

金属指示薬及び金属の光度定量試薬としてのキシレノールオレンジ及びセミキシレノールオレンジの検討

其田 秩和, 小 友 允, 小 玉 数信*

(1977 年 11 月 25 日受理)

キシレノールオレンジ (XO) 及びセミキシレノールオレンジ (SXO) を 9 種の金属イオンの直接 EDTA 滴定における金属指示薬並びに, ジルコニウム 及び ビスマスの光度定量における 発色試薬として応用し, これらの分析試薬としての有用性を比較考察した. XO を用いる直接 EDTA 滴定における滴定条件は従来の結果と大差はないが, 光度定量における最適発色条件や生成錯体の吸収特性は従来のそれとかなり異なることが分かった. XO はインジウム以外の上記金属のすべてに対して SXO よりも優れた指示薬として使用できるが, SXO では一部の金属に対してだけ鋭敏な変色を示した. これに対して, 過剰の試薬を加える光度定量においては, ジルコニウム及びビスマスのいずれに対しても SXO のほうがモル吸光係数のより大きな錯体を生成する点で XO よりも優れていることを認めた.

1 緒 言

キシレノールオレンジ (XO) はキレート滴定における金属指示薬としてばかりでなく, 金属の光度定量における発色試薬として最も優れた有機試薬の一つであり, これらに関しては数多くの研究例や応用例が報告されている¹⁾. しかしながら, 一般に市販の XO には純 XO 成分の半量程度までのセミ体, すなわちセミキシレノールオレンジ (SXO) が含まれている. このため, 特に XO を用いる金属の光度定量においては, 最適発色条件はじめ, 生成錯体の吸収特性や組成などは文献によってかなり異なっている.

XO を金属指示薬とする場合, 若干の SXO の混入は指示薬としての性能には影響しないといわれているが, 著者らは XO を用いる従来の直接 EDTA 滴定法を再検討するとともに, 金属指示薬としては XO と SXO のいずれが優れているかを比較考察した. 一方, 光度定量試薬としてもそのいずれが優れているかを知る目的で, ジルコニウム及びビスマスの光度定量のための諸条件を検討した. これらの結果, 金属指示薬としては XO のほうが終点における変色の明りょうさ及び, より酸性側で使用できる点で SXO にはるかに勝るが, 光度定量の発色試薬としては, モル吸光係数のより大きい錯体を生成する SXO のほうが優れていることが分かった.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

XO 及び SXO: Körbl ら²⁾ の方法で合成したものを Murakami ら³⁾ の方法に従って分離・精製し, 遊離酸として得た. 純度はペーパークロマトグラフィー及び水酸化ナトリウム標準溶液での滴定により, それぞれ二水和物及び一水和物としてほとんど 100% であることを確かめた. 1.0×10^{-3} M 水溶液として使用した.

金属標準溶液 (0.01 M): すべて過塩素酸塩溶液として用いた. ジルコニウム溶液は特級オキシ塩化ジルコニウムに, トリウム, ビスマス, 鉛及び水銀(II) 溶液は特級硝酸塩に, ランタン及びイットリウム溶液は特級酸化物に, 又, インジウム及び亜鉛溶液は純金属を硝酸に溶かした後に, それぞれ過塩素酸を加え, 白煙が十分出るまで加熱蒸発し, これを過塩素酸又は水でうすめて調製した. インジウム及び亜鉛以外の溶液は EDTA 標準溶液によって標定した.

EDTA 標準溶液 (0.01 M): 特級エチレンジアミン四酢酸二水和物を水に溶かし, 亜鉛標準溶液で標定した.

その他の試薬溶液はすべて市販特級品から調製した.

2.2 装 置

pH の測定には東亜電波 HM-6A 型 pH 計を用い, 吸光度の測定及び吸収スペクトルの記録には日立 124 型分光光度計を用いた. 又, 光度滴定は平沼 RAT 2PS 型滴定記録装置 (M11 型光度滴定付属装置付き) によった.

* 名古屋工業大学合成化学科: 愛知県名古屋市昭和区御器所町

3 XO 及び SXO を金属指示薬とする 直接 EDTA 滴定

3.1 実験方法

200 ml のビーカーに 0.01 M 金属標準溶液 5 及び 10 ml を分取し、これに水約 70 ml を加えた後必要量の過塩素酸、1 M 酢酸塩緩衝溶液 5 ml 又は 20% ヘキサミン溶液適当量を加えて酸性度を調節し、更に水を加えて全容を 100 ml にする。XO 又は SXO 指示薬溶液 0.2 ml を加え、EDTA 標準溶液で滴定する。ただし、ジルコニウムの滴定は 90°C 以上に加熱しながら行う。

3.2 結果

3.1 の方法に従って滴定し、得られた結果と、EDTA 錯体の条件安定度定数及び金属ヒドロキソ錯体生成に対する副反応係数を考慮し、更に光度滴定曲線によって金属-指示薬錯体の生成量及び変色の明りょうさを考察して正確に滴定できる条件を求めた。これらの結果をまとめて Table 1 に示した。又、終点における変色のコントラストを比較するために、遊離の指示薬及び最適滴定条件で生成する金属-指示薬錯体の吸収スペクトルを Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。

3.2.1 ジルコニウム 直接 EDTA 滴定は硝酸酸性⁴⁾⁶⁾で行われることが多いが、この研究では特にけい酸塩やジルコニウム耐火物中などのジルコニウムの滴定にも応用できるように、過塩素酸酸性で行った。XO 指示薬では赤紫 ($\lambda_{\max}$: 552 nm) からわずかにだいたい色を帯びた黄色 ($\lambda_{\max}$: 435 nm) への変色が滴定の終点となり、この変色は過塩素酸濃度 1.4 M 程度までは極めて

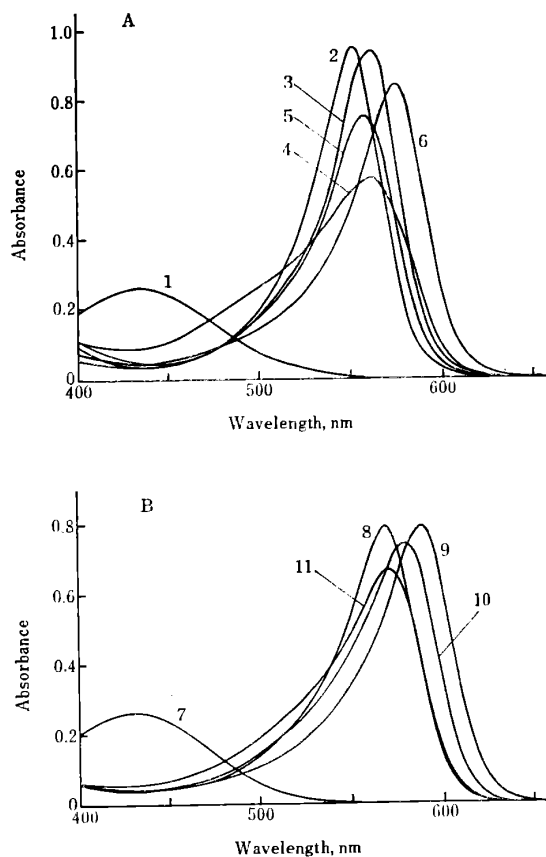


Fig. 1 Absorption spectra of Xylenol Orange (XO) and its metal complexes

XO : 5×10^{-6} M; Metal : 5×10^{-4} M; Reference : Water; 1: Free XO in 1 M HClO_4 ; 2: Zr-XO in 1 M HClO_4 ; 3: Th-XO at pH 2.2; 4: Bi-XO at pH 1.8; 5: In-XO at pH 2.5; 6: La-XO at pH 5.5; 7: Free XO at pH 1.8~6.2; 8: Y-XO at pH 5.2; 9: Hg-XO at pH 5.8; 10: Pb-XO at pH 5.8; 11: Zn-XO at pH 5.5

Table 1 Direct EDTA titration of metals using XO or SXO as an indicator†

Metal ion	Indicator	Optimal acidity	Color transition at the end-point
Zr(IV)	XO	(0.5~1.4)M HClO_4 , 90°C	reddish-violet→yellow
	SXO	(0.5~1.0)M HClO_4 , 90°C	pink red→slightly orange yellow
Th(IV)	XO	pH 2.0~3.4 (HClO_4 , acetate)	reddish-violet→yellow
	SXO	pH 2.0~3.8 (HClO_4 , acetate)	pink red→yellow
Bi(III)	XO	pH 1.0~3.0 (HClO_4)	reddish-violet→yellow
	SXO	pH 1.1~2.4 (HClO_4)	pink red→yellow
In(III)	XO	pH 2.2~3.1 (HClO_4 , acetate)	pink red→yellow
	SXO	pH 2.3~3.3 (HClO_4 , acetate)	pale pink→yellow
La(III)	XO	pH 5.0~6.3 (hexamine)	blue violet→yellow
	SXO	pH 6.0~6.9 (hexamine)	pink→yellow
Y(III)	XO	pH 4.7~6.3 (hexamine)	reddish-violet→yellow
	SXO	pH 5.3~6.9 (hexamine)	pink→yellow
Hg(II)	XO	pH 5.5~6.2 (hexamine)	blue violet→yellow
	SXO	pH 6.6~6.9 (hexamine)	pink→yellow
Pb(II)	XO	pH 4.6~6.2 (hexamine)	blue violet→yellow
	SXO	pH 5.4~6.2 (hexamine)	pink→yellow
Zn(II)	XO	pH 5.0~6.2 (hexamine)	reddish-violet→yellow
	SXO	pH 6.0~6.5 (hexamine)	pink red→yellow

† Excepting for zirconium, all the titrations were carried out at room temperature [(20~25)°C].

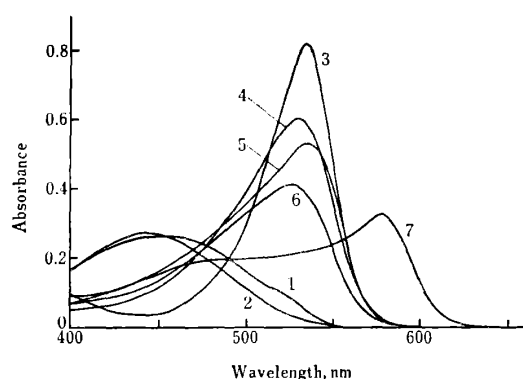


Fig. 2 Absorption spectra of semi-Xylenol Orange (SXO) and its metal complexes

SXO: 5×10^{-6} M; Metal: 5×10^{-4} M; Reference: Water; 1: Free SXO at pH 0.7; 2: Free SXO at pH 1.8~6.6; 3: Zr-SXO at pH 0.7; 4: Th-SXO at pH 2.2; 5: Bi-SXO at pH 1.8; 6: In-SXO at pH 2.7; 7: Hg-SXO at pH 6.9

明りょうである。しかし、これ以上の酸性度では XO 自身のプロトン化*のためにしだいに終点は不明りょうになる。滴定可能な最高過塩素酸濃度は約 1.8 M である。SXO 指示薬では桃赤色 ($\lambda_{\max}$: 535 nm) からとう黄色 ($\lambda_{\max}$: 450 nm) への変色が終点となるが、過塩素酸濃度 1 M 以上では SXO のプロトン化**のために 500 nm 以上の吸収が著しく増し、終点の判定が困難になる。

3.2.2 トリウム及びビスマス 終点における XO 指示薬の変色は両金属の場合とも赤紫 ($\lambda_{\max}$: いずれも 562nm) から黄色であるが、トリウム錯体のモル吸光係数が非常に大きいために終点はトリウムのほうが鋭敏である。種々の酸性度におけるビスマスの光度滴定曲線を Fig. 3 に示した。曲線 1~3 はそれぞれ酸性度が高すぎる場合、最適の場合、及び低すぎる場合に対応する。SXO 指示薬ではいずれも桃赤色 ($\lambda_{\max}$: トリウム, 530nm, ビスマス, 536nm) から黄色への変色が終点となるが、pH が高くなるに従って錯体の吸収極大が急激に短波長側に移動し、モル吸光係数も小さくなるために終点は不明りょうになってくる。

3.2.3 インジウム XO 及び SXO とそれぞれ赤紫 ($\lambda_{\max}$: 558 nm), 桃色 ($\lambda_{\max}$: 526 nm) の強く着色した錯体*** を生成するが、終点付近ではそれぞれ桃

* XO のプロトン生成定数は $\log K_7 = -1.04$, $\log K_8 = -1.83$ である³⁾。

** SXO のプロトン生成定数は $\log K_5 = 0.53$, $\log K_6 = 0.65$ で³⁾, 対応するプロトン化は XO よりもかなり低い酸性度側で起こる。

*** インジウム-XO (又は SXO)-酢酸イオン混合配位子錯体が生成する⁶⁾。

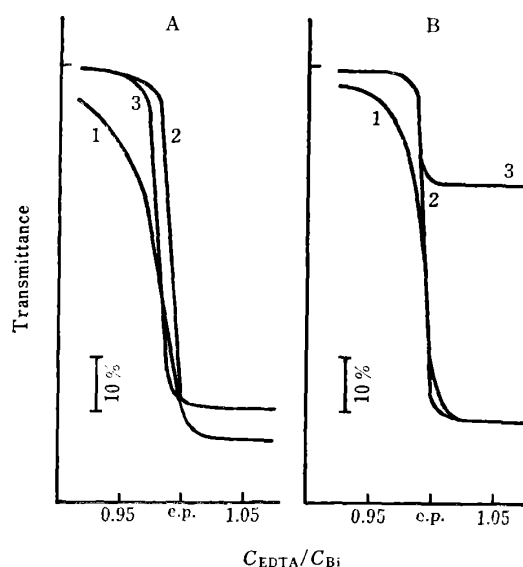


Fig. 3 Photometric titration curves for bismuth

A—XO indicator, 1: pH 0.7, 2: pH 1.3, 3: pH 3.9; B—SXO Indicator, 1: pH 0.8, 2: pH 1.3, 3: pH 2.9

色及びうすい桃色に変わる。錯体の変色速度もやや小さいため、他の金属の場合ほど明りょうな終点が得られない。XO の場合には 60°C ぐらいに加熱しながら滴定すれば比較的明りょうな終点が得られる。

3.2.4 ランタン及びイットリウム 終点における XO 指示薬の変色はランタンで青紫色 ($\lambda_{\max}$: 575nm) から黄色、イットリウムでは赤紫色 ($\lambda_{\max}$: 569nm) から黄色であって、生成錯体のモル吸光係数も 8×10^4 程度と大きい。SXO とはいずれも桃色の錯体を生成するが、500nm 付近の吸収帯のために終点の変色はやや不明りょうである。Fig. 4 は純 XO と XO-SXO 混合物を指示薬としたときのランタンの光度滴定曲線である。実験の酸性度では、XO に SXO が 50% 程度混入しても滴定の正確度及び終点の鋭敏さにはあまり影響しないことが分かる。

3.2.5 水銀 XO とは青紫色 ($\lambda_{\max}$: 589nm) の錯体を生成し、pH 5.5 付近でも正確に滴定できる。SXO とは桃色 ($\lambda_{\max}$: 578nm) の錯体を生成するが、滴定可能な酸性度領域も狭く、実用的ではない。水銀は加水分解しやすい金属であるが、ヘキサミンで pH を調節したときは pH 7 付近でも全く沈殿が認められなかった。

3.2.6 鉛及び亜鉛 鉛は XO と鮮やかな青紫色 ($\lambda_{\max}$: 580nm) の錯体を生成し、終点の変色も極めて明りょうである。亜鉛に対する変色は赤紫色 ($\lambda_{\max}$: 571nm) から黄色である。SXO はいずれも桃色から黄

Table 2 Spectrophotometric determination of zirconium with XO or SXO

Reagent	Absorption maximum (nm)	Optimal HClO ₄ concentration	Optimal reagent concentration (M)	Range of determination (μg Zr/25 ml)	Molar absorptivity (mol ⁻¹ cm ⁻¹ l)	Composition (metal : ligand)
XO	530	(0.9~1.2) M	$>8 \times 10^{-5}$	0~55	3.30×10^4	1 : 1
	550	pH 1.8~2.5	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	5~18	$\sim 1.0 \times 10^5$	1 : 1
SXO	535	(0.2~0.4) M	$>1.6 \times 10^{-5}$	0~27	7.64×10^4	1 : 1
	550	pH 1.6~1.9	$>4 \times 10^{-5}$	0~14	1.48×10^5	1 : 2

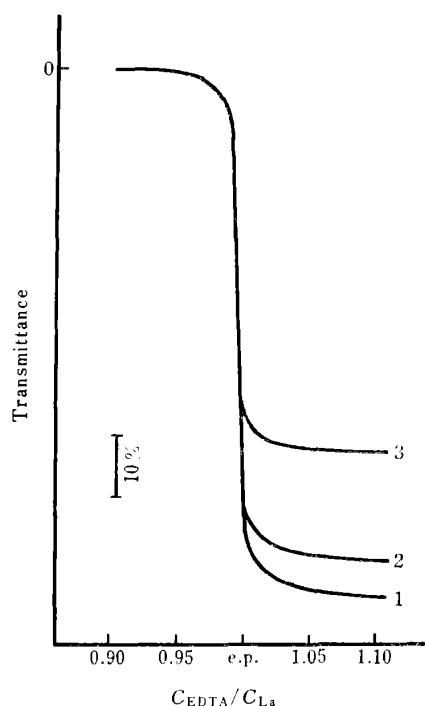


Fig. 4 Photometric titration curves for lanthanum at pH 5.3

Indicator—1: Pure XO, 2: 80% XO+20% SXO, 3: 50% XO+50% SXO

色への変色を示すが、指示薬として優れているとはいえない。

4 XO 又は SXO によるジルコニウム及びビスマスの吸光光度定量

4.1 実験方法

4.1.1 ジルコニウム 小型の三角フラスコに試料溶液を採り、これに XO 又は SXO 溶液及び過塩素酸を加え、更に水を加えて全容を 15 ml にする。沸騰水浴上で 20 分間加熱して発色させ、水冷後 25 ml のメスフラスコに移し、水で標線まで満たす。試薬空試験液を対照にして錯体の吸収極大波長における吸光度を測定する。

4.1.2 ビスマス 25 ml のメスフラスコに試料溶液を採り、これに XO 又は SXO 及び過塩素酸を加え、

更に水で標線まで満たす。30 分放置後試薬空試験液を対照にして錯体の吸収極大波長における吸光度を測定する。

4.2 結果

4.2.1 ジルコニウム XO, SXO のいずれによっても溶液の酸性度により 2 種類の錯体が生成する。酸性度と SXO 錯体の吸光度との関係を Fig. 5 (曲線 1, 2) に示した。550nm 付近に吸収の極大を有する XO 錯体は約 1×10^5 のモル吸光係数を持つが、検量線がジルコニウムの低濃度側で湾曲するので光度定量には適当でない。XO 及び SXO による光度定量の測定条件をまとめて Table 2 に示した。

次に、XO によるジルコニウムの光度定量における共存物質の影響については幾つかの報告^{7)~9)}があるので、この研究では SXO との 1 : 1 錯体を利用した光度定量における共存物質の影響だけを調べた。この結果をまとめ、許容限度として Table 3 に示した。ただし、許容限度は定量誤差が $\pm 2\%$ を超えない最大濃度として定義した。

4.2.2 ビスマス XO, SXO のいずれによっても溶液の酸性度に関係なく 1 種類の錯体が生成するが、最

Table 3 Effect of foreign ions on determination of zirconium

Tolerance limit ([Ion]/[Zr])	Ion
≥ 800	Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , (hydrazine)
≥ 300	tartrate
≥ 140	Be, Ca, Cd, Co, Cr(III), Cu(II), Fe(III) ^{a)} , Hg(II), La ^{b)} , Mg, Mn(II), Ni, Pb, Rh ^{b)} , Sm ^{b)} , Ti, U(VI), Y ^{b)} , Zn
≥ 70	Cr(VI) ^{c)} , In, Pt(IV) ^{b)} , Sc
≤ 70	Al, SO ₄ ²⁻
≤ 30	V(V), Mo(VI) ^{d)}
≤ 15	Bi ^{e)} , Pd(II) ^{e)}
≤ 7	Th, W(VI) ^{d)}
0~1	F ⁻ , EDTA, PO ₄ ³⁻

Zr taken : 13.7 μg; a) Heated with 1 ml of 1% hydrazine at (95~98)°C before addition of SXO. b) Color development made at room temperature. c) Boiled with 1 drop of 30% H₂O₂ before addition of SXO. d) 2 ml of 0.01 M tartaric acid added. e) 2 ml of 1 M NaCl added.

Table 4 Spectrophotometric determination of bismuth with XO or SXO

Reagent	Absorption maximum (nm)	Optimal HClO ₄ concentration	Optimal reagent concentration (M)	Range of determination (μg Bi/25 ml)	Molar absorptivity (mol ⁻¹ cm ⁻¹ l)	Composition (metal : ligand)
XO	510	0.2 M	$(0.4 \sim 1.2) \times 10^{-5}$	0~300	1.55×10^4	1 : 1
SXO	538	pH 1.2~1.3	$> 2 \times 10^{-5}$	0~100	4.60×10^4	1 : 1

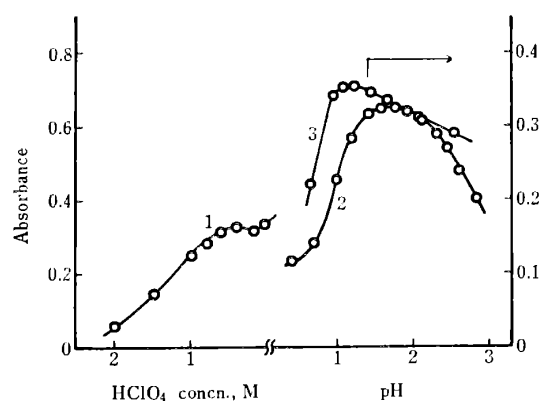


Fig. 5 Effect of acidity

1 : Zr-SXO complex measured at 535 nm, 9.1 μg (Zr), 2×10^{-5} M (SXO); 2 : Zr-SXO complex measured at 550 nm, 9.1 μg (Zr), 6×10^{-5} M (SXO); 3 : Bi-SXO complex measured at 538 nm, 41.8 μg (Bi), 2×10^{-5} M (SXO)

大の吸光度を与える酸性度領域はかなり狭い。SXO 錯体についてこの関係を示せば Fig. 5 (曲線 3) のようになる。又、光度定量のための測定条件をまとめて Table 4 に示した。

次にジルコニウムの場合と同様に、SXO 錯体を利用するビスマスの光度定量における共存物質の影響を調べ、結果を Table 5 に示した。

Table 5 Effect of foreign ions on determination of bismuth

Tolerance limit ([Ion]/[Bi])	Ion
≤ 1000	NO ₃ ⁻ , SCN ⁻ , (ascorbic acid)
≤ 500	Br ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
≥ 200	tartrate
≥ 100	Al, As(V) ^{a)} , Be, Ca, Cd, Cr(III), Fe(III) ^{b)} , Mg, Mn(II), Ni, Pb, Sm, Tl(I), U(VI), Zn, F ⁻
≥ 50	Au(III), La, Rh, Y
≤ 50	Co(II) ^{c)} , Cu(II), Hg ^{d)} , Sc ^{e)} , Th ^{e)} , Tl ^{e)}
≤ 10	Pd(II) ^{d)} , V(V) ^{e)}
≤ 5	In, Mo(VI) ^{e)} , Sb(V), Sn(IV), W(VI) ^{e)} , PO ₄ ³⁻
0~1	As(V) (as arsenate), Zr, EDTA

Bi taken : 41.8 μg; a) Fumed with HClO₄. b) 2 ml of 1% ascorbic acid added. c) 2 ml of 0.01 M tartaric acid added. d) 2.5 ml of 0.01 M NaCl added. e) 2 ml of 0.01 M NaF added. f) 2 ml of 0.1 M KSCN added.

4.3 考 察

市販の XO とジルコニウムとの反応及びこれに基づく光度定量については多くの報告^{7)~11)}があるが、発色条件や、生成錯体の吸収特性及び組成の間にはかなりの相違が見られる。これらの違いは使用した XO の純度にもよるが、ジルコニウム溶液の保存法にも問題がある。特に低い酸性度では $-Zr(OH)_2-O-Zr(OH)_2-O-$ のようなポリイオン¹²⁾生成の可能性がある。著者らは過塩素酸白煙処理したジルコニウム溶液を 1 M 過塩素酸酸性で保存することにより、これまでに報告されたものの値よりも大きいモル吸光係数を得た。又、ジルコニウム-SXO 錯体のモル吸光係数も Olson ら¹³⁾が得た値よりもはるかに大きいことが分かった。

一方、XO によるビスマスの光度定量については、硝酸¹⁴⁾¹⁵⁾、過塩素酸¹⁶⁾及び硫酸酸性溶液¹⁷⁾における方法が報告され、更に鉄中のビスマスの定量¹⁸⁾などに応用されているが、この場合にも著者によって発色条件や生成錯体の吸収特性にかなり相違が見られる。これらの結果は使用した XO の純度を考慮すればほぼ説明がつく。

5 結 言

スルホフタレイン系の色素の一つとして知られている XO 及び SXO の分析試薬としての有用性を比較考察した。

金属の直接 EDTA 滴定における終点の変色は、XO では一般に赤紫色から黄色であるのに対して SXO では桃色から黄色である。従って前者のほうがコントラストがよく、又生成錯体のモル吸光係数も XO 錯体のほうが大きいために変色がより鋭敏である。更に XO は指示薬として使用できる酸性度が SXO よりも一般に高酸性度側にあり、共存金属の影響を少なくできる利点がある。ジルコニウムの滴定はそのよい例である。なお、金属を逆滴定法で定量する場合、ビスマス¹⁹⁾、鉛及び亜鉛標準溶液がよく用いられるが、純粋な指示薬のほうが変色がより明りょうであることを考えれば、試薬の純度についても十分に留意する必要がある。

次に、XO を発色試薬とするジルコニウムとビスマスの光度定量においては、定量条件や生成錯体の吸収特性

が、市販の試薬をそのまま用い、又金属の溶存状態に対する考察なしに得られた従来の結果とはかなり異なることが分かった。いずれにしても両金属の光度定量における発色試薬としては感度の点で SXO のほうが XO よりも一段と優れているといえる。組成の決定は簡単のために連続変化法のみによったが、酸性度によって二核錯体の生成も考慮する必要がある。

(1977 年 4 月, 日本化学会第
36 春季年会において一部講演)

文 献

- 1) 小友 允: 本誌, **21**, 436 (1972).
- 2) J. Körbl, R. Pribil: *Chem. Ind. (London)*, **1957**, 233.
- 3) M. Murakami, T. Yoshino, S. Harasawa: *Talanta*, **14**, 1293 (1967).
- 4) J. Körbl, R. Pribil: *Chemist-Analyst*, **45**, 102 (1956).
- 5) B. C. Sinha, S. Das Gupta: *Analyst*, **92**, 558 (1967).
- 6) 小友 允: 未発表.
- 7) K. L. Cheng: *Talanta*, **2**, 61, 266 (1959).
- 8) K. L. Cheng: *Anal. Chim. Acta*, **28**, 41 (1963).
- 9) V. F. Luk'yanov, E. M. Kuyazeva: *Zh. Analit. Khim.*, **16**, 248 (1961).
- 10) A. K. Babko, M. I. Shtokalo: *Ukrain. Khim. Zhur.*, **27**, 396, 566 (1961); *CA*, **56**, 2888, 8286.
- 11) B. Buděšínský: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1858 (1963).
- 12) A. K. Babko, G. I. Gridchina: *Zh. Neorg. Khim.*, **7**, 889 (1962); *CA*, **57**, 105.
- 13) D. C. Olson, W. Margerum: *Anal. Chem.*, **34**, 1299 (1962).
- 14) H. Onishi, N. Ishiwatari: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 1581 (1960).
- 15) H. Onishi, N. Ishiwatari: *Talanta*, **18**, 753 (1961).
- 16) 榊 隆: 金属誌, **30**, 175 (1966).
- 17) K. L. Cheng: *Talanta*, **5**, 254 (1960).
- 18) A. A. Amsheeva, D. V. Bezuglyi: *Zh. Analit. Khim.*, **19**, 97 (1964).
- 19) 桐原博孝, 有坂宣朗, 中川元吉, 小玉数信: 本

誌, **25**, 397 (1976).

☆

A study of Xylenol Orange and semi-Xylenol Orange as metallochromic indicators and spectrophotometric reagents for metals. Kiyokazu SONODA, Makoto OTOMO and Kazunobu KODAMA (Department of Synthetic Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Purified Xylenol Orange (XO) and semi-Xylenol Orange (SXO) are tested as metallochromic indicators in the direct EDTA titration of 9 metals and as spectrophotometric reagents for the determination of zirconium and bismuth. The results are also compared with those reported previously with commercial products of XO, which generally contain appreciable amounts of SXO. XO can be used as an excellent indicator for all the metals investigated, except for indium, since it forms intensely colored (reddish-violet or blue violet) complexes with the metals and gives a sharp color transition at the equivalence point of the titration. On the other hand, SXO, which forms pink or pink-red metal complexes, can also be employed as an indicator for zirconium, thorium and bismuth, but rather poor end-points are observed in the titration of the other metals. The use of pure XO is therefore preferable in the routine back-titrations with a standard bismuth, lead or zinc solution. In the spectrophotometric determination of zirconium and bismuth with XO, the optimal conditions for the determination and the spectral properties of the complexes formed are considerably different from those reported previously. It should be noted that, as a spectrophotometric reagent, SXO is much superior to XO in sensitivity, although both reagents can be conveniently used for the determination of these metals.

(Received Nov. 25, 1977)

Keywords

Compleximetry
Metallochromic indicator
Semi-Xylenol Orange
Spectrophotometry
Xylenol Orange