäure aufgekocht, danach abgekühlt und in oben beschriebener Weise titriert. Die Differenz der Eisenwerte aus beiden Bestimmungen gibt die Menge der vorhandenen Eisen(II)-ionen an.



### Reagenzien

Indikatorlösung: 5 g 5-Sulfosalicylsäure zur Analyse werden in 95 ml destilliertem Wasser gelöst.

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Diäthylzinn geprüft zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Titration mit Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz (Tiron) als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Bei dieser Bestimmungsart kann nur dreiwertiges Eisen titriert werden. Etwa vorhandene Eisen(II)-salze werden durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Eisen(III)-salzen oxidiert. Die Eisen(III)-salzlösung, die bis 25 mg Eisen in 100 ml enthalten darf, wird auf einen pH-Wert von etwa 2,5 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0). Zu je 100 ml Lösung werden 2 ml Indikatorlösung hinzugegeben. Dann wird auf 40-50°C erhitzt und langsam bis zum Farbumschlag nach Gelb mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l titriert. Die Farbe, die bei Beginn der Titration tief blaugrün ist, bläßt gegen das Ende aus. Es wird daher zweckmäßig am Titrationsendpunkt noch etwas Indikatorlösung hinzugefügt und bei auftretender Grünfärbung die Titration langsam fortgesetzt.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,585 mg Fe.

Bei der Bestimmung stören die üblichen Begleitstoffe des Eisens ebensowenig wie bei der Titration mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator.

### Reagenzien

Indikatorlösung: 2 g Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz (Tiron) zur Analyse werden in 98 ml destilliertem Wasser gelöst.

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Diäthylzinn geprüft zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Titration mit Xylenolorange als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 10 mg Eisen enthaltende saure Eisen(III)-salzlösung wird mit 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt. Durch Zugabe von Ammo-

niacetat wird der pH der Lösung auf etwa 2 gebracht (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0). Darauf wird Xylenolorange-Indikator-Verreibung hinzugegeben und der Überschuß an Titriplex® III mit Thoriumnitrat 0,1 mol/l bis zum Umschlag nach Rot zurückgemessen (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,585 mg Fe.

### Reagenzien

Ammoniumacetat zur Analyse

Kaliumnitrat zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0

Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l: Bereitung siehe S. 14

Titriplex III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

### Anmerkung

Eisentitrationsen mit Titriplex® III-Lösung kann auch mit dem Metallindikator Chromazurol S vorgenommen werden. Siehe M. Theis, Z. analyt. Chem. 144, 351 (1955).

## Gallium

Gallium läßt sich in saurer Lösung durch Rücktitration bestimmen.

#### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 50 mg Gallium enthaltende Lösung wird auf pH 3 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0) und mit 25 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt. Nach Zugabe von 30-50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung wird mit Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Rot zurücktitriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,972 mg Ga.

Liegt Galliumoxid vor, so läßt sich dieses in Natronlauge und vorgelegter Titriplex® III-Lösung lösen.

### Anmerkung

Indium läßt sich in genau gleicher Weise titrieren. Liegen beide Verbindungen nebeneinander vor, kann Gallium in stark salzsaurer Lösung ausgeethert und so von Indium getrennt werden.



## Reagenzien

Kaliumnitrat zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit<sup>®</sup> pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit<sup>®</sup> pH 0,5–5,0

Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l: Bereitung siehe S. 14

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Gold

Die Bestimmung beruht auf der Umsetzung des Goldes mit Cyanoniccolat, wobei eine entsprechende Menge Nickel frei wird, die dann komplexometrisch bestimmt wird.

### Ausführung der Bestimmung

Etwa 50 ml Lösung, die bis 60 mg Gold enthalten kann, werden gegen Bromkresolgrün als Indikator neutralisiert. Danach wird mit 5 ml Salzsäure 0,1 mol/l und 10 ml einer Kaliumtetracyanonniccolat(II)-Lösung 2,5% in Wasser versetzt. Nach dem Mischen mit 10 ml Pufferlösung pH 10 werden 50 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l zugefügt. Die Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung muß im Überschuß vorhanden sein. Sollte eine leichte Trübung auftreten, so wird weitere Pufferlösung pH 10 bis zum Verschwinden der Trübung zugesetzt. Nach 15 min wird nach Zugabe einer Messerspitze Ascorbinsäure (etwa 0,1 g) und einer Indikator-Puffertablette mit Mangansulfatlösung 0,01 mol/l titriert. Der Farbumschlag erfolgt von Grün nach Rot. In einem Blindversuch ist die Kaliumtetracyanonniccolatlösung auf einen etwaigen Gehalt an freiem Nickel und auf andere Fremdmetallspuren zu prüfen.

Färbt sich nach Zusatz der Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung die Lösung rot, so ist mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l bis zum Farbumschlag nach Graugrün zu titrieren. Die für 10 ml Kaliumtetracyanonniccolatlösung im Blindversuch verbrauchte Menge Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l ist von dem Gesamtverbrauch in Abzug zu bringen.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l = 1,97 mg Au.

## Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Ascorbinsäure zur Analyse

Bromkresolgrünlösung: 0,04 g Bromkresolgrün Indikator werden mit 0,58 ml Natronlauge 0,1 mol/l angerieben. Abschließend wird mit Ethanol oder destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Indikator-Puffertabletten

Kaliumtetracyanonniccolatlösung 2,5%: 2,5 g Kaliumtetracyanonniccolat(II) 22–23% Ni werden in 97,5 ml destilliertem Wasser gelöst.

Mangan(II)-sulfatlösung 0,01 mol/l: 1,6901 g Mangan(II)-sulfat-1-hydrat zur Analyse werden im Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Der Gehalt der Lösung muß titrimetrisch kontrolliert werden (vgl. Abschnitt Mangan, S. 46).

Pufferlösung pH 10: siehe S. 21

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l: 10 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l werden bei Bedarf im Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

## Kobalt

### Titration mit Murexid als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die saure Lösung, die in 100 ml nicht mehr als 25 mg Kobalt(II)-salz enthalten darf, wird mit Ammoniaklösung etwa 1 mol/l bis zu einem pH-Wert von etwa 6 versetzt (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 oder Spezial-Indikatorpapier pH 5,4–7,0). Nach Zugabe einiger Tropfen Murexidlösung entsteht eine orangefarbene Farbe. Danach wird noch solange Ammoniaklösung etwa 1 mol/l hinzugegeben, bis die Farbe nach Gelb umschlägt. Nun wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Violett titriert (Mikrobürette). Entsteht bei der Titration infolge schlechter Pufferung der Lösung ein zu starker pH-Abfall, so geht die Gelbfärbung in Orange über. In diesem Fall ist erneut Ammoniaklösung etwa 1 mol/l bis zur Gelbfärbung zuzusetzen und bis zur Violettfärbung weiterzutitrieren.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 5,893 mg Co.

Die Titration läßt sich noch sehr genau mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l durchführen. Schwermetalle stören.

## Reagenzien

Ammoniaklösung etwa 1 mol/l: 7 g Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse werden mit 93 ml destilliertem Wasser gemischt.

Murexidlösung: Etwa 0,1 g Murexid werden mit einigen ml Wasser angeschlämmt. Nach gutem Durchschütteln und nach dem Absitzenlassen wird die überstehende gesättigte Lösung klar abgossen. Die Murexidlösung ist bei Bedarf jeweils frisch zu bereiten.



Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier pH 5,4–7,0  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Titration mit Brenzcatechinviolett als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Lösung, die in 100 ml höchstens 5–6 mg Kobalt enthalten darf, wird mit 10 ml Pufferlösung pH 8,9 sowie mit 0,2–0,3 ml Indikatorlösung versetzt. Es wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Blau nach Rotviolett titriert (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,893 mg Co.

#### Reagenzien

Indikatorlösung: 0,1 g Brenzcatechinviolett in 100 ml Wasser  
Pufferlösung pH 8,9: siehe S. 21  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Lösung, die in 100 ml höchstens 5–6 mg Kobalt enthalten darf, wird mit 5 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt. Ist die Lösung sauer, so ist sie nach Zugabe der Titriplex® III-Lösung mit Natronlauge annähernd zu neutralisieren (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Nach Zugabe von einer Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung wird alsbald mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum scharfen Umschlag von Grün nach Rot titriert (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,893 mg Co.

Die Bestimmung läßt sich sehr gut auch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l und Zinksulfatlösung 0,01 mol/l ausführen. Die komplexometrische Bestimmung größerer Kobaltmengen läßt sich nicht durchführen, da die auftretenden Kobaltamminkomplexe recht stabil sind und ihre rote Eigenfarbe die Bestimmung stört. Die Lösungen sind daher stets auf den oben angegebenen Kobaltgehalt (5–6 mg/100 ml) zu verdünnen. Die Methode ist dann von Vorteil, wenn das Kobalt erst von störenden Begleitstoffen durch Fällung (z. B. als Kobalt-Pyridinrhodanid) abgetrennt worden ist.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Indikator-Puffertabletten  
Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l  
Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend  
Universal-Indikatorpapier pH 1–10

### Titration mit Xylenolorange als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die in 200 ml bis zu 25 mg Kobalt enthaltende Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit Natriumacetat oder Hexamethylentetramin auf pH 5–6 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Neutralit® pH 5,0–10,0 oder Spezial-Indikatorpapier Neutralit® pH 5,5–9,0), mit etwa 50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung oder 0,1 ml Indikatorlösung versetzt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Violetrot nach Gelb titriert.

#### Reagenzien

Hexamethylentetramin zur Analyse  
Indikatorlösung: 0,5 g Xylenolorange in 100 ml Wasser  
Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse  
Spezial-Indikatorstäbchen Neutralit® pH 5,0–10,0 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier Neutralit® pH 5,5–9,0  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

### Kupfer

Die Bestimmung mit Chromazurol S als Indikator zeigt eine größere Spezifität als die mit Murexid (s. S. 43). Aluminium und Eisen stören; beide Metalle können jedoch vorher durch Ammoniaklösung ausgefällt und entfernt werden. Ist es notwendig, die Titration in saurer Lösung vorzunehmen, so wird mit Vorteil der Metallindikator 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (s. S. 43) herangezogen.

## Titration mit Chromazurol S als Indikator

### Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Kupfer(II)-salzlösung, die in 100 ml bis zu 30 mg Kupfer(II)-salz enthalten kann, wird mit 5 ml Natriumacetatlösung etwa 2 mol/l versetzt. Der pH-Wert der Lösung soll bei etwa 6 liegen (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Nach Zugabe von etwa 0,3 ml Indikatorlösung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Blau nach Grün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,354 mg Cu.

Die Titration läßt sich auch sehr gut mit Titriplex® III-Lösung 0,05 mol/l ausführen.

Liegt das Kupfer in einwertiger Form vor, so wird die Lösung zunächst mit 0,5 ml Salpetersäure erhitzt. Nach Zugabe von Ammoniaklösung bis zur eben beginnenden Blaufärbung und von 5 ml Natriumacetatlösung etwa 2 mol/l wird die Bestimmung wie oben beschrieben ausgeführt.

Liegt das Kupfer(I)-salz und das Kupfer(II)-salz in stark ammoniakalischer Lösung vor, so sind Ammoniak und Ammoniumsalze vorher durch Abrauchen möglichst zu entfernen, da eine hohe Ammoniumsalzkonzentration stört. Die Methode läßt sich auch zur Bestimmung von Kupfer(I)-salz neben Kupfer(II)-salz anwenden, wenn zunächst die direkte Titration unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt wird. Auf diese Weise wird der Anteil der Kupfer(II)-verbindung ermittelt. Danach wird eine weitere Menge Lösung mit Salpetersäure oxidiert und die Bestimmung, die nun das gesamte Kupfer erfaßt, wie angegeben ausgeführt.

### Literatur

M. Theis, Z. analyt. Chem. 144, 276 (1953).

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikatorlösung: 0,4 g Chromazurol S in 100 ml Wasser

Natriumacetatlösung etwa 2 mol/l: 27,2 g Natriumacetat indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse werden zu 100 ml in destilliertem Wasser gelöst.

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Dibirzon geprüft zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0-14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1-10

## Titration mit Murexid als Indikator

Diese Bestimmung eignet sich vorwiegend für Mikrotitrationen bei Abwesenheit von Fremdmetallen außer den Alkalien.

### Ausführung der Bestimmung

Die Probelösung, die nicht mehr als 20 mg Kupfer in 100 ml enthalten darf, wird mit so viel verdünnter Ammoniaklösung versetzt, bis sich das entstandene Hydroxid gerade wieder löst. Ein größerer Überschuß ist zu vermeiden, der pH-Wert 8 darf nicht überschritten werden (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Notfalls ist durch Ammoniumchloridzugabe der pH-Wert unter 8 zu senken. Nach Zugabe von 1-2 Tropfen Indikatorlösung wird sofort mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l bis zum Farbumschlag von Orange gelb nach Kräftigviolett titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l = 0,635 mg Cu.

### Reagenzien

Ammoniaklösung verdünnte: 1 Teil Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse wird mit 5 Teilen Wasser verdünnt.

Ammoniumchlorid zur Analyse

Indikatorlösung: Etwa 0,1 g Murexid wird mit einigen ml Wasser angeschlämmt. Nach gutem Durchschütteln und nach dem Absetzen wird die überstehende gesättigte Lösung klar abgossen. Die Murexidlösung ist bei Bedarf jeweils frisch zu bereiten.

Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l: 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l werden im Meßkolben mit destilliertem Wasser zu 100 ml verdünnt.

Universal-Indikatorstäbchen pH 0-14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1-10

## Titration in saurer Lösung mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR)

Auch bei dieser Titration muß das Kupfer vorher von den störenden Fremdmetallen abgetrennt werden.

### Ausführung der Bestimmung

Die schwach saure bis neutrale Probelösung, die in 100 ml bis etwa 50 mg Kupfer enthalten darf, wird mit 0,5 ml Salzsäure und 2 g Ammoniumacetat versetzt. Nach Zugabe von 0,5 ml Indikatorlösung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l von Gelbrot über Violett nach Grün titriert. Am Ende der Titration ist die Titriplex® III-Lösung langsam zuzugeben.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,354 mg Cu.



## Reagenzien

Ammoniumacetat zur Analyse

Indikatorlösung: 0,1 g 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR) in 100 ml Wasser

Salzsäure min. 25% (etwa 1,125) zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Lanthan

### Titration mit Dithizon als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 0,1 g Lanthan enthaltende Lösung wird auf etwa 30 ml verdünnt, mit 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt und 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten werden 10 ml Acetat-Pufferlösung, 50 ml Methanol und 0,5 ml einer Dithizonlösung 0,05% in Methanol hinzugegeben. Das pH muß bei 4,6 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 oder Spezial-Indikatorpapier 3,8–5,4). Danach wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Rosarot titriert (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 13,891 mg La.

## Reagenzien

Acetat-Pufferlösung pH 4,66

Dithizon zur Analyse

Methanol zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

### Titration mit Xylenolorange als Indikator

#### Ausführende Bestimmung

Die bis zu 0,1 g Lanthan enthaltende Lösung wird bis auf etwa 100 ml mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat oder Hexamethylenetetramin auf pH 6 eingestellt (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier), mit 50–100 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung versetzt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l nach Reingelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 13,891 mg La.

## Reagenzien

Hexamethylenetetramin zur Analyse

Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Magnesium

Bei Anwesenheit von Phosphat wird auf die Angaben bei der Calciumbestimmung (S. 32) verwiesen. Vorhandene Erdalkalien werden mittitriert. Eisen und Mangan bis etwa 5 mg und Aluminium lassen sich durch Triethanolamin tarnen. Über die Trennung von weiteren Metallen siehe S. 71, 76, 84, 85.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Magnesiumsalzlösung, die bis zu 50 mg Magnesium in 100 ml enthalten darf, wird auf etwa 100 ml verdünnt. Ist die Lösung sehr sauer, wird sie mit Natronlauge annähernd neutralisiert. Es werden eine Indikator-Puffertablette und nach deren Lösung 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Dann wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum deutlich erfolgenden Umschlag von Rot nach Grün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,431 mg Mg.

Infolge der Schärfe des Umschlags kann die Titration bei Vorliegen kleinster Magnesiummengen auch mit Titriplex® III-Lösung 0,001 mol/l ausgeführt werden.

## Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 20 ml destilliertem Wasser gelöst.

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Triethanolamin zur Analyse

## Mangan

Zweiwertige Fremdmetalle sowie größere Mengen Eisen stören und sind vorher abzutrennen.

### Ausführung der Bestimmung

Die Mangan(II)-salzlösung, die bis zu 30 mg Mangan enthalten kann, wird mit 2–5 ml einer 5%igen Kaliumnatriumtartratlösung und 1,5–2 ml Ammoniaklösung versetzt. Nach Zugabe einer Messerspitze Ascorbinsäure wird auf 70–80 °C erwärmt und eine Indikator-Puffertablette hinzugefügt. Der pH-Wert der Lösung muß jetzt zwischen 10 und 11 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0). Dann wird langsam mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum bleibenden Umschlag von Rot nach Grün titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 5,494 mg Mn.

Die Bestimmung kann auch in Form einer Rücktitration ausgeführt werden (bei größeren Manganmengen). Die Mangansalzlösung wird in diesem Fall mit einer gemessenen Menge Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l im Überschuß versetzt, worauf einige Kriställchen Ascorbinsäure, 1,5 ml Ammoniaklösung und eine Indikator-Puffertablette hinzugegeben werden. Dann wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Grün nach Rot titriert.

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Ascorbinsäure zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Kaliumnatriumtartratlösung 5%: 5 g Kaliumnatriumtartrat zur Analyse werden in 95 ml destilliertem Wasser gelöst.

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

## Natrium

Die Methode beruht auf der Fällung des Natriums mit Zinkuranylacetat und Bestimmung des Zinks im isolierten Niederschlag nach Bindung des Urans als Carbonatokomplex.

### Ausführung der Bestimmung

Die neutrale oder schwach essigsäure Lösung, die bis zu 25 mg Natrium enthalten kann, wird mit Zinkuranylacetatlösung versetzt. Für jedes Milligramm

Natrium werden 2–3 ml Reagenzlösung benötigt. Nach 12stündigem Stehen in Eis wird der Niederschlag durch einen gut gereinigten Glas- oder Porzellanfiltertiegel abgesaugt und danach 3–4mal mit Ethanol gewaschen. Der im Becherglas verbliebene Niederschlag wird in etwa 10–20 ml Salzsäure 1 mol/l auf dem Wasserbad gelöst. Diese Lösung wird langsam durch den Filtertiegel gegeben, bis sich der gesamte Niederschlag völlig gelöst hat. Danach wird 4–5mal mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden vereinigt und mit frisch bereiteter oder in Polyethylenflasche aufbewahrter 10%iger Ammoniumcarbonatlösung neutralisiert. Dann werden noch etwa 2–3 ml Ammoniumcarbonatlösung im Überschuß hinzugegeben, um das gesamte Uran als Carbonatokomplex zu binden und in Lösung zu halten. Nach Zugabe von 1–2 Indikator-Puffertabletten und 2–4 ml Ammoniaklösung wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag nach Grün titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 2,299 mg Na.

### Reagenzien

Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Ammoniumcarbonatlösung 10%: 10 g Ammoniumcarbaminat zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.

Indikator-Puffertabletten

Natriumchlorid krist. zur Analyse

Salzsäure 1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Zinkuranylacetatlösung:

Lösung A: 10 g Uranylacetat zur Analyse werden in 2 g Essigsäure min. 96% (etwa 1,06) zur Analyse unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Lösung B: 30 g Zinkacetat zur Analyse werden mit 1 g Essigsäure min. 96% (etwa 1,06) zur Analyse angerührt. Dann wird zu 50 ml mit destilliertem Wasser gelöst.

Die warmen Lösungen A und B werden vereinigt. Nach Zugabe von einer Spur Natriumchlorid wird 24 Stunden stehen gelassen und von dem Niederschlag abfiltriert.

## Nickel

Cadmium, Kobalt und Zink stören auch in kleinen Mengen. Quecksilber kann mit Kaliumjodid maskiert werden, Erdalkalien und Seltene Erden werden mittels Fluorid maskiert.



### Titration mit Murexid als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die saure Nickelsalzlösung, die nicht mehr als 15 mg Nickel in 100 ml enthalten soll, wird bis zur Bildung des Nickelamminkomplexes mit Ammoniaklösung versetzt. Danach wird die Indikatorlösung bis zur kräftigen Gelbfärbung hinzugegeben. Tritt dabei nur eine organgegelbe Farbe auf, so liegt der pH-Wert der Lösung noch unter 10; es ist dann weiterer Ammoniakzusatz bis zum Umschlag nach Gelb erforderlich. Dann wird stark verdünnt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l auf einen violetten Farbton titriert. Kurz vor dem Titrationsendpunkt werden noch einige ml Ammoniaklösung hinzugefügt. Nun wird bis zum sehr scharf erfolgenden Farbwechsel von Gelb nach Blauviolett titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,871 mg Ni.

Die Bestimmung läßt sich noch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l und Zinksulfatlösung 0,01 mol/l ausführen.

#### Reagenzien

*Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse*

*Indikatorlösung: Etwa 0,1 g Murexid wird mit einigen ml Wasser angeschlämmt. Nach gutem Durchschütteln und nach dem Absitzenlassen wird die überstehende gesättigte Lösung klar abgossen. Die Murexidlösung ist bei Bedarf jeweils frisch zu bereiten.*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

### Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die schwach saure bis annähernd neutrale Lösung, die in 100 ml nicht mehr als 10 mg Nickel enthalten soll, wird mit Ammoniaklösung bis zur Bildung des Nickelamminkomplexes versetzt. Danach werden 5 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l und eine Indikator-Puffertablette hinzugefügt. Der pH-Wert soll bei 10–11 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0). Der Titriplex® III-Überschuß wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l zurückgemessen. Farbumschlag: grün–rot.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,871 mg Ni.

Die Bestimmung läßt sich sehr exakt auch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l und Zinksulfatlösung 0,01 mol/l ausführen.

#### Reagenzien

*Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse*

*Indikator-Puffertabletten*

*Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend*

*Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

*Zinksulfatlösung 0,1 mol/l*

*Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®*

### Titration mit Brenzcatechinviolett als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Lösung, die in 100 ml höchstens 30 mg Nickel enthalten soll, wird mit 10 ml Pufferlösung pH 8,9 sowie mit 0,2–0,3 ml Indikatorlösung versetzt. Es wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Blau nach Violett titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,871 mg Ni.

#### Reagenzien

*Indikatorlösung: 0,1 g Brenzcatechinviolett in 100 ml Wasser*

*Pufferlösung pH 8,9: siehe S. 21*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

### Palladium

Palladium läßt sich in saurer Lösung durch Rücktitration mit Thoriumnitratlösung bestimmen. Die übrigen Platinmetalle stören dabei nicht.

#### Ausführung der Bestimmung

Die saure, bis zu etwa 50 mg Palladium enthaltende Lösung wird mit 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt und darauf mit Ammoniumacetat auf einen pH-Wert von etwa 3 gebracht (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0). Nach Zugabe von etwa 100 mg Xylenorange-Indikator-Verreibung wird mit Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Rot titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 10,64 mg Pd.

## Reagenzien

Ammoniumacetat zur Analyse  
Spezial-Indikatorstäbchen Acilit<sup>®</sup> pH 0–6 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier Acilit<sup>®</sup> pH 0,5–5,0  
Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l: Bereitung siehe S. 14  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>  
Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Quecksilber

Das Quecksilber muß als Quecksilber(II)-salz vorliegen. Einwertiges Quecksilber ist mit Salpetersäure zu oxidieren und die überschüssige Salpetersäure mit Natronlauge zu neutralisieren. Halogenide und Cyanide stören.

### Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Lösung, die in 100 ml bis zu etwa 0,3 g Quecksilber(II)-salz enthalten kann, wird mit 25 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l versetzt. Nach etwa 5 Minuten werden 1 Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Der Überschuß an Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Rosarot zurücktitriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 20,059 mg Hg.

Um die Bestimmung selektiv zu machen, wird bei störenden Begleitelementen wie folgt verfahren: Die nach dieser Bestimmungsweise austitrierte Lösung wird mit 1–2 g Kaliumjodid versetzt. Dabei setzt sich der Quecksilberchelatkomples zu Kaliumquecksilberjodid und Ethylendinitrietetraacetat um. Letzteres wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l titriert.

1 ml Zinksulfatlösung 0,1 mol/l = 20,059 mg Hg.

Das Kaliumjodid kann auch durch Natriumthiosulfat ersetzt werden.

## Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Indikator-Puffertabletten  
Kaliumjodid neutral zur Analyse  
Natriumthiosulfat zur Analyse

Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plättchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Diibizol geprüft zur Analyse

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

### Titration mit Xylenolorange als Indikator

#### Ausführung der Bestimmung

Die in 100 ml etwa 0,5 g Quecksilber(II)-salz (Nitrat oder Acetat) enthaltende Lösung wird mit Hexamethylentetramin versetzt, bis die Lösung einen pH-Wert von etwa 6 aufweist (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Nach Zugabe von etwa 0,1 g Xylenolorange-Indikator-Verreibung wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l von Violett nach Gelb titriert.

1 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l = 20,059 mg Hg.

## Reagenzien

Hexamethylentetramin zur Analyse

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Silber

Die Bestimmung beruht auf der Umsetzung der Silberionen mit Cyanonickolat, wobei eine entsprechende Menge Nickel frei wird, die komplexometrisch erfaßt wird.

#### Ausführung der Bestimmung

5 g Kaliumtetracyanonickolat werden in 50 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2 ml Ammoniaklösung versetzt und eine Indikator-Puffertablette hinzugegeben. Sollte die Lösung freies Nickel oder Fremdmetallspuren aufweisen, so tritt eine Rosafärbung auf. Es muß dann mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l auf Grünfärbung titriert werden. Zu dieser Lösung werden eine bis maximal 0,5 g Silber enthaltende Substanz- oder Lösungsmenge und 25 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l hinzugefügt. Dann wird kräftig umgeschüttelt, ganz kurz auf 40°C erwärmt, bis die Lösung eben eine Grünfärbung an-



genommen hat und der Titriplex® III-Überschuß sofort mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Rot zurücktitriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 21,574 mg Ag.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Kaliumtetracyanonickolat (II): Kaliumnickel (II)-cyanid 22–23% Ni

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Strontium

Die Lösung soll annähernd neutral sein; falls sauer, ist sie mit Natronlauge zu neutralisieren. Eine höhere Konzentration an Ammoniumsalzen ist zu vermeiden, da dadurch der pH-Wert der Titrationslösung unter 11 herabgedrückt wird. Schwermetalle werden bei der stark alkalischen Reaktion meist ausgefällt. Die Ammin-Komplexbildner können durch Zugabe von etwas festem Kaliumcyanid getarnt werden, jedoch empfiehlt es sich dann, die Bestimmung unter Vorlage von Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l und Rücktitration mit Bariumchloridlösung vorzunehmen.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Lösung, die in 100 ml Wasser bis etwa 0,2 g Strontium enthalten darf, wird mit etwa dem gleichen Raumteil Ethanol oder Methanol, mit 10 ml Ammoniaklösung und mit 0,5 ml Phthaleinpurpur-Mischindikatorlösung versetzt, worauf mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Violett nach Gelbgrün titriert wird.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 8,762 mg Sr.

Die Titration kann auch noch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausgeführt werden.

Literatur siehe Barium, S. 24.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Bariumchlorid zur Analyse

Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse

Kaliumcyanid zur Analyse

Methanol (Methylalkohol) zur Analyse

Phthaleinpurpur-Mischindikatorlösung: siehe S. 19

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Thallium

Thallium(I)-salze sind zu oxidieren, da sich nur Thallium(III)-salze bestimmen lassen.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Lösung, die in 100 ml etwa 50 mg Thallium(III) enthalten darf, wird mit Acetat-Pufferlösung bzw. Natriumacetat auf den pH-Wert von etwa 5 gebracht (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 oder Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4) und nach Zugabe von 0,4 ml PAN-Indikatorlösung mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Rot nach Gelb titriert (Mikrobürette).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,437 mg Tl.

Die Titration läßt sich noch mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l durchführen. Anstelle des PAN-Indikators kann auch Xylenolorange als Indikator Verwendung finden.

#### Reagenzien

Acetat-Pufferlösung pH 4,66

Natriumacetat zur Analyse indifferent gegen Kaliumpermanganat

PAN-Indikatorlösung: 0,1 g 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) wird in

100 g absolutem Ethanol zur Analyse gelöst.

Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Thorium

Thorium läßt sich relativ selektiv titrieren, da die Bestimmung in saurem Medium erfolgen kann. Wismut, Zirkon, Eisen und Quecksilber stören. Von Anionen stören Sulfate, Fluoride sowie Komplexbildner wie Citrate, Oxalate, Tartrate.

## Bestimmung mit Brenzcatechinviolett als Indikator

### Ausführung der Bestimmung

Die Thoriumnitratlösung, die in 100 ml höchstens 100 mg Thorium enthalten darf, wird durch Salpetersäure- oder Ammoniakzugabe auf einen pH-Wert von 2–3 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6,0 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0). Nach Zugabe von etwa 0,1 ml Indikatorlösung färbt sich die Titrationsflüssigkeit rot. Nun wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 23,204 mg Th.

Die Bestimmung kann auch im Mikromaßstab mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausgeführt werden.

### Literatur

Malat, Suk, Ryba, „Complexometric Titrations (Chelatometry) VI. Pyrocatechol Violet as a New Specific Indicator. The Determination of Th“. Chem. Listy 48, 533 (1954).

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikatorlösung: 0,1 g Brenzcatechinviolett wird in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.

Salpetersäure etwa 25%: 300 ml Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Dithizon geprüft zur Analyse werden mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt.

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Titration mit Xylenolorange als Indikator

### Ausführung der Bestimmung

Die Lösung, die nicht mehr als 0,1 g Th in 100 ml enthalten darf, wird mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von 1–2 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0). Nach Zugabe von etwa 50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum sehr scharf erkennbaren Farbumschlag von Rot nach Gelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 23,204 mg Th.

Die Bestimmung läßt sich in gleicher Weise im Mikromaßstab mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausführen.

### Reagenzien

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Dithizon geprüft zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Wismut

Wismutbestimmungen werden mit Xylenolorange, Pyrogallolrot oder Brenzcatechinviolett in salpetersaurer Lösung ausgeführt. Es stört im wesentlichen Thorium.

Dreiwertiges Eisen ist mit Ascorbinsäure zu reduzieren. Komplexbildner wie Citronensäure, Oxalsäure und Weinsäure, ebenso größere Mengen Chloride, Fluoride und Phosphate sollen nicht zugegen sein.

## Titration mit Xylenolorange als Indikator

### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 0,1 g Bi enthaltende Lösung des Wismutsalzes, das als Nitrat vorliegen soll, wird so lange mit Salpetersäure versetzt, bis die Salpetersäurekonzentration 0,1 mol/l bis 0,2 mol/l beträgt. Nach Zugabe von 1 Tropfen Xylenolorangelösung oder je 30 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung für je 100 ml Probelösung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l titriert, bis die rote Farbe in ein leuchtendes Citronengelb umschlägt.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,898 mg Bi.

Die Bestimmung läßt sich auch im Mikromaßstab mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausführen.

### Reagenzien

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Dithizon geprüft zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Xylenolorangelösung bzw. Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Titration mit Pyrogallolrot als Indikator

### Ausführung der Bestimmung

Die salpetersaure Wismutlösung, die je 100 ml nicht mehr als 80 mg Wismut enthalten soll, wird durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniaklösung auf ein



pH von 2–3 gebracht (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0). Nach Zugabe von 0,5–1,0 ml Pyrogallolrotlösung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Rot nach Orange gelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,898 mg Bi.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Pyrogallolrotlösung: siehe S. 20

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

#### Titration mit Brenzcatechinviolett als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die salpetersaure Wismutsalzlösung, die in 100 ml höchstens 50 mg Wismut enthalten soll, wird mit 0,2–0,3 ml Brenzcatechinviolett-Lösung versetzt. Wird die Lösung dabei intensiv blau, so hat sie die richtige Acidität. Ist die entstandene Farbe nach dem Indikatorzusatz jedoch violett, so ist die Lösung zu sauer und muß durch sorgfältigen Ammoniakzusatz auf einen pH-Wert von 2–3, d. h. bis zur Bildung der blauen Farbe, abgestumpft werden. Darauf wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert. Knapp vor dem Titrationsendpunkt entsteht vorübergehend eine violette Färbung.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,898 mg Bi.

Die Schärfe des Umschlags gestattet, die Bestimmung auch im Mikromaßstab mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l und 0,1 ml Brenzcatechinviolett-Lösung auszuführen.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Brenzcatechinviolett-Lösung: 0,1 g Brenzcatechinviolett wird in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Diäthylen geprüft zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Zink

#### Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

Magnesium, Erdalkalien sowie Schwermetalle werden mittitriert. Bei der Anwesenheit dieser Metalle wird auf die folgende Methode mit 3,3'-Dimethylnaphthidin als Indikator verwiesen.

##### Ausführung der Bestimmung

Die zu titrierende Zinksalzlösung wird auf etwa 100 ml mit destilliertem Wasser verdünnt. Sollte die Lösung sehr stark sauer sein, wird mit Natronlauge annähernd neutralisiert (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Darauf werden eine Indikator-Puffertablette und nach deren Lösung 1 ml Ammoniaklösung hinzugesetzt. Dann wird alsbald mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag nach Grün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn.

Die Titration läßt sich infolge der Schärfe des Umschlags auch im Mikromaßstab mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausführen.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

#### Titration mit 3,3'-Dimethylnaphthidin als Indikator

Diese Methode eignet sich besonders zur Bestimmung von Zink neben Magnesium und Calcium, die bei der vorhergehenden Methode mit erfaßt werden. Cadmium wird mittitriert.

##### Ausführung der Bestimmung

Die zu titrierende Lösung, die bis zu 0,1 g Zink enthalten darf, wird auf etwa 100 ml mit destilliertem Wasser verdünnt. Der Lösung werden 0,05 ml einer frisch bereiteten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung 1%, 0,15 ml Indikatorlösung und 3 ml Natriumacetatlösung 1 mol/l hinzugefügt. Der pH-Wert soll bei 5–6 liegen (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Evtl. ist etwas Salzsäure 1 mol/l hinzuzugeben. Die Lösung soll eine violette

Farbe aufweisen. Dann wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l auf farblos titriert. Gegen Ende der Titration ist zwischen den einzelnen Zugaben der Titrationsflüssigkeit eine Wartezeit von mindestens 15 Sekunden einzuhalten. Am Titrationsendpunkt muß etwa 1 Minute nach der Zugabe des letzten Tropfens die Rosafärbung völlig verschwunden und die Lösung farblos sein.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn.

#### Literatur

E. G. Brown, T. J. Hayes, *Analyt. Chim. Acta* 9, 6 (1953).

#### Reagenzien

*Indikatorlösung: 0,1 g 3,3'-Dimethylnaphthibidin wird in 10 ml Essigsäure 100% (etwa 1,06) indifferent gegen Chromsäure zur Analyse unter gelindem Erwärmen gelöst.*

*Kaliumhexacyanoferrat(III) zur Analyse*

*Natriumacetatlösung etwa 1 mol/l: 13,6 g Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse werden zu 100 ml in destilliertem Wasser gelöst.*

*Salzsäure etwa 1 mol/l: 8 ml Salzsäure rauchend min. 37% (etwa 1,19) zur Analyse werden mit 92 ml destilliertem Wasser verdünnt.*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

*Universal-Indikatorstäbchen pH 0-14 nicht blutend*

*Universal-Indikatorpapier pH 1-10*

## Zinn

Zinn, das in zweiwertiger Form vorliegen muß, läßt sich in mit Natriumacetat gepuffert Lösung direkt mit Xylenolorange oder durch Rücktitration mit Dithizon als Indikator bestimmen.

Die mit Dithizon bzw. Xylenolorange reagierenden Metalle stören und sind durch Elektrolyse, Extraktion oder durch andere Verfahren abzutrennen.

#### Titration mit Xylenolorange als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die schwach saure, bis zu 100 mg Sn enthaltende Lösung wird mit Wasser auf etwa 200 ml verdünnt und mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von etwa 4 (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0) eingestellt. Nach Zugabe von 30-50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum scharf erfolgenden Farbumschlag von Rot nach Gelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 11,869 mg Sn.

#### Reagenzien

*Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse*

*Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 nicht blutend*

*Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

*Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20*

#### Titration mit Dithizon als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

25 ml der neutralen bis schwach sauren Lösung, die bis 50 mg Zinn enthalten darf, werden mit 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten werden 10 ml Acetat-Pufferlösung hinzugefügt. Die Lösung wird hierauf auf etwa 50 ml verdünnt. Der pH-Wert der Lösung soll 4,4-4,8 betragen (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0-7,0 oder Spezial-Indikatorpapier pH 3,8-5,4). Nach Zugabe von etwa 50 ml Methanol und 0,2 ml Dithizonlösung 0,05% in Methanol wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zur Rosarotfärbung titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 11,869 mg Sn.

#### Reagenzien

*Acetat-Pufferlösung pH 4,66*

*Dithizon zur Analyse*

*Methanol zur Analyse*

*Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0-7,0 nicht blutend*

*Spezial-Indikatorpapier pH 3,8-5,4*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

*Zinksulfatlösung 0,1 mol/l*

*Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®*

## Zirkon

#### Titration mit Xylenolorange als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die in 100 ml bis zu 50 mg Zirkon enthaltende Lösung wird auf einen pH-Wert von 2-3 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0-6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5-5,0) und mit 10 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt. Nach Zugabe von 30-50 mg Xylenolorange-Indi-



kator-Verreibung wird mit Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 9,122 mg Zr.

#### Reagenzien

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend  
Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0  
Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l: *Bereitung siehe S. 14*  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l  
Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®  
Xylenolorange-Indikator-Verreibung: *siehe S. 20*

Eine Zirkonbestimmung durch Rücktitration mit Eisen(III)-salz, bei der lediglich die Anwesenheit von Eisen, Thorium, Aluminium und seltenen Erden stört, empfehlen C. W. Milner und P. J. Phennak, A Volumetric Procedure for the Determination of Zirkon in its Binary Alloys with Uranium, Analyst 79, 475 (1954).

#### Titration mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator

##### Ausführung der Bestimmung

Die saure Lösung, die bis etwa 0,2 g Zirkon enthalten darf, wird mit 25 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Ammoniaklösung bis zu einem pH-Wert von 6–7 (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier) wird aufgeköcht und etwa 2 min im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten werden 1 ml Essigsäure und 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Der pH-Wert soll danach etwa 5 betragen (Universal-Indikatorstäbchen). Nach Zugabe von 5 ml Indikatorlösung wird mit einer eingestellten Eisen(III)-chloridlösung 0,1 mol/l der Überschuss an Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum bestehenbleibenden Umschlag nach Orange zurücktitriert.

Die Einstellung der Eisenlösung gegen Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l erfolgt wie bei Eisen beschrieben (siehe S. 35).

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 9,122 mg Zr.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
Eisen(III)-chloridlösung 0,1 mol/l: 27,030 g Eisen(III)-chlorid zur Analyse werden in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser zu 1000 ml gelöst.  
Essigsäure min. 96% (etwa 1,06) zur Analyse

Indikatorlösung: 5 g 5-Sulfosalicylsäure zur Analyse werden in 95 ml destilliertem Wasser gelöst.

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

## Bestimmung von Anionen

Arsenit und Arsenat siehe Arsen (Seite 23)

## Cyanid

Aus Cyanid und Nickelsalz bildet sich der beständige Tetracyanonickelkomplex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Wird mit eingestellter Nickelsalzlösung gearbeitet, so kann der Nickelüberschuß mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bestimmt werden.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Alkalicyanidlösung, die bis höchstens 90 mg Cyanid enthalten darf, wird mit 10 ml Nickelsulfatlösung 0,1 mol/l versetzt. Nach Zugabe von etwa 3 ml Ammoniaklösung wird mit destilliertem Wasser verdünnt. Hierauf werden einige Tropfen Indikatorlösung bis zur Gelbfärbung hinzugegeben. Dann wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Violett titriert (Mikrobürette). Zweckmäßigerweise werden vor dem Titrationsendpunkt noch wenige Milliliter Ammoniaklösung hinzugesetzt. Die Differenz aus der vorgelegten Menge Nickelsulfatlösung und der verbrauchten Menge Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l liegt der Berechnung des Cyanidgehaltes zugrunde.

1 ml Nickelsulfatlösung 0,1 mol/l = 10,407 mg  $\text{CN}^-$ .

Die Schärfe des Umschlages erlaubt, die Titration auch mit Nickelsulfatlösung 0,01 mol/l und Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l durchzuführen.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikatorlösung: Etwa 0,1 g Murexid wird mit einigen ml destilliertem Wasser angeschlämmt. Nach gutem Durchschütteln und nach dem Absitzenlassen wird die überstehende gesättigte Lösung klar abgegossen. Die Murexidlösung ist bei Bedarf jeweils frisch zu bereiten.



Nickelsulfatlösung 0,1 mol/l: Etwa 28 g Nickel(II)-sulfat zur Analyse werden in einem Meßkolben von 1000 ml in destilliertem Wasser gelöst. Dann wird mit destilliertem Wasser bis zur Marke verdünnt. Die genaue Einstellung erfolgt gegen Murexid (siehe S. 48).

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Fluorid

Fluorid, das als Ammonium- oder Alkalisalz vorliegen muß, wird mit eingestellter Calciumchloridlösung gefällt. Das überschüssige Calciumsalz wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bestimmt.

### Ausführung der Bestimmung

Die neutrale Lösung, die bis etwa 90 mg Fluorid enthalten darf, wird mit 25 ml Calciumchloridlösung 0,1 mol/l versetzt. Nach Zugabe etwa des gleichen Volumteils Ethanol wird die Lösung ungefähr 10 Minuten in Eis gekühlt. Danach werden eine Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Hierauf wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Grün titriert.

1 ml Calciumchloridlösung 0,1 mol/l = 3,801 mg F<sup>-</sup>.

Die Bestimmung läßt sich auch mit Calciumchloridlösung 0,01 mol/l ausführen.

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse

Calciumchloridlösung 0,1 mol/l: 14,8 g Calciumchlorid-2-hydrat krist. zur Analyse werden in destilliertem Wasser zum Liter gelöst. Die Lösung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l und einer Indikator-Puffertablette als Indikator eingestellt (siehe Calcium, S. 31).

Indikator-Puffertabletten

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Molybdat

Das Molybdat wird mit eingestellter Bleinitratlösung gefällt. Der erste überschüssige Tropfen der Bleinitratlösung gibt mit dem Indikator 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR) eine rote Färbung.

### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 5 mg Molybdän enthaltende Lösung wird auf 50–100 ml verdünnt und auf pH 6 (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 oder Spezial-Indikatorpapier pH 5,4–7,0) eingestellt. Es wird zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 3–5 Tropfen Indikatorlösung die heiße Lösung (nicht unter 80°C) tropfenweise unter kräftigem Rühren mit Bleinitratlösung 0,05 mol/l bis zum Farbwechsel von Grünlichgelb nach Rot titriert. Die Titriergeschwindigkeit soll einen Tropfen Bleilösung je Sekunde nicht übersteigen.

1 ml Bleinitratlösung 0,05 mol/l = 4,797 mg Mo  
= 7,997 mg MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

### Reagenzien

Bleinitratlösung 0,05 mol/l: 4,14 g Blei(II)-nitrat zur Analyse werden zu 250 ml in Wasser gelöst. Der Faktor der Lösung wird durch Titration mit Titriplex® III-Lösung 0,05 mol/l gegen die folgende Indikatorlösung bestimmt:

Indikatorlösung: 0,1 g 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR) in 100 ml Wasser

Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier pH 5,4–7,0

Titriplex® III-Lösung 0,05 mol/l: 50 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l werden im Meßkolben mit destilliertem Wasser zu 100 ml verdünnt.

### Literatur

R. Pürschel, E. Lassner, R. Scharf, Z. anal. Chem. 163, 104 (1958).

## Phosphat

Das Phosphat wird in üblicher Weise als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt. In dem isolierten Niederschlag wird der Magnesiumanteil mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bestimmt.

### Ausführung der Bestimmung

Die saure Lösung, die höchstens 0,4 g PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> enthalten darf, wird, sofern sie noch zwei- oder dreiwertige Metalle enthält, mit einer ausreichenden Menge Titriplex® III-Lösung etwa 0,2 mol/l und Citronensäure versetzt. Nach Zugabe von 25 ml Magnesiumsulfatlösung 5% und wenigen Tropfen Phenolphthaleinlösung wird zum Sieden erhitzt und in die siedendheiße Lösung langsam Ammoniaklösung bis zur deutlichen Rotfärbung gegeben. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert und mit schwach ammoniakali-



schem Wasser gewaschen, mit dem zugleich auch das Fällungsgefäß ausgespült wird. Danach wird der Niederschlag in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und das Filter gut nachgewaschen. Die Lösung und das Waschwasser werden in dem Fällungsgefäß aufgefangen. Die saure Lösung wird mit 50 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt und mit Natronlauge annähernd neutralisiert (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Danach wird, falls nötig, auf etwa 100 ml verdünnt. Nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette und von 1 ml Ammoniaklösung wird der Überschuß an Titriplex® III-Lösung mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l zurücktitriert.

Aus der Differenz zwischen verbrauchter Titriplex® III- und Zinksulfatlösung wird der Phosphatgehalt berechnet.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ml Titriplex}^{\circledR} \text{ III-Lösung } 0,1 \text{ mol/l} &= 9,4971 \text{ mg PO}_4^{3-}, \\ &= 7,0972 \text{ mg P}_2\text{O}_5. \end{aligned}$$

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Citronensäure zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Magnesiumsulfat zur Analyse

Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.

Phenolphthaleinlösung 1% in Ethanol

Salzsäure min. 25% (1,125) zur Analyse

Titriplex® III-Lösung etwa 0,2 mol/l: 7,5 g Titriplex® III werden mit destilliertem Wasser zu 100 ml gelöst.

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

#### Anmerkung

H. Buss, H. W. Kohlschütter und W. Preiss, Z. anal. Chem. 193, 264–270 (1963), empfehlen, das Zink als Zinkammoniumphosphat zu fällen, da sie bei ihrer Arbeitsweise einen genau stöchiometrischen Niederschlag in grobkristalliner Form erhalten, der sich leicht auswaschen und nach dem Lösen in Säure durch Rücktitration bestimmen läßt. Indikator-Puffertabletten dienen als Indikator. Die Autoren arbeiten im Makrobereich mit 25–200 mg Phosphat, im Halbmikrobereich mit 2,5–25 mg Phosphat und im Mikrobereich mit 0,1–1 mg Phosphat. Die sehr genau beschriebene Arbeitsweise ist

oberiger Literaturstelle zu entnehmen. In einer weiteren Arbeit (Z. anal. Chem. 193, 326–331 (1963)) geben die Autoren Arbeitsvorschriften für die Phosphatbestimmung in Düngemitteln, Gußeisen, Erzen und Schlacken.

#### Sulfat

Die sulfathaltige Lösung wird in der Siedehitze mit eingestellter Bariumchloridlösung im Überschuß versetzt; nach der Filtration wird in einem aliquoten Filtratteil der Überschuß an Bariumchloridlösung komplexometrisch bestimmt. Mehrwertige Kationen stören die Bestimmung und sind zweckmäßig dadurch zu entfernen, daß die Lösung über einen sauren Kationenaustauscher gegeben wird.

Es kann auch das frisch gefällte Bariumsulfat in ammoniakalischer Ethylen-dinitrilotetraacetatlösung gelöst und der Überschuß durch Titration mit volumetrischer Magnesium- oder Zinksalzlösung bestimmt werden. (Literatur: Belcher, Gibbons und West, Chem. Anal. Ind. 1954, 127).

#### Ausführung der Bestimmung

Die bis etwa 25 mg Sulfat enthaltende, schwach saure Lösung wird in der Siedehitze tropfenweise mit Bariumchloridlösung 1% versetzt und nach 1/2-stündigem Stehenlassen auf dem Wasserbad erkalten gelassen. Danach wird durch ein kleines Blaubandfilter filtriert. Nach dem Auswaschen bis zur Chloridfreiheit wird das Filter mit dem *noch feuchten, frischen* Bariumsulfat in einen Erlenmeyerkolben gebracht und das Bariumsulfat in 20 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l unter Zugabe von 5 ml Ammoniaklösung in der Hitze gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Zugabe einer Indikator-Puffertablette wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l die überschüssige Titriplex® III-Lösung zurücktitriert. Der pH-Wert der Lösung muß vor der Titration 10–11 betragen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0).

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\circledR} \text{ III-Lösung } 0,1 \text{ mol/l} = 9,606 \text{ mg SO}_4^{2-}$$

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Bariumchlorid zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Ionenaustauscher Merck Lewatit® S 1080 zur Analyse



Ionenaustauscher I (stark saurer Kationenaustauscher) (LAB)  
 Salzsäure min. 25% (etwa 1,125) zur Analyse  
 Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit<sup>®</sup> pH 7,5–14 nicht blutend  
 Spezial-Indikatorpapier Alkalit<sup>®</sup> pH 9,5–13,0  
 Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
 Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>  
 Zinksulfatlösung 0,1 mol/l  
 Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

## Wolframat

Das Wolframat, das als Alkali- oder Ammoniumsalz vorliegen muß, wird mit überschüssiger Calciumchloridlösung versetzt. Von dem isolierten Calciumwolframat wird nach Abscheiden der Wolframsäure der Calciumanteil mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l bestimmt.

### Ausführung der Bestimmung

Die höchstens schwach alkalische Lösung (pH etwa 8, Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier), die bis etwa 0,5 g Wolframationen enthalten kann, wird mit 10 ml einer Calciumchloridlösung 10% versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen, zuletzt in Eis, werden für je 50 ml Flüssigkeit 100 ml Ethanol hinzugefügt. Dann wird durch einen Porzellanfiltriertiegel A 2 abgesaugt und der Rückstand 2–3mal mit Ethanol gewaschen. Der Filtiertiegel wird in das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, zurückgegeben und mit 20–30 ml Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich die gelbe Wolframsäure ab. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit destilliertem Wasser auf etwa 150 ml werden 25 ml Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l zugesetzt. Danach wird mit Natronlauge neutralisiert (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Nach Zugabe von zwei Indikator-Puffertabletten und 2 ml Ammoniaklösung wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Olivfarben nach Rot titriert.

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\text{®}} \text{ III-Lösung } 0,1 \text{ mol/l} = 24,785 \text{ mg } \text{WO}_4^{2-}$$

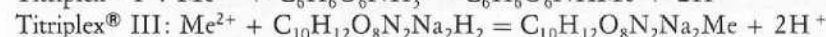
### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  
 Calciumchloridlösung 10%: 10 g Calciumchlorid-2-hydrat krist. zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.  
 Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse  
 Indikator-Puffertabletten

Natronlauge: 10 g Natriumhydroxid Plättchen zur Analyse werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst.  
 Salzsäure min. 25% (etwa 1,125) zur Analyse  
 Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l  
 Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>  
 Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend  
 Universal-Indikatorpapier pH 1–10  
 Zinksulfatlösung 0,1 mol/l  
 Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol<sup>®</sup>

## Verfahren, die auf der Titration freigewordener Wasserstoffionen beruhen

Bei diesen Bestimmungsverfahren dienen die Titriplex-Verbindungen dazu, die Metalle als wasserlösliche Chelate zu binden; dabei wird eine dem Metallgehalt entsprechende Säuremenge in Freiheit gesetzt.



diese freigewordene Säure läßt sich nach den bekannten Methoden der klassischen Maßanalyse titrimetrisch erfassen:

- Alkalimetrisch mit dem gewöhnlichen Säure-Basenindikator Methylrot oder mit dem Mischindikator Methylrot-Bromkresolgrün.
- Jodometrisch, da die bei der Chelatbildung entstehende Säure aus Jodid-Jodatlösung Jod freimacht, das mit Natriumthiosulfatlösung titriert werden kann.

### Alkalimetrische Bestimmungen

Als Maßlösungen dienen eine möglichst carbonatfreie Natronlauge 0,1 mol/l und Titriplex<sup>®</sup> I-Lösung 0,1 mol/l:

Voraussetzung für die Bestimmung ist, daß die zu titrierende Metallsalzlösung keine freie Säure oder puffernde Bestandteile enthält. Falls überschüssige Säure zugegen ist, wird bei der Titration von Cadmium, Kobalt, Mangan, Nickel und Zink so viel Ammoniumchlorid zugegeben, daß die Lösung etwa 1 g/100 ml davon enthält, dann wird gegen Methylrot neutralisiert. Eine saure, Blei-



salz enthaltende Lösung kann erst nach Ausfällung des Bleis durch Natriumsulfat neutralisiert werden. Es wird mit der unfiltrierten Lösung weitergearbeitet und die Titration in der Suspension ausgeführt. Bei der Titration von Quecksilbersalzen wird vor der Neutralisierung zur Verhinderung der Hydrolyse Natriumchlorid hinzugefügt. Bei der Kupferbestimmung muß eine vorhergehende Neutralisation unterbleiben; der Säureüberschuß wird durch eine Vortitration ermittelt und der erhaltene Wert dann von dem Gesamtlaugenverbrauch abgezogen.

#### Ausführung der Bestimmung

Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l und Natronlauge 0,1 mol/l werden in zwei nebeneinanderstehende Büretten gefüllt. Der neutralen oder der nach den obenstehenden Vorschriften gegen Methylrot neutralisierten Lösung wird eine nicht völlig äquivalente Menge Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l zugefügt. Dabei schlägt der Indikator Methylrot nach Rot um. Darauf wird sogleich die entstandene Säure mit Natronlauge 0,1 mol/l titriert. Sodann wird erneut etwas Titriplex® I-Lösung hinzugegeben und die freigewordene Säure wiederum mit Natronlauge neutralisiert. Der aufeinanderfolgende Zusatz von Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l und Natronlauge 0,1 mol/l wird so oft wiederholt, bis keine Säure mehr frei wird, also kein Umschlag mehr erfolgt.

Einen besonders scharfen Umschlag von Rot nach Grün gibt der Mischindikator Methylrot-Bromkresolgrün.

Der Metallgehalt errechnet sich aus dem Verbrauch an Lauge. Es entspricht 1 ml Natronlauge 0,1 mol/l:

|              |
|--------------|
| 11,240 mg Cd |
| 5,893 mg Co  |
| 6,354 mg Cu  |
| 20,059 mg Hg |
| 5,871 mg Ni  |
| 20,719 mg Pb |
| 6,537 mg Zn  |

#### Reagenzien

Methylrot in Ethanol: 0,2 g Methylrot Indikator werden in 100 g Ethanol 85% gelöst.

Mischindikator: 0,2 g Methylrot Indikator und 0,3 g Bromkresolgrün Indikator werden in 100 ml absolutem Ethanol zur Analyse gelöst.

Natronlauge 0,1 mol/l

Natronlauge 1 mol/l

Neutralit®-Indikatorstäbchen pH 5-10 nicht blutend

Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l: 19,114 g Titriplex® I werden in einem Meßkolben von 1000 ml Inhalt mit etwa 195 ml Natronlauge 1 mol/l in Lösung gebracht, wobei leichtes Erwärmen das Lösen beschleunigt. Die Natronlauge soll nicht im Überschuß sein, so daß Methylrot noch seine rote Farbe behält. Dann wird auf etwa 900 ml mit destilliertem carbonatfreiem Wasser verdünnt, mittels Natronlauge 0,1 mol/l auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 gebracht (Neutralit®-Indikatorstäbchen) und mit destilliertem Wasser zum Liter aufgefüllt.

#### Jodometrische Bestimmung

Der jodometrischen Titration sind die Metalle Blei, Kobalt, Nickel und Zink zugänglich. Überschüssige Säure darf wie bei der alkalimetrischen Bestimmung nicht vorhanden sein. Zweckmäßigerweise wird zunächst die Metallsalzlösung mit Jodid-Jodatlösung 0,1 mol/l versetzt. Ist freie Säure zugegen, so wird Jod in Freiheit gesetzt, das mit Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l bestimmt wird. Bei der Titration von Blei wird vor dem Zusatz von Jodid-Jodat das Blei mit Natriumsulfat gefällt. Die freie Säure muß gesondert in einer Vortitration bestimmt und der Verbrauch bei der eigentlichen Bestimmung berücksichtigt werden.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Probelösung wird je Milligrammatom Metall mit 3 ml Jodid-Jodatlösung 0,1 mol/l versetzt. Eventuell abgeschiedenes Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l genau titriert. Bei hohem Säuregehalt wird viel Jod ausgeschieden, die Jodid-Jodatmenge muß dann erhöht werden. Die farblose Lösung wird nun für je Milligrammatom Metall mit mindestens 10 ml Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l titriert (Stärke als Indikator).

|  |              |
|--|--------------|
| 1 ml Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l = | 5,893 mg Co  |
|  | 5,871 mg Ni  |
|  | 20,719 mg Pb |
|  | 6,537 mg Zn  |

Bei der Bestimmung von Nickel muß ein größerer Überschuß an Titriplex® I-Lösung vermieden werden, da sonst leicht Überwerte erhalten werden können. Bei der Bestimmung von Blei wird das nach Zugabe von Jodid-Jodatlösung zunächst ausgeschiedene Jod nicht mit Natriumthiosulfatlösung titriert, sondern es wird sofort die Titriplex® I-Lösung zugesetzt, wonach sich das ausgeschiedene Bleijodid wieder löst. Nun wird wie bei den anderen Metallen mit Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l titriert. Zu einer zweiten Probe der Bleisalzlösung wird Natriumsulfat hinzugegeben und erst dann die Jodid-Jo-



datlösung 0,1 mol/l. Es wird das ausgeschiedene Jod in der Suspension titriert und die dabei verbrauchte Menge Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l von der nach dem Zusatz von Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l verbrauchten Menge in Abzug gebracht.

#### Reagenzien

*Jodid-Jodatlösung 0,1 mol/l: 83 g Kaliumjodid neutral zur Analyse und 21,4 g Kaliumjodat zur Analyse werden in einem Meßkolben von 1000 ml Inhalt in destilliertem kohlendioxidfreiem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.*

*Natriumsulfat-10-hydrat krist. zur Analyse*

*Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l*

*Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®*

*Stärke löslich zur Analyse*

*Titriplex® I*

*Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l: Bereitungsvorschrift siehe S. 13*

### Bestimmung von Kationen nebeneinander

Titriplex® III bildet mit fast allen mehrwertigen Metallen stabile Chelate, so daß eine selektive Titration nicht ohne weiteres gegeben ist. Trotzdem gibt es Möglichkeiten, verschiedenartige Metallionen nebeneinander zu bestimmen, ohne vorher zeitraubende Trennungen vornehmen zu müssen. Hilfsmittel zur Durchführung der Bestimmung von Kationen in Gemischen bieten u. a. Variationen im pH-Bereich, die Auswahl unter den Metallindikatoren, die Anwendung von Maskierungsmitteln und der Einsatz selektiver Fällungsmittel. So lassen sich im sauren Gebiet Wismut und Thorium mit Brenzcatechinviolett oder Xylenolorange als Indikator titrieren, ohne daß bei diesen pH-Werten andere Metalle miterfaßt werden. Die Wahl spezifisch ansprechender Metallindikatoren wie z. B. der Calconcarbonsäure und des Calceins bei der Calciumbestimmung, der 5-Sulfosalicylsäure bei der Eisenbestimmung oder des 3,3'-Dimethylnaphthidins bei der Zinkbestimmung gestatten in vielen Fällen eine selektive Bestimmung dieser Metalle. Von den Maskierungsmitteln sind vor allem Kaliumcyanid, Triethanolamin, Ammoniumfluorid und 2,3-Dimercaptopropan-1-ol zu nennen.

*Kaliumcyanid* bildet sehr stabile, lösliche Komplexverbindungen mit Quecksilber, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Silber und Kupfer. Die Cyanokomplexe von Zink und Cadmium lassen sich durch Zugabe von Formaldehyd wieder demaskieren, so daß eine weitere Trennungsmöglichkeit besteht.

*Triethanolamin* ist das wichtigste Maskierungsmittel für die dreiwertigen Metalle, vor allem für Eisen und Mangan. Hier stört allerdings bei größeren Mengen die Eigenfarbe der Komplexverbindungen, so daß diese Metalle nur in geringen Mengen vorliegen dürfen (wie z. B. in eisen- und manganhaltigen Rohwässern).

*Ammoniumfluorid* ist vor allem für die Maskierung von Aluminium, Calcium und Magnesium geeignet. Der Niederschlag dieser meist fein kristallin ausfallenden Fluoride stört den Farbumschlag des Indikators nicht.

*2,3-Dimercaptopropan-1-ol* kann in vielen Fällen das Kaliumcyanid als Maskierungsmittel ersetzen. Es bildet stabile Komplexe mit Quecksilber, Cadmium, Zink, Arsen, Antimon, Zinn, Blei und Wismut, die in schwach saurem Medium weiße oder gelbe, in Ammoniaklösung sich lösende Niederschläge geben. Die Komplexe von Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen liefern gefärbte Niederschläge oder Lösungen, so daß diese Elemente nur getarnt werden können, wenn sie in sehr geringen Mengen vorhanden sind; sonst würde die Eigenfarbe den Indikatorumschlag beeinträchtigen.

Von selektiven Fällungsmitteln sei das Natriumdiethyldithiocarbamat erwähnt, das für Trennungen herangezogen werden kann.

Im folgenden werden einige aus der Praxis ausgewählte Beispiele für die oben erwähnten Trennungsmöglichkeiten angegeben. Sofern nicht bestimmte Einwaagen der zu bestimmenden Substanzen angegeben sind, können die günstigsten Mengenverhältnisse jeweils den betreffenden Arbeitsvorschriften in dem Kapitel „Bestimmung von Kationen“ (S. 22 ff.) entnommen werden.

### Aluminium – Calcium – Magnesium

In je einem aliquoten Teil der Lösung, der Aluminium, Calcium und Magnesium bis zu je 25 mg enthält, werden Aluminium durch Rücktitration mit Xylenolorange als Indikator und Calcium nach Trennung des Aluminiums mit Triethanolamin durch direkte Titration mit Calconcarbonsäure als Indikator bestimmt. Im dritten Lösungsanteil wird zunächst die Summe von Calcium und Magnesium nach Maskierung des Aluminiums mit einer Indikator-Puffer-tablette als Indikator bestimmt. Die Differenz aus dem erhaltenen Wert und dem Calciumwert ergibt das Magnesium.



### Ausführung der Bestimmung

#### Aluminium

Ein aliquoter Lösungsteil wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt, mit 20 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt und kurz aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird durch Zugabe von Natriumacetat oder Hexamethylentetramin auf pH 5 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 oder Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4) und die Lösung nach dem Zufügen von etwa 50 mg Xylenorange-Indikator-Verreibung mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,698 mg Al.

#### Calcium

Ein aliquoter Lösungsteil wird auf etwa 100 ml mit Wasser verdünnt, mit 10 ml Triethanolamin versetzt und nach Zugabe von 2,5 g Kaliumhydroxid und 50–100 mg Calconcarbonsäure-Mischindikator-Verreibung unter gutem Rühren (zweckmäßig mit Elektromagnetruhrer) mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 4,008 mg Ca.

#### Magnesium

Ein zweckmäßig gleicher Lösungsanteil, wie für die Bestimmung des Calciums angewandt, wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt und nacheinander mit 2–3 g Ammoniumchlorid, 10 ml Triethanolamin, 5 ml Ammoniaklösung 25% und einer Indikator-Puffertablette versetzt. Das pH soll etwa 10–11 betragen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0). Es wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert. Der Verbrauch entspricht der Summe von Calcium und Magnesium. Werden von dem Verbrauch die für Calcium in dem gleichen Lösungsanteil gefundenen Milliliter Titriplex® III-Lösung abgezogen, so ergibt sich die Anzahl Milliliter Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l für den Magnesiumwert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,431 mg Mg.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,21) zur Analyse

Ammoniumchlorid zur Analyse

Calconcarbonsäure-Mischindikator-Verreibung: siehe S. 16

Hexamethylentetramin zur Analyse

#### Indikator-Puffertabletten

Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0

Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Triethanolamin zur Analyse

Xylenorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

### Blei – Calcium – Kobalt

In einem aliquoten Lösungsanteil wird durch Rücktitration mit Eriochromschwarz T als Indikator die Summe von Blei, Calcium und Kobalt bestimmt. In einem zweiten, gleichen Lösungsanteil werden nach Maskierung des Kobalts mit Kaliumcyanid Blei und Calcium in gleicher Weise durch Rücktitration bestimmt. Darauf wird durch Zugabe von 2,3-Dimercaptopropan-1-ol die dem Bleichelat entsprechende Menge Ethylendinitrilotetraacetat in Freiheit gesetzt, so daß nunmehr durch Titration mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l das Blei allein bestimmt werden kann. Der Gehalt an Kobalt und Calcium ergibt sich aus der Differenzberechnung. Da der Kobaltkomplex durch die Eigenfarbe den Indikatorumschlag beeinträchtigt, darf Kobalt nur in Mengen bis zu etwa 10 mg vorliegen.

#### Ausführung der Bestimmung

Ein aliquoter Teil der Lösung, der bis 50 mg Blei, 25 mg Calcium und 10 mg Kobalt enthalten darf, wird auf etwa 150 ml mit Wasser verdünnt, mit 20 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt und nach Zugabe von 10 ml Pufferlösung pH 10 und 100 mg Eriochromschwarz T-Verreibung mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Violett titriert.

Verbrauch a ml: Pb + Ca + Co.

Ein zweiter, gleicher Lösungsanteil wird ebenfalls auf etwa 150 ml mit Wasser verdünnt und darauf mit 20 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l sowie 10 ml Pufferlösung pH 10 versetzt. Danach werden 0,5 g Kaliumcyanid hin-



zugegeben. Nachdem sich der gelbe Cyanokobaltat(III)-Komplex gebildet hat, wird die Lösung mit 100 mg Eriochromschwarz T-Verreibung versetzt und mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Gelbgrün (Farbe entsprechend der Kobaltmenge) nach Violetttrot titriert.

Verbrauch b ml: Pb + Ca.

Der austitrierten Lösung werden 1–2 ml einer Lösung von 2,3-Dimercaptopropan-1-ol 20 g/100 ml in Ethanol zugefügt. Nun wird mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Violetttrot titriert.

Verbrauch c ml: Pb.

1 ml Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb

Verbrauch (b–c) ml: Ca.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 4,008 mg Ca

Verbrauch (a–b) ml: Co.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,893 mg Co.

#### Reagenzien

*2,3-Dimercaptopropan-1-ol für die Komplexometrie (LAB)*

*Eriochromschwarz T-Verreibung: 1 Gewichtsteil Eriochromschwarz T wird mit 99 Gewichtsteilen Natriumchlorid krist. zur Analyse innig gemischt.*

*Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse*

*Kaliumcyanid zur Analyse*

*Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l: 24,648 g Magnesiumsulfat zur Analyse werden in einem 1000 ml-Meßkolben in destilliertem Wasser gelöst. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l der Titer bestimmt (Indikator-Puffertablette als Indikator).*

*Pufferlösung pH 10: siehe S. 21*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

## Blei – Kupfer

Zunächst werden Blei und Kupfer mit Murexid als Indikator zusammen bestimmt. Dann wird in einer zweiten Probe nach Maskierung des Kupfers mit Kaliumcyanid das Blei allein mit Eriochromschwarz T als Indikator ermittelt. Der Kupfergehalt ergibt sich aus der Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten Mengen Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l.

#### Ausführung der Bestimmung

Die saure Blei- und Kupfersalz enthaltende Probelösung wird mit etwa 1 g Weinsäure und tropfenweise mit Ammoniaklösung bis zur tiefen Blaufärbung versetzt. Ein zu großer Ammoniaküberschuß ist zu vermeiden. Die Lösung wird im Meßkolben auf ein genaues Volumen aufgefüllt. Ein genau gemessener Lösungsanteil wird stark verdünnt, mit der Murexidlösung versetzt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett titriert. Verbrauch an Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = a ml.

Danach wird das Blei allein in einem neuen, gleichen Teil der schwach ammoniakalischen Probelösung bestimmt. Es wird messerspitzenweise Kaliumcyanid bis zur Entfärbung zugegeben und die Lösung mit etwa 10–15 ml Pufferlösung pH 10 versetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Eriochromschwarz T-Verreibung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Reinblau titriert.

Verbrauch an Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l für Blei = b ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb

Verbrauch an Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l für Kupfer = (a–b) ml bei Verwendung gleicher Raumteile Probelösung.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,354 mg Cu.

#### Reagenzien

*Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse*

*Eriochromschwarz T-Verreibung: 1 Gewichtsteil Eriochromschwarz T wird mit 99 Gewichtsteilen Natriumchlorid krist. zur Analyse innig gemischt.*

*Kaliumcyanid zur Analyse*

*Murexidlösung: Etwa 0,1 g Murexid wird in einigen ml destilliertem Wasser angeschlämmt. Nach gutem Durchschütteln und nach dem Absetzenlassen wird die überstehende Lösung klar abgegossen. Die Murexidlösung ist bei Bedarf frisch zu bereiten.*

*Pufferlösung pH 10: siehe S. 21*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l*

*Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®*

## Blei – Zink

Blei und Zink werden in der Lösung mit Eriochromschwarz T als Indikator gemeinsam bestimmt. Danach wird durch Zugabe von Kaliumcyanid die dem Zinkchelate äquivalente Menge Ethylendinitrietetraacetat in Freiheit gesetzt, das mit Magnesiumsulfat bestimmt wird.



### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 50 mg Blei und 50 mg Zink enthaltende Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt, mit einer Spatelspitze voll Ascorbinsäure, 5 ml Triethanolamin, 10 ml Pufferlösung pH 10 und 50–100 mg Eriochromschwarz T-Verreibung versetzt und mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Violett nach Blau titriert.

Verbrauch für  $Pb + Zn = a$  ml.

Nunmehr werden der austitrierten Lösung etwa 0,5 g Kaliumcyanid hinzugegeben. Es wird mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Violett titriert.

Verbrauch für  $Zn = b$  ml

1 ml Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn.

Verbrauch für  $Pb = (a-b)$  ml

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb.

### Reagenzien

Ascorbinsäure zur Analyse

Eriochromschwarz T-Verreibung: siehe S. 18

Kaliumcyanid zur Analyse

Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l: siehe S. 14

Natriumchlorid krist. zur Analyse

Pufferlösung pH 10: siehe S. 21

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Triethanolamin zur Analyse

## Calcium – Magnesium

Zunächst wird Calcium mit Calconcarbonsäure als Indikator in üblicher Weise titriert, danach der Indikatorfarbstoff durch Kochen mit Perhydrol® in alkalischer Lösung zerstört und das Magnesium, wie auf Seite 45 angegeben, bestimmt.

### Ausführung der Bestimmung

Die Calcium und Magnesium enthaltende, praktisch neutrale Lösung (etwa 100 ml) wird mit 2 ml einer Natronlauge 15% und 0,2 ml einer Lösung 0,4 g Calconcarbonsäure in 100 ml Methanol versetzt. Dann wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l unter gutem Umschwenken (zweckmäßig unter

Verwendung eines magnetischen Rührstäbchens) von Violettrosa nach Reinblau titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 4,008 mg Ca.

Nach Zugabe von etwa 1 ml Perhydrol® wird die Lösung auf dem Dampfbad bis zur Farblosigkeit erhitzt.

Danach wird der Magnesiumhydroxid-Niederschlag mit Salzsäure gerade gelöst und nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette und 1–2 ml Ammoniaklösung das Magnesium mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,431 mg Mg.

Die Bestimmung kann auch mit weniger Probelösung und mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausgeführt werden.

### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Calconcarbonsäure Indikator zur Metalltitration

Indikator-Puffertabletten

Natronlauge 15%: 15 g Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse werden in 85 g Wasser gelöst.

Perhydrol® 30%  $H_2O_2$  zur Analyse

Salzsäure min. 25% (etwa 1,125) zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Cadmium – Quecksilber

Cadmium und Quecksilber werden mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l gemeinsam bestimmt. In der austitrierten Lösung wird Kaliumjodid gelöst. Dabei setzt sich der Quecksilberchelatkomples zu Kaliumquecksilberjodid um, wobei Ethylendinitrilotetraacetat in Freiheit gesetzt wird. Letzteres läßt sich mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l titrieren.

### Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale, Cadmium- und Quecksilbersalz enthaltende Lösung wird mit einem genau bemessenen Überschuß von Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l versetzt. Nach etwa 5 Minuten werden eine Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Der Überschuß an Titriplex®

III-Lösung 0,1 mol/l wird mit Zinksulfatlösung bis zum Farbumschlag über Violetrosa nach Rosarot zurücktitriert.

Differenz zwischen vorgelegter und zur Rücktitration verbrauchter Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = a ml.

Die austitrierte Probe wird nunmehr mit 1–2 g Kaliumjodid versetzt. Es entsteht sofort eine Grünfärbung. Dann wird mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag über Violetrosa nach Rosarot titriert.

Verbrauch für Quecksilber = b ml.

1 ml Zinksulfatlösung 0,1 mol/l = 20,059 mg Hg.

Verbrauch für Cadmium = (a–b) ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 11,240 mg Cd.

Die Titration läßt sich auch mit Zinksulfatlösung und Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l ausgezeichnet ausführen.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Kaliumjodid neutral zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Eisen – Aluminium

In der Aluminium- und Eisen(III)-salz enthaltenden Lösung wird zunächst das Eisen bei pH 2–2,5 mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt und gleich anschließend das Aluminium bei pH 5 durch Rücktitration mit Xylenorange als Indikator.

#### Ausführung der Bestimmung

Etwa vorhandenes Eisen(II)-salz in der Lösung wird durch Erhitzen mit Salpetersäure zur Eisen(III)-verbindung oxidiert.

Die bis zu 50 mg Aluminium und 25 mg Eisen enthaltende Lösung wird mit Wasser auf etwa 200 ml verdünnt. Das pH der Lösung wird auf 2–2,5 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0). Nach Zugabe von 1 ml 5-Sulfosalicylsäurelösung

wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach leuchtend Grüngelb titriert. Am Ende der Titration ist die Maßlösung langsam zuzusetzen.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,585 mg Fe.

Der austitrierten Lösung werden 25 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen wird der pH-Wert der Lösung mit Natriumacetat auf 5 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 oder Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4). Nach Zugabe von 100 mg Xylenorange-Indikator-Verreibung titriert man mit Zinksulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,698 mg Al.

#### Reagenzien

Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Diibron geprüft zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier pH 3,8–5,4

5-Sulfosalicylsäurelösung: 5 g 5-Sulfosalicylsäure zur Analyse in 95 ml Wasser lösen

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Xylenorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l

Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Eisen – Mangan

Eisen wird in Gegenwart von Mangan mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt, anschließend das Mangan nach Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid, Triethanolamin und einer Indikator-Puffertablette. Als Titrationsflüssigkeit wird Titriplex® IV wegen seiner größeren Komplexbildungskonstante bevorzugt. Wegen der Eigenfarbe der gebildeten Komplexe wird zweckmäßig nur mit kleinen Substanzmengen gearbeitet.

#### Ausführung der Bestimmung

Die eisen- und manganhaltige Prüflösung wird auf etwa pH 2 eingestellt (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0) nach Zugabe von 1 ml 5-Sulfosalicylsäurelösung mit Wasser auf



etwa 250 ml verdünnt und auf 40°C erwärmt. Es wird langsam mit Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert.

1 ml Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l = 5,585 mg Fe.

Danach werden ein Überschuß von 0,1–0,2 ml Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l etwas Hydroxylammoniumchlorid und einige ml Triethanolamin hinzugegeben, worauf die Lösung mit einer Indikator-Puffertablette sowie 2 ml Ammoniaklösung versetzt und sofort mit Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Gelbgrün titriert wird. Die Umschlagsfarbe ist durch die Gelbfärbung der Eisentitriplex®-Verbindung etwas beeinflusst. Es ist ratsam, den pH-Wert der Titrationslösung, der zwischen 10 und 11 liegen soll, nachzuprüfen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0).

1 ml Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l = 5,494 mg Mn.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Hydroxylammoniumchlorid zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0

5-Sulfosalicylsäurelösung: 5 g 5-Sulfosalicylsäure zur Analyse in 95 ml Wasser lösen

Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l: Herstellungsvorschrift siehe S. 13

Triethanolamin zur Analyse

## Nickel – Zink

Beide Metalle werden zusammen mit Eriochromschwarz T als Indikator durch Rücktitration bestimmt, danach wird nach Zugabe von 2,3-Dimercaptopropan-1-ol die dem Zink äquivalente Menge Titriplex® III in Freiheit gesetzt und titriert.

#### Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 25 mg Nickel und 25 mg Zink enthaltende Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit 10–20 ml Pufferlösung pH 10 versetzt. Aus den Nickel- und Zinksalzen entstehen dabei die entsprechenden Amminsalze; es muß ein pH-Wert von 10 vorliegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0).

Nun werden 20 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l vorgelegt. Nach Zugabe von etwa 0,1 g Eriochromschwarz T-Verreibung wird mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Blau nach Violett titriert.

Verbrauch für Ni + Zn = a ml.

Hierauf werden 2 ml einer Lösung von 20 g 2,3-Dimercaptopropan-1-ol in 100 g Ethanol hinzugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt von Violett nach Blau um. Es wird mit Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l bis zum erneuten Farbumschlag nach Violett titriert.

Verbrauch für Zn = b ml.

1 ml Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn.

Verbrauch für Ni = (a–b) ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 5,871 mg Ni.

#### Reagenzien

2,3-Dimercaptopropan-1-ol für die Komplexometrie (LAB)

Eriochromschwarz T-Verreibung: siehe S. 18

Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse

Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l: siehe S. 14

Natriumchlorid krist. zur Analyse

Pufferlösung pH 10: siehe S. 21

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Wismut – Blei

Die Bestimmung beider Metalle kann in einer einzigen Lösung mit dem gleichen Indikator durchgeführt werden. Zunächst wird bei pH 1–2 das Wismut, dann bei pH 5–6 das Blei, jeweils mit Xylenolorange als Indikator, bestimmt.

In derselben Weise lassen sich auch Wismut-Cadmium oder Wismut-Zink in der gleichen Lösung nacheinander bestimmen.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Wismut- und Bleisalz enthaltende Lösung wird mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von 1–2 gebracht (Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 oder Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0). Nach Zugabe von 50 bis



100 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag von Rot nach Zitronengelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,898 mg Bi.

Danach wird festes Hexamethylentetramin hinzugegeben, bis die Lösung eine kräftig violett-rote Farbe aufweist (pH 5–6, Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Nunmehr wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach leuchtend Gelb titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 20,719 mg Pb.

#### Reagenzien

Hexamethylentetramin zur Analyse

Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Dibizol geprüft zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

Xylenolorange-Indikator-Verreibung: siehe S. 20

## Zink – Eisen

Das Zink wird mit einer Indikator-Puffertablette als Indikator nach Maskierung des Eisens mit Triethanolamin, das Eisen in einem zweiten Teil der ursprünglichen Lösung mit Hilfe des eisenspezifischen Indikators 5-Sulfosalicylsäure bestimmt. Wegen der Eigenfarbe des Eisenkomplexes soll nur mit kleinen Mengen Fe gearbeitet werden.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Zink- und Eisensalz enthaltende Lösung wird mit etwa 10 ml Triethanolamin versetzt. Danach werden eine Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Der pH-Wert der Lösung soll bei 10–11 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0). Es wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l langsam bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert. Bei höherem Eisengehalt entsteht am Titrationspunkt ein kurz auftretender graugrüner Farbton. Weitere Zugabe von Titriplex® III-Lösung ruft eine gelb-braune Färbung hervor.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn.

Die Eisenbestimmung wird in einem neu entnommenen Anteil der Probelösung mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator ausgeführt, wie auf Seite 35 beschrieben.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,4–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0

5-Sulfosalicylsäurelösung: siehe S. 20

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Triethanolamin zur Analyse

## Zink – Kupfer

Zink und Kupfer werden als Summe mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR) als Indikator bestimmt.

In einem neuen Lösungsanteil werden Zink und Kupfer bei pH 10 zunächst in die komplexen Cyanoverbindungen übergeführt, sodann wird die Zinkcyanokomplexverbindung durch Zugabe von Formaldehyd zerstört, während das Kupfer in der Komplexbindung bleibt und bei der nachfolgenden komplexometrischen Titration nicht mit erfaßt wird.

#### Ausführung der Bestimmung

Ein aliquoter Anteil einer schwach sauren bis neutralen Lösung, der in 100 ml bis zu etwa je 50 mg Kupfer und Zink enthalten darf, wird mit 0,5 ml Salzsäure und 2 g Ammoniumacetat versetzt. Nach Zugabe von 0,5 ml PAR-Indikatorlösung wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Rotorange nach Zitronengelb titriert. Am Ende der Titration ist die Titriplex® III-Lösung langsam zuzugeben.

Verbrauch = a ml.

Ein zweiter, gleich groß bemessener Anteil wird mit etwa 10 ml Pufferlösung pH 10 versetzt, sodann wird in kleinen Portionen Kaliumcyanid hinzugegeben, bis die Farbe der Lösung nach Gelb umgeschlagen ist. Weiterer Cyanidzusatz ändert die Farbe nicht mehr. Jetzt wird mit einer Messerspitze voll Eriochromschwarz T-Verreibung oder mit einigen Tropfen einer frisch hergestellten Eriochromschwarz T-Lösung versetzt. Die Lösung nimmt die blaue Indikatorfarbe an, die aber bei nachfolgender Zugabe von wenigen Tropfen



Formaldehydlösung in Weinrot umschlägt. Die Formaldehydlösung ist sehr sparsam zuzufügen, bei einem merklichen Überschuß wird bei der Titration kein Umschlag erhalten. Sofort nach der Formaldehydzugabe wird das Zink mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l titriert.

Verbrauch = b ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn.

Verbrauch für Kupfer bei aliquoten Anteilen: (a-b) ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,354 mg Cu.

#### Reagenzien

Ammoniumacetat zur Analyse

Eriochromschwarz T-Verreibung: siehe S. 18

Eriochromschwarz T-Lösung: siehe S. 18

Formaldehydlösung 37% zur Analyse

Kaliumcyanid zur Analyse

PAR-Indikatorlösung: 0,1 g 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz wird in 100 ml Wasser gelöst.

Pufferlösung pH 10: siehe S. 21

Salzsäure min. 25% (1,125) zur Analyse

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Zink – Magnesium

Zink und Magnesium werden mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l und einer Indikator-Puffertablette als Indikator zusammen bestimmt. In einem zweiten Lösungsanteil wird das Magnesium mit Ammoniumfluorid maskiert und Zink allein ermittelt.

#### Ausführung der Bestimmung

Die schwach saure Zink- und Magnesiumsalz enthaltende Lösung wird im Meßkolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Ein genau bemessener Anteil dieser Lösung wird – nötigenfalls nach Verdünnung auf etwa 100 ml – mit einer Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung versetzt. Der pH-Wert soll bei etwa 10–11 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0). Dann wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Grün titriert.

Verbrauch für Mg + Zn = a ml.

Ein weiterer, gleicher Anteil der Probelösung wird mit etwa 3 g Ammoniumfluorid versetzt. Es wird etwa das gleiche Volumen Ethanol oder Methanol hinzugefügt, danach eine Indikator-Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung. Der pH-Wert soll wieder bei 10–11 liegen. Dann wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Grün titriert.

Verbrauch = b ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn

Verbrauch für Mg bei aliquoten Anteilen = (a-b) ml.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,431 mg Mg.

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

Ammoniumfluorid zur Analyse

Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse

Indikator-Puffertabletten

Methanol (Methylalkohol) zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

## Zink – Magnesium (Calcium)

In der gleichen Lösung wird das Zink bei pH 5–6 mit 3,3'-Dimethylnaphthidin als Indikator und anschließend das Magnesium (Calcium) mit Indikator-Puffertabletten als Indikator bei pH 10–11 bestimmt.

#### Ausführung der Bestimmung

Die Magnesium- (Calcium-) und Zinksalz enthaltende Lösung wird auf etwa 100 ml mit destilliertem Wasser verdünnt. Danach werden 0,05 ml Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, 0,15 ml 3,3'-Dimethylnaphthidinlösung und etwa 3 ml Natriumacetatlösung 1 mol/l hinzugefügt. Der pH-Wert soll jetzt bei 5–6 liegen (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Eventuell ist etwas Salzsäure hinzuzugeben. Die Lösung muß eine violette Farbe aufweisen. Es wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l auf farblos titriert. Gegen Ende der Titration soll die Titrierflüssigkeit nur langsam zugegeben werden. Am Titrationsendpunkt muß etwa 1 Minute nach der Zugabe des letzten Tropfens die Rosafärbung völlig verschwunden und die Lösung farblos sein.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 6,537 mg Zn

Nach Beendigung der Zinkbestimmung wird die Lösung annähernd neutralisiert (Universal-Indikatorstäbchen oder Universal-Indikatorpapier). Nach dem Zufügen von zwei Indikator-Puffertabletten und 2 ml Ammoniaklösung soll der pH-Wert bei 10–11 liegen (Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 oder Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0). Es wird mit Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l bis zum Farbumschlag nach Grün titriert.

1 ml Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l = 2,431 mg Mg  
= 4,008 mg Ca

Ist Calcium neben Magnesium vorhanden, so wird bei der soeben beschriebenen Titration mit Indikator-Puffertabletten die Summe von Calcium und Magnesium bestimmt. Der Calciumwert wird dann in einem neuen Ansatz durch Titration mit Calconcarbonsäure oder Murexid als Indikator ermittelt (s. S. 29/30).

#### Reagenzien

Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse

3,3'-Dimethylnaphthidinlösung: 0,1 g 3,3'-Dimethylnaphthidin wird in 10 ml Essigsäure (Eisessig) 100% (etwa 1,05) indifferent gegen Chromsäure zur Analyse unter gelindem Erwärmen gelöst.

Indikator-Puffertabletten

Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung: 1 g Kaliumhexacyanoferrat(III) zur Analyse wird in 99 ml destilliertem Wasser gelöst.

Natriumacetatlösung etwa 1 mol/l: 13,6 g Natriumacetat krist. indifferent gegen Kaliumpermanganat zur Analyse werden zu 100 ml in destilliertem Wasser gelöst.

Salzsäure min. 25% (etwa 1,125) zur Analyse

Spezial-Indikatorstäbchen Alkalit® pH 7,5–14 nicht blutend

Spezial-Indikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l

Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®

Universal-Indikatorstäbchen pH 0–14 nicht blutend

Universal-Indikatorpapier pH 1–10

## Die Gesamthärtebestimmung des Wassers

Da die Bestimmung von Calcium und Magnesium durch Titration mit Titriplex® III sehr genau und bequem durchführbar ist, lag es nahe, diese Methode auch zur Härtebestimmung des Wassers heranzuziehen. Durch die Einführung der Indikator-Puffertabletten und besonders zusammengesetzter Titriplex®-Lösungen wird die Präzision der gravimetrischen Härtebestimmung erreicht und die in der Endpunktanzeige wenig exakte Seifenmethode unter Wahrung ihrer Einfachheit in verbesserter Weise ersetzt.

Die Bestimmungsmethoden sind in der Broschüre „Die Untersuchung von Wasser“ ausführlich beschrieben.

## Titrationen mit Titriplex® IV

### Grundlagen

Die erste und grundlegende Untersuchung über die Verwendungsmöglichkeit von trans-1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure wurde von G. Schwarzenbach und H. Ackermann<sup>1)</sup> veröffentlicht. CDTA findet ähnliche Verwendung für komplexometrische und photometrische Bestimmungen wie EDTA (Titriplex® II bzw. Titriplex® III), ist diesem jedoch in einigen Anwendungen überlegen. Die meisten CDTA-Komplexe sind stabiler als die der EDTA mit Ausnahme des Bariums, das nahezu die gleiche Stabilitätskonstante bei beiden Komplexen hat.

|      | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> | Al   | Ba  | Ca   | Cd   | Co<br>(II) | Cu<br>(II) | Fe<br>(III) | Hg<br>(II) | Mg   | Mn<br>(II) | Pb   | Sr   | Zn   |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|------|------|------------|------------|-------------|------------|------|------------|------|------|------|
| CDTA | 2,4            | 3,52           | 6,12           | 12,35          | 18,3 | 8,6 | 13,2 | 19,9 | 19,6       | 22,0       | 29,3        | 25,0       | 11,0 | 17,4       | 20,3 | 10,5 | 19,3 |
| EDTA | 2,0            | 2,67           | 6,16           | 10,26          | 16,1 | 7,8 | 10,7 | 16,5 | 16,3       | 18,8       | 25,1        | 21,8       | 8,7  | 13,8       | 18,0 | 8,6  | 16,5 |

Tabelle: Logarithmen der Stabilitätskonstanten log K<sub>MZ</sub> der CDTA- und EDTA-Komplexe, gültig für  $\mu = 0,1$  und 20°C<sup>2)</sup>.

### Anwendungen

Wegen der stark komplexierenden Wirkung der CDTA lassen sich Calcium, Nickel, Blei und Zink in stärkerer saurer Lösung als bei EDTA titrieren<sup>3)</sup>.



Eine Mischung von Mangan und Eisen(III) kann auf folgende Weise bestimmt werden: Man titriert zunächst Eisen bei pH 2 mit CDTA gegen 5-Sulfosalicylsäure, gibt dann Hydroxylamin, Triethanolamin und einen Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer sowie einen kleinen Überschuss von CDTA zu, der mit einer Standard-Magnesium-Lösung gegen Eriochromschwarz T zurücktitriert wird. Hydroxylamin verhindert die Bildung des farbigen Mangan(III)-Komplexes und reduziert den Eisen(III)-CDTA-Komplex zum weniger stark gefärbten Eisen(II)-Komplex.

Während die Bestimmung zahlreicher Metalle mit EDTA durch die Anwesenheit indifferenten Elektrolyte stark gestört wird, konnte gezeigt werden<sup>4)</sup>, daß der Aluminium-CDTA-Komplex hiervon nicht betroffen ist. Einige Bestimmungen von Aluminium basieren auf dieser Tatsache<sup>3)</sup>. So konnte Aluminium in Gegenwart von Chrom(III) durch Zugabe eines Überschusses von CDTA und Rücktitration in der Kälte mit Bleinitrat-Lösung gegen Xylenorange als Indikator bestimmt werden. Chrom(III) wird nach Zugabe eines weiteren Überschusses an CDTA und Erhitzen der Lösung, wobei der Chrom(III)-CDTA-Komplex gebildet wird, durch eine weitere Rücktitration bestimmt. Diese Art der Bestimmung ist mit EDTA nicht möglich.

Da CDTA durch heiße Chromat-Lösung im Gegensatz zu EDTA nicht oxidiert wird, kann Aluminium oder Eisen(III) und Chrom(III) in Gegenwart von Chrom(VI) titrimetrisch bestimmt werden.

Weitere Arbeiten beschreiben die Bestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan in Eisenerz und Schlacken<sup>6)</sup>, von Magnesium in Aluminium-Legierungen<sup>7)</sup>, von Aluminium in einer großen Zahl von Legierungen einschließlich Nickel-, Eisen-, Kupfer-Systemen<sup>8)</sup> und von Magnesium in Gegenwart von Calcium in Phosphatmineralien<sup>9)</sup>. Bei einer photometrischen Bestimmungsmethode von Uran in Calciumfluorid mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) wird CDTA als Maskierungsmittel verwendet<sup>10)</sup>. Bei einer weiteren Bestimmung von Aluminium neben Magnesium, Calcium, Eisen, Titan und Mangan wird ebenfalls CDTA eingesetzt<sup>11)</sup>.

Für eine direkte Titration von Eisen(III) mit CDTA wird Rhodanid und Chromazurol S als Indikator verwendet<sup>12)</sup>.

Mit CDTA läßt sich Chrom gleichzeitig mit Kupfer, Kobalt oder Nickel photometrisch bestimmen<sup>13)</sup>. Eine direkte komplexometrische Titration von Natrium neben anderen Alkali- und Erdalkali-Elementen und Seltenen Erden mit CDTA verwendet eine Natrium-sensitive Elektrode als Indikator<sup>14)</sup>. Auch für

Rhodium wird eine photometrische Bestimmung mit CDTA als Komplexbildner beschrieben<sup>15)</sup>. Bei einer schnellen und empfindlichen Bestimmung von Blei in Urin mittels flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie dient CDTA zur Erhöhung des Bleisignals ohne jede Trenn- oder Konzentrierungsoperation<sup>16)</sup>.

Unterschiedliches Verhalten zeigen EDTA- und CDTA-Komplexe bei der Zugabe von überschüssigem Kaliumcyanid, das selbst häufig als Komplexmierungsmittel eingesetzt wird. So zerfällt z. B. der Nickel-EDTA-Komplex unter Bildung von  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  und freier EDTA, während der Nickel-CDTA-Komplex nicht angegriffen wird. Ähnlich verhalten sich die Eisen(III)-EDTA- und -CDTA-Komplexe. Bei Kobalt(II) und Eisen(II) zerfällt der EDTA-Komplex sofort, während der entsprechende CDTA-Komplex langsamer reagiert. Bei Quecksilber(II) und Kupfer(II) reagieren die EDTA- und CDTA-Komplexe in gleicher Weise unter augenblicklichem Zerfall, während die Kobalt(III)-Komplexe in beiden Fällen nicht von Cyanid-Ionen angegriffen werden.

Dieses unterschiedliche Verhalten wurde u. a. zur Bestimmung der Komponenten bei verschiedenen Problemen angewandt. Es lassen sich z. B. Kupfer, Kobalt und Nickel, ferner Kupfer, Kobalt, Nickel und Mangan wie auch Eisen(III) und Aluminium oder Titan(IV) auf diese Weise bestimmen<sup>3)</sup>.

Als Beispiel einer komplexometrischen Titration mit CDTA soll eine Bestimmung von Mangan und Eisen mit Titrplex<sup>®</sup> IV, etwas modifiziert gegenüber dem Originalverfahren, beschrieben werden.

#### *Ausführung der Eisen-Mangan-Bestimmung mit Titrplex<sup>®</sup> IV*

Die zu untersuchende Lösung, die zweckmäßigerweise je etwa 10–100 mg Eisen und Mangan enthalten soll, wird mit destilliertem Wasser auf etwa 200 ml verdünnt. Der pH-Wert wird mit Salzsäure auf 2,5 eingestellt (Kontrolle: Spezial-Indikatorstäbchen Acilit<sup>®</sup> pH 0–6,0 nicht blutend). Nach Zugabe von 1 ml einer Lösung von 5 g 5-Sulfosalicylsäure zur Analyse in 95 ml Wasser, wird auf 40°C erwärmt und mit Titrplex<sup>®</sup> IV-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Rot nach Grüngelb titriert.

$$1 \text{ ml Titrplex}^{\text{®}} \text{ IV-Lösung } 0,1 \text{ mol/l} = 5,585 \text{ mg Fe.}$$

Zur Titration des Mangans werden anschließend eine Spatelspitze Ascorbinsäure, 5–10 ml Triethanolamin zur Analyse, 2 ml Ammoniaklösung min. 25% zur Analyse sowie etwa 0,1 g Methylthymolblau-Verreibung (Methylthymolblau + Kaliumnitrat zur Analyse 1 + 99) hinzugefügt. Die Titration erfolgt



mit Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l bis zum Umschlag von Blau nach Rosa-violett.

1 ml Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l = 5,494 mg Mangan.

#### Literatur

- 1) G. Schwarzenbach, H. Ackermann: *Helv. Chim. Acta* **32**, 1682 (1949)
- 2) G. Schwarzenbach, H. Flaschka: *Die komplexometrische Titration*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965
- 3) R. Přibil: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **20**, 162 (1955)
- 4) R. Přibil, V. Veselý: *Talanta* **9**, 23 (1963)
- 5) R. Přibil, V. Veselý: *Talanta* **10**, 1287 (1963)
- 6) R. Přibil, V. Veselý: *Chemist Analyst* **55**, 68 (1966)
- 7) H. Boden: *Chemist Analyst* **55**, 75 (1966)
- 8) K. E. Burke, C. M. Davis: *Anal. Chem.* **36**, 172 (1964)
- 9) D. E. Jordan, D. E. Monn: *Anal. Chim. Acta* **37**, 42 (1967)
- 10) K. L. Cheng: *Talanta* **9**, 739 (1962)
- 11) D. T. Pritchard: *Anal. Chim. Acta* **32**, 184 (1968)
- 12) L. W. Marple: *Talanta* **11**, 1268 (1964)
- 13) A. R. Sehner-Olsen: *Anal. Chim. Acta* **26**, 482 (1962)
- 14) J. D. Carr, D. F. Swartzfager: *Anal. Chem.* **42**, 1238 (1970)
- 15) Y. M. Issa, F. M. Issa: *Z. Anal. Chem.* **276**, 72 (1975)
- 16) J. Ebert, H. Jungmann: *Z. Anal. Chem.* **272**, 287 (1974)

## Titrationen mit Titriplex® V

### Grundlagen

Die gegenüber den EDTA-Komplexen erhöhte Stabilität der DTPA-Komplexe macht die Diethyltriaminpentaessigsäure zu einem interessanten Komplexbildungsmittel. Setzt man DTPA als Titrationmittel anstelle der üblichen EDTA ein, so erhält man für Titrationen oberhalb von pH 7 erheblich größere pM-Sprünge und damit verbunden vielfach schärfere Indikatorumschläge. Die Schärfe des pM-Sprunges beim Äquivalenzpunkt dient zur Abschätzung der Möglichkeit, den Endpunkt – visuell mit einem Farbindikator oder instrumentell – zu erkennen; außerdem gibt er Anhaltspunkte für die erreichbare Genauigkeit<sup>1)</sup>.

|      | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> | K <sub>5</sub> | Ca   | Mn<br>(II) | Fe<br>(II) | Co<br>(II) | Ni<br>(II) | Cu<br>(II) | Zn   | Cd   | Pb   | Hg   | Fe<br>(III) | Ce   |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|------------|------------|------------|------------|------------|------|------|------|------|-------------|------|
| DTPA | 1,5            | 2,6            | 4,3            | 8,6            | 10,6           | 10,9 | 15,6       | 16,0       | 19,3       | 20,2       | 21,5       | 18,6 | 19,3 | 18,9 | 26,1 | 27,5        | 20,4 |
| EDTA | 2,0            | 2,6            | 6,2            | 10,3           |                | 10,7 | 13,8       | 14,3       | 16,3       | 18,6       | 18,8       | 16,5 | 16,5 | 18,0 | 21,8 | 25,1        |      |

Tabelle: Logarithmen der Stabilitätskonstanten log K<sub>MZ</sub> der DTPA- und EDTA-Komplexe, gültig für  $\mu = 0,1$  und 20°C<sup>1)</sup>.

Untersuchungen mit Diethyltriaminpentaessigsäure sind zunächst an Erdalkali-Komplexen durchgeführt worden<sup>2, 3)</sup>. Es zeigte sich, daß die meisten Komplexe der DTPA mit Ausnahme des Calciums um 2–2,5 Einheiten stabiler sind als die der Ethylendiamintetraessigsäure. Der Quecksilberkomplex ist sogar um 5 Einheiten stabiler. Die Erhöhung der Stabilität hängt mit der besonderen Tendenz des Hg(II) zusammen, zwei Stickstoffatome in linearer Anordnung anzulagern, was mit DTPA, nicht aber mit EDTA erreicht werden kann. Auch beim Cer ist die Bevorzugung der DTPA gegenüber der EDTA besonders groß. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß Cer die Koordinationszahl 8 betätigen kann<sup>4)</sup>.

Ein Vergleich der Komplexstabilität von EDTA und DTPA zeigt einige interessante Umkehrungen. Im Gegensatz zu den entsprechenden EDTA-Komplexen ist der Strontium-Komplex bei DTPA stärker als der des Magnesiums, Cadmium wird stärker als Zink und Kobalt mehr als Cadmium gebunden. Die Stabilität der DTPA-Komplexe mit Seltenen Erden ist umfassend untersucht worden<sup>5, 6)</sup>.

### Anwendungen

Trotz der im Vergleich zu EDTA stärkeren Metallkomplexe hat DTPA bis jetzt – vielleicht mangels größerer Selektivität – nur begrenzte Anwendung gefunden. Wegen der größeren Beständigkeit gegenüber EDTA-Komplexen ist DTPA als Maskierungsmittel verwendet worden. Bei der Bestimmung von Barium bzw. Sulfat und Cer in alkalischer Lösung ist DTPA der EDTA überlegen<sup>7, 8)</sup>. Es wurde auch gezeigt, daß der Thorium-Komplex der DTPA sehr viel stabiler gegen Hydrolyse ist als der EDTA-Komplex. So zerfällt der bei pH 2,5–3 gebildete EDTA- (oder CDTA)-Komplex des Thoriums in Gegenwart von Xylenolorange bei pH 5,5–6, während der der DTPA stabil bleibt. Diese Tatsache wird bei einer aufeinanderfolgenden titrimetrischen Bestimmung von Thorium bei pH 2,5–3 und nachfolgender Titration von Lanthan, Praseodym, Neodym, Cer und einigen zweiwertigen Metallen wie Zink und Blei bei pH 5–5,5 genutzt<sup>6, 9)</sup>.



Eine direkte komplexometrische Bestimmung der Phosphate Seltener Erden ist nicht möglich, da diese nur in relativ starker Salpetersäure löslich sind. Da die Seltene Erden und auch Scandium sehr stabile Komplexe mit DTPA bilden, lassen sich diese durch Rücktitration von in Überschuß zugegebener DTPA bestimmen. Man kann den Niederschlag selbst von Spuren Phosphat durch Zugabe von Ascorbinsäure oder Hydroxylamin vermeiden<sup>10</sup>). Die Bestimmung von Samarium, Dysprosium, Erbium, Terbium und Lanthan mit DTPA in Gegenwart von Phosphat ohne vorherige Abtrennung wird ebenfalls erwähnt<sup>11</sup>). Diese Methode beruht auf der indirekten Bestimmung der Seltene Erden durch Rücktitration überschüssiger DTPA-Lösung mit Zinknitrat-Lösung und Xylenorange als Indikator.

Nach der Titration wird Lanthan-EDTA-Komplex-Lösung im Überschuß zugegeben und wiederum mit Zinknitrat-Lösung bei 40°C titriert. Der Verbrauch an Zinklösung entspricht dann der Menge an Phosphat.

Auch für polarographische Bestimmungen von Kupfer und Cadmium ist DTPA eingesetzt worden<sup>12, 13</sup>). Zu anderen Metallchelaten, die untersucht worden sind, gehören Eisen<sup>14, 15</sup>), Zirkon und Hafnium<sup>16</sup>), Cer, Yttrium und das Uranylion<sup>17</sup>). DTPA ist mit Erfolg bei spektrophotometrischen Verfahren, z. B. für Chrom(III)<sup>18</sup>), Kobalt(II) und Chrom(VI)<sup>19</sup>), Eisen<sup>20</sup>) und Kupfer<sup>21</sup>) verwendet worden.

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit der Toxizität von DTPA-Komplexen und der Anwendung der DTPA in der Medizin.

Als Beispiele komplexometrischer Titration mit DTPA sollen eine Bestimmung von Sulfat und eine Bestimmung von Thorium und Seltene Erden beschrieben werden.

#### *Ausführung der komplexometrischen Bestimmung des Sulfats mit Titriplex® V<sup>3</sup>)*

Die Titration von überschüssigem Barium nach der Fällung des Sulfats mit Bariumchlorid-Lösung läßt sich vorteilhafterweise mit DTPA und Eriochromschwarz T als Indikator durchführen, da dieses Verfahren gegenüber der Verwendung von EDTA genauer und der Umschlagspunkt des Indikators besser zu erkennen ist. Durch Zusatz von Alkohol wird die Löslichkeit des Bariumsulfats verringert.

Die zu untersuchende Lösung, die zweckmäßigerweise etwa 10–30 mg Sulfat enthalten soll, mit 1 ml Salzsäure 0,1 mol/l, einem 100%igen Überschuß an Bariumchlorid-Lösung 0,02 mol/l,  $\frac{1}{3}$  Volumen Ethanol, 10 ml Ammoniak-

Ammoniumchlorid-Puffer (pH 10) und 5 ml Magnesium-DTPA-Lösung 0,01 mol/l versetzen und in Gegenwart von Eriochromschwarz T gegen Titriplex® V-Lösung 0,02 mol/l bis zum Umschlag nach Blau titrieren. Störende Kationen (Wasserhärte) müssen vorher mit einem Ionenaustauscher entfernt werden.

#### *Ausführung der komplexometrischen Bestimmung von Thorium und Seltene Erden<sup>6</sup>)*

Die zu untersuchende salpetersaure Lösung, die etwa 10–200 mg Thorium und andere Elemente wie Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Zink und Blei enthält, auf 150–200 ml mit destilliertem Wasser verdünnen. Der pH-Wert soll nach Einstellung mit verdünnter Salpetersäure oder Ammoniak ca. 2,5–3 betragen (Kontrolle: Spezial-Indikatorstäbchen Acilit® pH 0–6,0 nicht blutend).

Nach Zugabe von einigen Tropfen einer Xylenorange-Lösung 0,5% in Wasser mit Titriplex® V-Lösung 0,05 mol/l bis zum deutlichen Umschlag von Rot nach Gelb titrieren.

1 ml Titriplex® V-Lösung 0,05 mol/l = 11,602 mg Thorium.

Anschließend einen Überschuß an Titriplex® V-Lösung zugeben, durch Zugabe von festem Hexamethylentetramin (Urotropin®) den pH auf 5–5,5 bringen (Kontrolle: Spezial-Indikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend) und den Überschuß an Titriplex® V-Lösung mit Bleinitratlösung 0,05 mol/l zurücktitrieren, bis die gelbe Farbe der Lösung nach Rotviolett umschlägt. Eisen, Nickel, Kupfer, Phosphat, Oxalat und Sulfat stören bei dieser Bestimmung.

#### *Literatur*

- 1) G. Schwarzenbach, H. Flaschka: Die komplexometrische Titration, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1976
- 2) E. Wänninen: Suomen Kemistilehti (B) 28, 146 (1955)
- 3) E. Wänninen: Suomen Kemistilehti (B) 29, 184 (1956)
- 4) G. Anderegg, P. Nägeli, F. Müller, G. Schwarzenbach: Helv. Chim. Acta 42, 827 (1959)
- 5) T. Moeller, L. C. Thompson: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 499 (1962)
- 6) R. Přibil, V. Veselý: Talanta 10, 899 (1963)
- 7) E. Wänninen: Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 21, 1 (1960)
- 8) E. D. Olsen, R. J. Novak: Anal. Chem. 38, 152 (1966)



- 9) R. Přibřil: Oesterr. Chem. Ztg. **64**, 334 (1963)  
 10) R. Přibřil, V. Veselý: Chemist Analyst **56**, 23 (1967)  
 11) R. Přibřil: Talanta **22**, 688 (1975)  
 12) W. Hoyle, T. S. West: Talanta **3**, 47 (1959)  
 13) E. Jacobsen: Anal. Chem. Acta **35**, 447 (1966)  
 14) J. Vandegaer, S. Chabarek, A. E. Frost: J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 210 (1959)  
 15) J. Band, T. J. Jones: Trans. Faraday Soc. **55**, 1310 (1959)  
 16) A. N. Ermakow, I. N. Marov, G. A. Evtikova: Zh. Neorgan. Khim. **9**, 502 (1964)  
 17) L. M. Razbitnaya: Radiokhimiya **6**, 202 (1964)  
 18) G. den Boef, B. C. Poeder: Anal. Chem. Acta **30**, 261 (1964)  
 19) M. T. Beck, F. Seres, J. Bardi: Magyar Kem. Folyoirat **70**, 220 (1964)  
 20) F. B. Martinez, et al: Inform. Quim. Anal. (Madrid) **19**, 86 (1965)  
 21) M. Idemori, T. Nozaki: Nippon Kagaku Zasshi **86**, 77 (1965)

## Titrationen mit Titriplex® VI

### Grundlagen

Die Eigenschaften der EGTA wurden von Schwarzenbach und Mitarbeitern<sup>1)</sup> und von Holloway und Reilly<sup>2)</sup> untersucht. Titriplex® VI ist bisher vor allem deswegen analytisch interessant, weil es einen starken Komplex mit Calcium und einen schwachen mit Magnesium bildet.

|      | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> | K <sub>4</sub> | Ba  | Ca   | Cd   | Co (II) | Hg (II) | Mg  | Mn (II) | Ni   | Sr  | Zn   |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|------|------|---------|---------|-----|---------|------|-----|------|
| EGTA | 2,00           | 2,68           | 8,85           | 9,46           | 8,4 | 11,0 | 16,7 | 12,3    | 23,2    | 5,2 | 12,3    | 13,6 | 8,5 | 14,5 |
| EDTA | 1,99           | 2,67           | 6,16           | 10,26          | 7,8 | 10,7 | 16,6 | 16,21   | 21,8    | 8,7 | 13,6    | 18,6 | 8,6 | 16,3 |

Tabelle: Logarithmen der Stabilitätskonstanten log K<sub>MZ</sub> der EGTA- und EDTA-Komplexe, gültig für  $\mu = 0,1$  und 20°C<sup>3)</sup>.

Während bei EDTA der Unterschied zwischen den log K-Werten der beiden Komplexe nur 2 Einheiten beträgt, ist die Differenz der Stabilitätskonstanten des Calcium- und Magnesium-EGTA-Komplexes 5,79 Einheiten. Bei den EDTA-Komplexen ist der Unterschied so gering, daß die Titration von Cal-

cium in Gegenwart von Magnesium nur durch Erhöhung des pH-Wertes auf 12 möglich ist, wobei Magnesium als Magnesiumhydroxid ausfällt. Durch die Mitfällung des Calciums werden bei der anschließenden Titration zu niedrige Calciumwerte gefunden. Mit EGTA ist jedoch die Möglichkeit gegeben, Calcium in Gegenwart von gelöstem Magnesium titrimetrisch zu bestimmen.

Im Prinzip ist die Titration mit EGTA die beste Methode für die Bestimmung von Calcium neben Magnesium in Wasser.

### Anwendungen

EGTA wurde von Schmid und Reilly<sup>4)</sup> zur selektiven Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium vorgeschlagen. Die Möglichkeiten einer visuellen Indikation bei der erwähnten Trennung wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht,<sup>5, 6, 7, 8)</sup>; die Endpunktbestimmung der Titration kann in vielen Fällen auch potentiometrisch vorgenommen werden<sup>4)</sup>. Die gleiche Trennung wurde für die Calcium-Bestimmung in magnesiumreichen Mineralien und für die Calcium-, Mangan- und Magnesium-Bestimmung in einigen natürlichen Carbonaten ausgenutzt<sup>9, 10)</sup>. Zahlreiche fluorimetrische Bestimmungsmethoden benutzen EGTA und Calcein als Indikator<sup>11)</sup>. Eine Mikromethode zur Calcium-Bestimmung in biologischem Material<sup>12)</sup> vermeidet die Fällung von Magnesium durch Komplexbildung mit Tartrat, wobei Magnesium, Zink und Phosphat bis zu einem 100fachen Überschuß vorhanden sein können. Bei potentiometrischen Bestimmungen finden Silber-Indikator-Elektroden Verwendung<sup>13, 14)</sup>, wobei störende Kationen wie Aluminium, Chrom und Eisen durch Maskierung mit Citrat oder Acetylaceton unterdrückt werden. Mit Zink/Zincon als Indikator läßt sich Calcium in Meerwasser komplexometrisch mit EGTA mit hoher Reproduzierbarkeit bestimmen<sup>15)</sup>.

Ingman u. Ringbom<sup>16)</sup> haben eine Bestimmungsmethode für Calcium und Magnesium beschrieben, die auf der Verwendung von Calmagit als Indikator beruht.

Es sind u. a. EGTA-Komplexe von Kupfer(II)<sup>17)</sup>, Thorium<sup>18)</sup>, Wismut<sup>19)</sup>, Kobalt(II) und Nickel(II)<sup>20)</sup>, Uran(IV)<sup>21)</sup>, Aluminium<sup>22, 23)</sup>, Chrom(III)<sup>24)</sup>, Thallium<sup>25)</sup> sowie zahlreichen anderen Kationen<sup>26)</sup> untersucht worden. So kann Cadmium amperometrisch mit EGTA in Gegenwart von einem 500fachen Überschuß an Zink bestimmt werden, wobei Ascorbinsäure als Maskierungsmittel für Eisen und zur Entfernung des Luftsauerstoffs dient<sup>27)</sup>.

Cadmium und Zink lassen sich auch nebeneinander bestimmen<sup>28)</sup>. Hierbei wird die Probe bei pH 9,4 mit EGTA und Zincon als Indikator bei 620 nm



photometrisch titriert. Die Titrationskurve zeigt zwei Knickpunkte, die der aufeinanderfolgenden Titration von Cadmium und Zink entsprechen. Mit EGTA läßt sich auch Cadmium in Gegenwart von Zink und Blei komplexometrisch bestimmen<sup>29)</sup>).

#### Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wasser<sup>10)</sup>

Einen aliquoten Teil der zu untersuchenden Wasserprobe mit destilliertem Wasser auf 50 ml auffüllen. Eine Spatelspitze Ascorbinsäure, 2 ml Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer (pH 10,5), 2 Tropfen Kaliumcyanidlösung 10% sowie etwa 0,1 g Eriochromschwarz T-Verreibung (Eriochromschwarz T + Natriumchlorid zur Analyse 1 + 99) hinzufügen und mit Titriplex® III-Lösung 0,01 mol/l bis zum Indikatorumschlag von Weinrot nach Blau titrieren. Das Ergebnis der Titration gibt die Gesamtmenge von Calcium und Magnesium an.

Anstelle der Eriochromschwarz T-Verreibung kann auch eine jeweils frisch anzusetzende Lösung von 0,2 g in 100 ml Ethanol oder eine Lösung von 0,2 g des Farbstoffes in einer Mischung von 15 ml Triethanolamin zur Analyse und 5 ml Ethanol absolut zur Analyse benutzt werden.

Einen weiteren aliquoten Teil, mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt, mit einer Spatelspitze Ascorbinsäure, 2 ml Tartrat-Lösung (50 g Kaliumnatriumtartrat-4-hydrat in 500 ml Wasser), 2 Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanidlösung und 2,5 ml Natronlauge 2 mol/l versetzen. Auf 40°C erwärmen, 2 ml einer Lösung von 0,5 g Calcon® in 100 ml Ethanol zufügen und mit Titriplex® VI-Lösung 0,1 mol/l bis zum Indikatorumschlag von Rosarot nach Blau titrieren. (Die Herstellung dieser Lösung erfolgt durch Lösen von 38,035 g Titriplex® VI zur Analyse in einem 1 l Meßkolben in 200 ml Natronlauge 1 mol/l und anschließendem Auffüllen des Meßkolbens mit destilliertem Wasser bis zur Marke.)

Anstelle der Calcon®-Lösung kann auch eine Calcon®-Verreibung (Calcon® + Natriumchlorid zur Analyse 1 + 99) verwendet werden.

Falls das molare Verhältnis von Magnesium zu Calcium gering oder der Farbumschlag beim Endpunkt nicht scharf ist, wiederholt man die Titration mit einer weiteren Probe. Hierbei gibt man jedoch vor dem Hinzufügen der Tartrat-Lösung noch die Menge an Magnesiumchlorid-Lösung 0,1 mol/l zu, die dem Gesamtbetrag der durch die Titriplex® III-Titration gefundenen Summe an Calcium und Magnesium äquivalent ist.

Der Verbrauch an Titriplex® VI entspricht der Calciummenge. Magnesium wird als Differenz dieser beiden Bestimmungen gefunden.

#### Bestimmung von Sulfat-Ionen in ungefärbten Kalk-Natron-Gläsern<sup>307)</sup>

Nach dem Aufschluß der Probe und der Filtration der Kieselsäure werden die Sulfat-Ionen durch Säulen-Chromatographie an saurem Aluminiumoxid abgetrennt und anschließend mit verdünnter Ammoniaklösung eluiert. Die erhaltene Ammoniaklösung wird durch Kochen vom Ammoniak befreit und nach dem Abkühlen mit 2 ml Salzsäure (1 + 10) angesäuert. Zur Fällung der Sulfationen gibt man einen gemessenen Überschuß an Bariumchlorid-Lösung 0,005 mol/l ( $V_1$ ) zu. Die Bariumsulfatlösung läßt man 12 Stunden stehen. Danach fügt man 5 ml Ammoniak-Lösung, 2 Indikator-Puffertabletten und 50 ml Aceton zu. Anschließend wird der Bariumüberschuß mit Titriplex® VI-Lösung 0,005 mol/l zurücktitriert ( $V_2$ ). Um eine einfache Ausrechnung durchführen zu können, müssen die Bariumchlorid- und die Titriplex® VI-Lösung in ihren Konzentrationen gleich sein.

$$\text{Gesamtgehalt an SO}_4^{2-} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,4803}{1000 \cdot \text{Einwaage (g)}} \cdot 100$$

$$\text{entsprechend einem Gesamtgehalt an SO}_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,4003}{1000 \cdot \text{Einwaage (g)}} \cdot 100$$

#### Literatur

- 1) G. Schwarzenbach, H. Senn, G. Anderegg: *Helv. Chim Acta* **40**, 1886 (1957)
- 2) J. H. Holloway, C. N. Reilly: *Analyt. Chem.* **32**, 249 (1960)
- 3) T. S. West: *Complexometry with EDTA and related reagents*, BDH Chemicals Ltd., Poole 1969
- 4) R. W. Schmid, C. N. Reilly: *Analyt. Chem.* **29**, 264 (1957)
- 5) F. S. Sadek, R. W. Schmid, C. N. Reilly: *Talanta* **2**, 38 (1959)
- 6) A. Ringbom, G. Pensar, E. Wänninen: *Analyt. Chim Acta* **19**, 525 (1958)
- 7) M. Escarilla: *Talanta* **13**, 363 (1966)
- 8) G. N. Nakagawa, H. Wada, M. Tanaka: *Talanta* **10**, 325 (1963)
- 9) P. Povondra, R. Přibil: *Talanta* **10**, 713 (1963)
- 10) R. A. Burg, H. F. Conaghan: *Chemist Analyst* **49**, 100 (1960)
- 11) R. L. Alexander: *Clin. Chem.* **17**, 1171 (1971)



- 12) G. Kainz, F. Meisinger: Mikrochim. Acta 1975, 385  
 13) T. Nomura, G. Nakagawa: Japan Analyst 16, 1309 (1967)  
 14) I. E. Lichtenstein, E. Coppola, D. A. Aikens: Analyt. Chem. 44, 681 (1972)  
 15) D. Jagner: Anal. Chim. Acta 68, 83 (1974)  
 16) F. Ingman, A. Ringbom: Microchem. J. 10, 545 (1966)  
 17) M. Idemori, T. Nozaki: Nippon Kagaku Zasshi 86, 77 (1965)  
 18) R. F. Bogucki et al.: J. Amer. chem. Soc. 90, 6022 (1968)  
 19) N. Toru et al.: Nippon Kagaku Zasshi 88, 1287 (1967)  
 20) K. Mutsuo et al.: Bull. Chem. Soc. Japan 41, 2033 (1968)  
 21) F. R. Bhat et al.: Z. Anorg. allgem. Chem. 354, 201 (1967)  
 22) F. R. Bhat et al.: Indian J. Chem. 5, 324 (1967)  
 23) D. A. Aikens et al.: Anal. Chem. 39, 646 (1967)  
 24) E. Chiacchierini: Ric. Sci. 36, 1016 (1966)  
 25) F. Pantini: Ric. Sci. 36, 702 (1966)  
 26) M. Tanaka: Anal. Chim. Acta 39, 437 (1967)  
 27) H. Flaschka, R. S. Peights: Anal. Chim. Acta 28, 433 (1963)  
 28) H. Flaschka, J. Butcher: Mikrochim. Acta 1964, 401  
 29) R. Přibil, V. Veselý: Chemist Analyst 55, 4 (1966)  
 30) Nach DIN 52340 (1974)

*Zusammenfassende Literatur zum Thema Komplexometrie*

- G. Schwarzenbach, H. Flaschka: Die komplexometrische Titration, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965  
 R. Přibil: Komplexe in der chemischen Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961  
 T. S. West: Complexometry with EDTA and related Reagents, BHD Chemicals Ltd., Poole, 1969  
 F. Umland: Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern in der Analyse, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1971

**Reagenzien für die Komplexometrie**

| Art.-Nr. |   | Packungsgrößen     |
|----------|---|--------------------|
| 7827     | Acetat-Pufferlösung pH 4,66<br>(Essigsäure 0,1 mol/l, Natriumacetat 0,1 mol/l)  | 1 l                |
| 14       | Aceton zur Analyse  | 1 l, 2 1/2 l       |
| 9600     | Acetylaceton zur Analyse  | 100 ml, 500 ml     |
| 9531     | Acilit®-Indikatorstäbchen nicht blutend pH 0-6,0<br>Abstufungen 0,5 pH-Einheiten<br>Packung zu 100 Stäbchen<br>Äthanol (Äthylalkohol) s. Ethanol/Ethylalkohol<br>Äther s. Diethylether<br>Äthylalkohol s. Ethanol | 1 Pack             |
| 5432     | Ammoniaklösung min. 25% (0,91) zur Analyse  | 1 l, 2 1/2 l       |
| 1116     | Ammoniumacetat zur Analyse  | 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 1134     | Ammoniumcarbaminat (Ammoniumcarbonat)<br>zur Analyse  | 500 g              |
| 1145     | Ammoniumchlorid zur Analyse   | 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 1164     | Ammoniumfluorid zur Analyse   | 250 g, 1 kg        |
| 1213     | Ammoniumthiocyanat zur Analyse  | 500 g              |
| 127      | L(+)-Ascorbinsäure zur Analyse  | 100 g, 250 g, 1 kg |
| 1719     | Bariumchlorid zur Analyse   | 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 9962     | Bariumchloridlösung 0,05 mol/l Titrisol®<br>12,214 g BaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O für 1 l Maßlösung<br>(0,1 N Lösung)   | Ampullen           |
| 7398     | Blei(II)-nitrat zur Analyse   | 1 kg               |
| 1922     | Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz<br>(Monohydrat) (Tiron) Indikator zur Metalltitration   | 10 g, 100 g        |
| 1919     | Brenzcatechinviolett (Brenzcatechinsulfonphthalein)<br>Indikator zur Metalltitration  | 5 g                |
| 8121     | Bromkresolgrün Indikator  | 1 g, 5 g, 25 g     |
| 2315     | Calcein (2,7-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-<br>fluorescein) Indikator zur Metalltitration   | 1 g, 5 g           |
| 2382     | Calciumchlorid-2-hydrat krist. zur Analyse  | 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 2121     | Calciumnitrat-4-hydrat zur Analyse  | 500 g              |
| 4594     | Calcon® Indikator zur Metalltitration<br>[2-Hydroxy-1-(2-hydroxynaphthyl-1-azo)-<br>naphthalin-4-sulfonsäure Natriumsalz]   | 50 g               |
| 4595     | Calconcarbonsäure Indikator zur Metalltitration<br>[2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfonaphthyl-1-azo)-<br>naphthalin-3-carbonsäure]   | 5 g, 25 g          |



| Art.-Nr. | Packungsgrößen   |
|----------|--|
| 2445     | Chloroform zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l  |
| 2477     | Chromazurol S (C. I. Nr. 43825, S. Nr. 841)<br>Indikator zur Metalltitration . . . . . 25 g  |
| 244      | Citronensäure-1-hydrat zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg   |
| 803010   | Diethylamin zur Synthese . . . . . 500 ml, 1 l, 2 1/2 l  |
| 921      | Diethylether zur Analyse stabilisiert mit etwa 7 ppm<br>2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) . . . . . 1 l, 5 l  |
| 3409     | 2,3-Dimercaptopropan-1-ol für die<br>Komplexometrie (LAB) . . . . . 5 ml, 25 ml  |
| 3122     | 3,3'-Dimethylnaphthidin Indikator zur Metalltitration<br>(4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-1,1'-binaphthalin) Indikator 1 g  |
| 3092     | Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon) zur Analyse . . . . . 5, g 25 g  |
| 3943     | Eisen(III)-chlorid zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg   |
| 3340     | Eriochromblau SE (C. I. Nr. 16680) Indikator<br>zur Metalltitration [2-(4-Chlor-1-hydroxy-<br>phenyl-2-azo)1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-<br>disulfonsäure Dinatriumsalz] . . . . . 5 g                            |
| 3168     | Eriochromblauschwarz B (C. I. Nr. 14640, S. Nr. 239)<br>Indikator zur Metalltitration [2-Hydroxy-1-<br>(1-hydroxynaphthyl-2-azo)-naphthalin-4-sulfonsäure<br>Natriumsalz] . . . . . 25 g                         |
| 3170     | Eriochromschwarz T (C. I. Nr. 14645, S. Nr. 241)<br>Indikator zur Metalltitration [2-Hydroxy-1-<br>(1-hydroxynaphthyl-2-azo)-6-nitro-naphthalin-4-<br>sulfonsäure Natriumsalz] . . . . . 25 g, 100 g             |
| 62       | Essigsäure (Eisessig) min. 96% (etwa 1,06)<br>zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l   |
| 63       | Essigsäure (Eisessig) 100% (etwa 1,05) indifferent<br>gegen Chromsäure zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l  |
| 972      | Ethanol (Ethylalkohol) absolut zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l<br>Ether s. Diethylether<br>Ethylalkohol s. Ethanol  |
| 4003     | Formaldehydlösung min. 37% zur Analyse<br>stabilisiert mit etwa 10% Methanol . . . . . 1 l, 5 l  |
| 8487     | Harnstoff zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 4343     | Hexamethylentetramin zur Analyse . . . . . 500 g   |
| 4616     | Hydroxylammoniumchlorid zur Analyse . . . . . 100 g, 250 g, 1 kg   |
| 4593     | Hydroxynaphtholblau zur Analyse . . . . . 25 g<br>(2,2'-Dihydroxy-1,1'-azonaphthalin-3',4',6'-<br>sulfonsäure Trinatriumsalz)<br>Indikatorpapiere siehe Spezialindikatorpapiere<br>und Universalindikatorpapiere |

| Art.-Nr. | Packungsgrößen  |
|----------|---|
| 8430     | Indikator-Puffertabletten zur Bestimmung der<br>Wasserhärte mit Titriplex®-Lösungen . . . . . 500, 1000 Tabl.<br>Indikatorstäbchen siehe Spezialindikatorstäbchen<br>und Universalindikatorstäbchen     |
| 5240     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® MP 7080<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) schwach<br>basischer Anionenaustauscher makroporös<br>freie Basenform zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                    |
| 5247     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® M 5020<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark basischer<br>Anionenaustauscher Typ I; Cl <sup>-</sup> -Form zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                        |
| 5255     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® M 5080<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark basischer<br>Anionenaustauscher Typ I; Cl <sup>-</sup> -Form zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                        |
| 5239     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® M 5080 G3<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark basischer<br>Anionenaustauscher Typ I mit Farbindikator<br>Cl <sup>-</sup> -Form zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml |
| 5256     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® MP 5080<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark basischer<br>Anionenaustauscher Typ I makroporös<br>Cl <sup>-</sup> -Form zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml          |
| 5236     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® CP 3050<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) schwach saurer<br>Kationenaustauscher makroporös H <sup>+</sup> -Form<br>zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                 |
| 5251     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® S 1020<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark saurer<br>Kationenaustauscher Na <sup>+</sup> -Form zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                                 |
| 5257     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® S 1080<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark saurer<br>Kationenaustauscher Na <sup>+</sup> -Form zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                                 |
| 5244     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® S 1080 G 1<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark saurer<br>Kationenaustauscher mit Farbindikator Na <sup>+</sup> -Form<br>zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml        |
| 5258     | Ionenaustauscher Merck Lewatit® SP 1080<br>0,1-0,25 mm (60-150 mesh ASTM) stark saurer<br>Kationenaustauscher makroporös Na <sup>+</sup> -Form<br>zur Analyse . . . . . 100 ml, 500 ml                  |

| Art.-Nr. | Packungsgrößen  |
|----------|---|
| 4765     | Ionenaustauscher I<br>(stark saurer Kationenaustauscher) (LAB) . . . . . 100 g, 500 g   |
| 4766     | Ionenaustauscher II<br>(schwach basischer Anionenaustauscher) (LAB) . . . . . 100 g, 500 g  |
| 4767     | Ionenaustauscher III<br>(stark basischer Anionenaustauscher) (LAB) . . . . . 100 g, 500 g   |
| 4835     | Ionenaustauscher IV<br>(schwach saurer Kationenaustauscher) (LAB) . . . . . 100 g, 500 g  |
| 4836     | Ionenaustauscher V (Mischbetaustauscher) (LAB) . . . . . 100 g, 500 g   |
| 4936     | Kaliumchlorid zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg   |
| 4967     | Kaliumcyanid zur Analyse . . . . . 100 g, 250 g, 1 kg<br>Kaliumcyanoferrat(III) s. Kaliumhexacyanoferrat(III)   |
| 4973     | Kaliumhexacyanoferrat(III) zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg  |
| 5033     | Kaliumhydroxid Plätzchen zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 5051     | Kaliumjodat zur Analyse . . . . . 100 g, 500 g  |
| 5043     | Kaliumjodid neutral zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg, 2 1/2 kg   |
| 8087     | Kaliumnatriumtartrat zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 5063     | Kaliumnitrat zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 5082     | Kaliumpermanganat zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg   |
| 5227     | Kupferferron (N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin<br>Ammoniumsalz) zur Analyse . . . . . 25 g, 100 g   |
| 5886     | Magnesiumsulfat zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg   |
| 8409     | Magnesium-Titriplex® (Dihydrat) [Ethylen-<br>dinitrilotetraessigsäure Dikalium-Magnesiumsalz]<br>zur Analyse . . . . . 100 g, 250 g                                 |
| 5963     | Mangan(II)-sulfat-I-hydrat zur Analyse . . . . . 100 g, 1 kg  |
| 6009     | Methanol zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l   |
| 6076     | Methylrot (C. I. Nr. 13020, S. Nr. 250) Indikator . . . . . 25 g, 100 g   |
| 6084     | Methylthymolblau Natriumsalz Indikator<br>zur Metalltitration (3',3''-Bis[bis(carboxymethyl)-<br>aminomethyl]-thymolsulfonphthalein Natriumsalz) . . . . . 1 g, 5 g |
| 6130     | Mischindikator 5 für Ammoniaktitrationen . . . . . 250 ml   |
| 6161     | Murexid (Purpursäure Ammoniumsalz)<br>Indikator zur Metalltitration . . . . . 5 g, 25 g   |
| 1306     | Naphtholgrün B (C. I. Nr. 10020, S. Nr. 5)<br>zur Herstellung von Mischindikatoren in der<br>Komplexometrie . . . . . 10 g  |
| 6267     | Natriumacetat krist. zur Analyse indifferent gegen<br>Kaliumpermanganat . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg   |
| 9940     | Natriumcarbonatlösung 0,05 mol/l Titrisol®<br>5,299 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> für 1 l Maßlösung (0,1 N Lösung) . . . . . Ampullen                           |

| Art.-Nr. | Packungsgrößen   |
|----------|--|
| 6404     | Natriumchlorid krist. zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 6689     | Natriumdiethyldithiocarbaminat<br>(Diethyldithiocarbaminsäure Natriumsalz)<br>(Trihydrat) zur Analyse (Reagenz auf Kupfer) . . . . . 25 g, 100 g |
| 2521     | Natriumhexanitrokobaltat(III)<br>[Natriumkobalt(III)-nitrit] zur Analyse . . . . . 25 g, 100 g   |
| 6498     | Natriumhydroxid Plätzchen zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg  |
| 6557     | di-Natriumoxalat zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg,  |
| 6648     | Natriumsulfat-10-hydrat krist. zur Analyse . . . . . 1 kg  |
| 6649     | Natriumsulfat wasserfrei zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg   |
| 9147     | Natriumthiosulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 N Lösung) . . . . . 1 l   |
| 9141     | Natronlauge 0,1 mol/l (0,1 N Lösung) . . . . . 1 l, 5 l, 25 l  |
| 15080    | Natronlauge 0,1 mol/l Titrifix® (0,1 N Lösung) . . . . . Ampullen (100 ml)   |
| 9956     | Natronlauge 1 mol/l Titrisol® 40,00 g NaOH<br>für 1 l Maßlösung (1 N Lösung) . . . . . Ampullen  |
| 9137     | Natronlauge 1 mol/l (1 N Lösung) . . . . . 1 l   |
| 9136     | Natronlauge 2 mol/l (2 N Lösung) . . . . . 1 l   |
| 6727     | Nickel(II)-sulfat zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg  |
| 7209     | Perhydrol® 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zur Analyse . . . . . 250 ml, 1 l   |
| 7227     | Phenolphthaleinlösung 1% in Ethanol Indikator . . . . . 250 ml, 1 l  |
| 7297     | Phthaleinpurpur Indikator zur Metalltitration<br>(3',3''-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-<br>-kresolphthalein) . . . . . 1 g, 10 g           |
| 9634     | 2-Propanol (Isopropylalkohol) zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l   |
| 7531     | 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)<br>Indikator zur Metalltitration . . . . . 1 g, 5 g  |
| 7533     | 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR)<br>Indikator zur Metalltitration . . . . . 1 g, 5 g  |
| 7534     | Pyrogallolrot Indikator zur Metalltitration . . . . . 1 g  |
| 456      | Salpetersäure min. 65% (etwa 1,40) mit Dithizon<br>geprüft zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l  |
| 316      | Salzsäure min. 25% (etwa 1,125) zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l   |
| 317      | Salzsäure rauchend min. 37% (etwa 1,19)<br>zur Analyse . . . . . 1 l, 2 1/2 l  |
| 9973     | Salzsäure 0,1 mol/l Titrisol® 3,646 g HCl<br>für 1 l Maßlösung (0,1 N Lösung) . . . . . Ampullen   |
| 9060     | Salzsäure 0,1 mol/l (0,1 N Lösung) . . . . . 1 l, 5 l, 25 l  |
| 15081    | Salzsäure 0,1 mol/l Titrifix® (0,1 N Lösung) . . . . . Ampullen (100 ml)   |
| 9970     | Salzsäure 1 mol/l Titrisol® 36,461 g HCl<br>für 1 l Maßlösung (1 N Lösung) . . . . . Ampullen  |
| 9057     | Salzsäure 1 mol/l (1 N Lösung) . . . . . 1 l, 5 l, 25 l  |



| Art.-Nr.                 |  | Packungsgrößen             |
|--------------------------|--|----------------------------|
| 2214                     | Schwefelkohlenstoff zur Analyse  | 1 l                        |
| 731                      | Schwefelsäure 95–97% (etwa 1,84) zur Analyse                                 | 1 l, 2 1/2 l               |
| 761                      | Schweflige Säure 5–6% SO <sub>2</sub> zur Analyse                            | 1 l, 2 1/2 l               |
| Spezialindikatorpapiere  |  |                            |
| 9560                     | Spezialindikatorpapier Acilit® pH 0,5–5,0<br>Kunststoffdose mit Farbskala    | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,5 pH-Einheiten   |                            |
| 9564                     | Spezialindikatorpapier Neutralit® pH 5,5–9,0<br>Kunststoffdose mit Farbskala | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,5 pH-Einheiten   |                            |
| 9562                     | Spezialindikatorpapier Alkalit® pH 9,5–13,0<br>Kunststoffdose mit Farbskala  | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,5 pH-Einheiten   |                            |
| 9555                     | Spezialindikatorpapier pH 3,8–5,4<br>Heftchen zu 100 Streifen mit Farbskala  | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| 9556                     | Spezialindikatorpapier pH 5,4–7,0<br>Heftchen zu 100 Streifen mit Farbskala  | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| Spezialindikatorstäbchen |  |                            |
|                          |  | Packg. mit<br>100 Stäbchen |
| 9540                     | Spezialindikatorstäbchen pH 0–2,5 nicht blutend                              | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| 9541                     | Spezialindikatorstäbchen pH 2,5–4,5 nicht blutend                            | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| 9542                     | Spezialindikatorstäbchen pH 4,0–7,0 nicht blutend                            | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| 9543                     | Spezialindikatorstäbchen pH 6,5–10,0 nicht blutend                           | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| 9545                     | Spezialindikatorstäbchen pH 11,0–13,0 nicht blutend                          | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,2–0,3 pH-Einheiten   |                            |
| 9531                     | Acilit®-Indikatorstäbchen pH 0–6,0 nicht blutend                             | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,5 pH-Einheiten   |                            |
| 9533                     | Neutralit®-Indikatorstäbchen pH 5,0–10,0<br>nicht blutend                    | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,5 pH-Einheiten   |                            |
| 9532                     | Alkalit®-Indikatorstäbchen pH 7,5–14 nicht blutend                           | 1 Pack                     |
|                          | Abstufungen 0,5 pH-Einheiten   |                            |

| Art.-Nr. |  | Packungsgrößen              |
|----------|--|-----------------------------|
| 1252     | Stärke löslich zur Analyse   | 100 g, 250 g, 1 kg          |
| 691      | 5-Sulfosalicylsäure (Dihydrat) zur Analyse   | 100 g, 250 g, 1 kg          |
| 2222     | Tetrachlorkohlenstoff zur Analyse  | 1 l, 2 1/2 l                |
| 8162     | Thoriumnitrat zur Analyse  | 50 g                        |
| 8175     | Thymolphthalein Indikator  | 5 g, 25 g, 100 g            |
| 8416     | Titriplex® I (Nitrilotriessigsäure) zur Analyse  | 50 g, 250 g                 |
| 8417     | Titriplex® II (Ethylendinitrilotetraessigsäure)<br>zur Analyse   | 100 g, 250 g, 1 kg          |
| 8418     | Titriplex® III (Ethylendinitrilotetraessigsäure<br>Dinatriumsalz) (Dihydrat) zur Analyse   | 100 g, 250 g, 1 kg,<br>5 kg |
| 8431     | Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l zur Metalltitration<br>(0,1 M Lösung)  | 1 l                         |
| 15084    | Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrifix®<br>(0,1 M Lösung)  | Ampullen (100 ml)           |
| 9992     | Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l Titrisol®<br>37,224 g C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> · 2 H <sub>2</sub> O<br>für 1 l Maßlösung (0,1 M Lösung) | Ampullen                    |
|          | Titriplex®-Lösungen zur Erdalkalibestimmung<br>in Wasser (Härte)   |                             |
| 8419     | Lösung A<br>1 ml = 56 mg CaO/l (= 5,6 deutsche Härtegrade)<br>bei Anwendung von 100 ml Wasser  | 1 l                         |
| 8420     | Lösung B<br>1 ml = 10 mg CaO/l (= 1 deutscher Härtegrad)<br>bei Anwendung von 100 ml Wasser  | 1 l, 5 l                    |
| 8429     | Lösung C<br>mit dem Meßrohr H DIN 12812<br>2,3 ml = 123 mg CaO/l (= 12,3 deutsche Härtegrade)<br>bei Anwendung von 40 ml Wasser  | 1 l                         |
| 8424     | Titriplex® IV [1,2-Cyclohexylendinitrilotetra-<br>essigsäure] (Monohydrat) zur Analyse   | 25 g, 100 g                 |
| 8426     | Titriplex® V [Diethylentriaminpentaessigsäure,<br>3-Aza-3-(carboxymethyl)-pentamethylendinitrilotetra-<br>essigsäure] zur Analyse  | 100 g                       |
| 8435     | Titriplex® VI [Bis-(aminoethyl)-glycoether-<br>N,N,N',N'-tetraessigsäure, 3,6-Dioxaoctamethylen-<br>dinitrilotetraessigsäure] zur Analyse  | 25 g                        |
| 8379     | Triethanolamin zur Analyse   | 250 ml, 1 l                 |
| 822341   | Triethanolamin zur Synthese  | 1 l, 5 l                    |

| Universalindikatorpapier pH 1-10 |   |
|----------------------------------|---|
| 9525                             | Heftchen zu 100 Streifen mit Farbskala . . . . . 1 Pack   |
| 9526                             | Rollen mit Farbskala in Kunststoffdosen . . . . . 1 Pack  |
| 9527                             | Ersatzrollen ohne Farbskala in Beuteln zu 3 Rollen . 1 Pack   |
| 9535                             | Universalindikatorstäbchen pH 0-14 nicht blutend . 1 Pack   |
| 8473                             | Uranylacetat zur Analyse . . . . . 25 g, 100 g, 500 g   |
| 804                              | L(+)-Weinsäure zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg, 5 kg  |
| 8677                             | Xylenolorange Tetranatriumsalz Indikator<br>zur Metalltitration (3'-3''-Bis[bis(carboxymethyl)-<br>aminomethyl]-kresol-sulfonphthalein Tetranatriumsalz) . 1 g, 5 g       |
| 8739                             | Zincon(2-[ $\alpha$ -(2-Hydroxy-5-sulfophenylazo)-benzyliden]-<br>hydrazino)-benzoesäure Mononatriumsalz)<br>zur fotometrischen Bestimmung von Kupfer und Zink . 1 g, 5 g |
| 8802                             | Zinkacetat zur Analyse . . . . . 250 g, 1 kg  |
| 8883                             | Zinksulfat-7-hydrat zur Analyse . . . . . 500 g, 1 kg, 5 kg   |
| 9991                             | Zinksulfatlösung 0,1 mol/l Titrisol®<br>28,754 g ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O für 1 l Maßlösung<br>(0,1 M Lösung) . . . . . Ampullen                            |
| 8879                             | Zinksulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) . . . . . 1 l   |
| 8414                             | Zink-Titriplex® (Tetrahydrat) [Ethyldinitrilotetra-<br>essigsäure Dinatrium-Zinksalz] zur Analyse . . . . . 100 g   |

## Sachverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Acetat-Pufferlösung siehe Pufferlösung pH 4,66  |    |
| Aluminium, Bestimmung mit Dithizon als Indikator . . . . .  | 22 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator . . . . .  | 23 |
| „ , Bestimmung neben Calcium und Magnesium . . . . .  | 71 |
| Anionen, Bestimmung . . . . .   | 61 |
| Arsen, Bestimmung . . . . .   | 23 |
| Arsenat, siehe Arsen  |    |
| Arsenit, siehe Arsen  |    |
| Barium, Bestimmung . . . . .  | 24 |
| 2,7-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-fluorescein siehe Calcein                                     |    |
| 3'3''-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-thymolsulfonphthalein<br>Natriumsalz siehe Methylthymolblau |    |
| Blei, Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten . . . . .  | 25 |
| „ , Bestimmung mit Methylthymolblau als Indikator . . . . .   | 26 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator . . . . .  | 26 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch) . . . . .  | 67 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (jodometrisch) . . . . .  | 69 |
| „ , Bestimmung neben Calcium und Kobalt . . . . .   | 73 |
| „ , Bestimmung neben Kupfer . . . . .   | 74 |
| „ , Bestimmung neben Wismut . . . . .   | 81 |
| „ , Bestimmung neben Zink . . . . .   | 75 |
| Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz siehe Tiron   |    |
| Brenzcatechinsulfonphthalein siehe Brenzcatechinviolett   |    |
| Brenzcatechinviolett . . . . .  | 15 |
| Cadmium, Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator . . . . .                             | 27 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch) . . . . .  | 67 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator . . . . .  | 27 |
| „ , Bestimmung neben Quecksilber . . . . .  | 77 |
| Calcein . . . . .   | 15 |
| Calcium, Bestimmung im Serum . . . . .  | 32 |
| „ , Bestimmung mit Calcein als Indikator . . . . .  | 29 |
| „ , Bestimmung mit Calcon® oder Calconcarbonsäure als Indikator . . . . .                             | 29 |
| „ , Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator . . . . .                                  | 31 |
| „ , Bestimmung mit Murexid als Indikator . . . . .  | 30 |
| „ , Bestimmung neben Aluminium und Magnesium . . . . .  | 71 |
| „ , Bestimmung neben Blei und Kobalt . . . . .  | 73 |
| „ , Bestimmung neben Magnesium . . . . .  | 76 |
| „ , Bestimmung neben Magnesium und Zink . . . . .   | 85 |



|   |     |
|---|-----|
| Calcon®   | 108 |
| Calconcarbonsäure   | 108 |
| Cer, Bestimmung   | 34  |
| [2-(4-Chlor-1-hydroxyphenyl-2-azo)-1,8-dihydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz] siehe Eriochromblau SE |     |
| Chromazurol S   | 16  |
| Cyanid, Bestimmung  | 61  |
| [1,2-Cyclohexylendinitrietetraessigsäure] siehe Titriplex® IV   |     |
| 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-1,1'-binaphthalin siehe 3,3'-Dimethylnaphthidin  |     |
| 2'',6''-Dichloro-4'-hydroxy-3,3'-dimethyl-3''-sulfo-5,5'-dicarboxy-fuchson Natriumsalz siehe Chromazurol S          |     |
| 3,3'-Dimethylnaphthidin   | 16  |
| Diphenylthiocarbazon siehe Dithizon   |     |
| Dithizon  | 17  |
| Eisen, Bestimmung mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator   | 35  |
| „ , Bestimmung mit Tiron als Indikator  | 36  |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator  | 36  |
| „ , Bestimmung neben Mangan   | 79  |
| „ , Bestimmung neben Zink   | 82  |
| Eriochromazurol S siehe Chromazurol S   |     |
| Eriochromblau SE  | 17  |
| Eriochromblauschwarz B  | 17  |
| Eriochromschwarz T-Indikator-Verreibung   | 18  |
| Eriochromschwarz T  | 18  |
| Ethylendinitrietetraessigsäure siehe Titriplex® II  |     |
| Ethylendinitrietetraessigsäure Dinatriumsalz siehe Titriplex® III   |     |
| Fluorid, Bestimmung   | 62  |
| Gallium, Bestimmung   | 37  |
| Gesamthärtebestimmung des Wassers   | 87  |
| Gold, Bestimmung  | 38  |
| HHSNN siehe Calconcarbonsäure   |     |
| [2-Hydroxy-1-(2-hydroxynaphthyl-1-azo)-naphthalinsulfonsäure-(4) Natriumsalz] siehe Calcon®                         |     |
| [2-Hydroxy-1-(1-hydroxynaphthyl-2-azo)-naphthalinsulfonsäure-(4) Natriumsalz] siehe Eriochromblauschwarz B          |     |

|  |    |
|--|----|
| [2-Hydroxy-1-(1-hydroxynaphthyl-2-azo)-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure Natriumsalz] siehe Eriochromschwarz T |    |
| [2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfonaphthyl-1-azo)-naphthalin-3-carbonsäure] siehe Calconcarbonsäure             |    |
| Indikator-Puffertabletten  | 18 |
| Indirekte Titration  | 12 |
| Jodometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex® I   | 69 |
| Kationen, Bestimmung   | 22 |
| „ , Bestimmung nebeneinander   | 70 |
| Kobalt, Bestimmung mit Brenzcatechinviolett als Indikator  | 40 |
| „ , Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator   | 40 |
| „ , Bestimmung mit Murexid als Indikator   | 39 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator   | 41 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch)   | 67 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (jodometrisch)   | 69 |
| „ , Bestimmung neben Blei und Calcium  | 73 |
| Kupfer, Bestimmung mit Chromazurol S als Indikator   | 42 |
| „ , Bestimmung mit Murexid als Indikator   | 43 |
| „ , Bestimmung mit PAR als Indikator   | 43 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch)   | 67 |
| „ , Bestimmung neben Blei  | 74 |
| „ , Bestimmung neben Zink  | 83 |
| Lanthan, Bestimmung mit Dithizon als Indikator   | 44 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator   | 44 |
| Magnesium, Bestimmung  | 45 |
| „ , Bestimmung neben Aluminium und Calcium   | 71 |
| „ , Bestimmung neben Calcium   | 76 |
| „ , Bestimmung neben Calcium und Zink  | 85 |
| „ , Bestimmung neben Zink  | 84 |
| Magnesiumsulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) Bereitung   | 14 |
| Mangan, Bestimmung   | 45 |
| „ , Bestimmung neben Eisen   | 79 |
| Maßlösungen, Herstellung   | 13 |
| Metallindikatoren, Funktion  | 10 |
| „ , Beschreibung   | 15 |
| Metallphthalein siehe Phthaleinpurpur  | 19 |
| Methylthymolblau   | 18 |
| Molybdat, Bestimmung   | 62 |
| Murexid  | 19 |

|   |    |
|---|----|
| Naphtholgrün B  | 19 |
| Natrium, Bestimmung   | 46 |
| Nickel, Bestimmung mit Brenzcatechinviolett als Indikator           | 49 |
| „ , Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator          | 48 |
| „ , Bestimmung mit Murexid als Indikator                            | 48 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch)                    | 67 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (jodometrisch)                      | 69 |
| „ , Bestimmung neben Zink   | 80 |
| Nitrilotriessigsäure siehe Titriplex® I                             |    |
| Palladium, Bestimmung   | 49 |
| PAN siehe 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol                               |    |
| PAR siehe 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz                 |    |
| Phosphat, Bestimmung  | 63 |
| Phthaleinpurpur   | 19 |
| Pufferlösungen  | 21 |
| Pufferlösung pH 10 (Ammoniak-Ammoniumchloridlösung), Bereitung      | 21 |
| „ pH 8,9 (Ammoniak-Ammoniumchloridlösung), Bereitung                | 21 |
| „ pH 4,66 (Acetat-Pufferlösung), Bereitung                          | 21 |
| Purpursäure Ammoniumsalz siehe Murexid                              |    |
| 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)                                   | 19 |
| 4-(2-Pyridylazo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR)                     | 20 |
| Pyrogallolrot   | 20 |
| Pyrogallolsulfonphthalein siehe Pyrogallolrot                       |    |
| Quecksilber, Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator | 50 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch)                    | 67 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator                      | 51 |
| „ , Bestimmung neben Cadmium  | 77 |
| Rücktitration   | 12 |
| Silber, Bestimmung  | 51 |
| Strontium, Bestimmung   | 52 |
| Substitutionstitration  | 11 |
| Sulfat, Bestimmung  | 65 |
| 5-Sulfosalicylsäure   | 20 |
| Sulfogallein siehe Pyrogallolrot                                    |    |
| Thallium, Bestimmung  | 53 |
| Thorium, Bestimmung mit Brenzcatechinviolett als Indikator          | 54 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator                      | 54 |
| Thoriumnitratlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) Bereitung              | 14 |

|   |    |
|---|----|
| Tiron s. Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz                        |    |
| Titration, direkte  | 11 |
| „ , indirekte   | 12 |
| Titrationen mit Titriplex® IV   | 87 |
| „ „ Titriplex® V  | 90 |
| „ „ Titriplex® VI   | 94 |
| Titriplex-Präparate   |    |
| Titriplex® I  | 7  |
| Titriplex® I-Lösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) Bereitung                        | 13 |
| Titriplex® II   | 7  |
| Titriplex® III  | 8  |
| Titriplex® III-Lösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) Bereitung                      | 13 |
| Titriplex® IV   | 8  |
| Titriplex® IV-Lösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) Bereitung                       | 13 |
| Titriplex® V  | 9  |
| Titriplex® V-Lösung 0,05 mol/l (0,05 M Lösung) Bereitung                      | 14 |
| Titriplex® VI   | 9  |
| Titriplex® VI-Lösung 0,01 mol/l (0,01 M Lösung) Bereitung                     | 14 |
| Wasser, Bestimmung der Gesamthärte<br>siehe Gesamthärtebestimmung des Wassers |    |
| Wismut, Bestimmung mit Brenzcatechinviolett als Indikator                     | 56 |
| „ , Bestimmung mit Pyrogallolrot als Indikator                                | 55 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator                                | 55 |
| „ , Bestimmung neben Blei   | 81 |
| Wolframat, Bestimmung   | 66 |
| Xylenolorange   | 20 |
| Zink, Bestimmung mit 3,3'-Dimethylnaphthidin als Indikator                    | 57 |
| „ , Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator                    | 57 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (alkalimetrisch)                              | 67 |
| „ , Bestimmung mit Titriplex® I (jodometrisch)                                | 69 |
| „ , Bestimmung neben Blei   | 75 |
| „ , Bestimmung neben Calcium und Magnesium                                    | 85 |
| „ , Bestimmung neben Eisen  | 82 |
| „ , Bestimmung neben Kupfer   | 83 |
| „ , Bestimmung neben Magnesium  | 84 |
| „ , Bestimmung neben Nickel   | 80 |
| Zinksulfatlösung 0,1 mol/l (0,1 M Lösung) Bereitung                           | 15 |
| Zinn, Bestimmung mit Dithizon als Indikator                                   | 59 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator                                | 58 |
| Zirkon, Bestimmung mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator                      | 60 |
| „ , Bestimmung mit Xylenolorange als Indikator                                | 59 |