

Die Bestimmung von Eisen bzw. Aluminium neben Chrom in tartrathaltigen Lösungen

Von E. UHLEMANN, G. MEISSNER, E. BUTTER und H. WEINELT

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten der Metallacetylacetonate aus den Tartratkomplexen auf dem Wege des Ligandenaustausches werden zur Trennung des Eisens bzw. Aluminiums von Chrom ausgenützt. Bei Eisen und Aluminium verläuft die Umchelatisierung bei Zimmertemperatur sehr rasch, während die Tartratkomplexe des Chroms ein ausgesprochenes inertes Verhalten aufweisen. Die gebildeten Acetylacetonate bzw. Oxinate werden in Chloroform aufgenommen und darin spektralphotometrisch bestimmt. Die Analyse des Chroms erfolgt in der wäßrigen Phase.

Viele der klassischen Nachweis- und Trennoperationen der analytischen Chemie werden durch Komplexbildner gestört, die eine Maskierung von bestimmten Metallionen bewirken. Oft müssen die Komplexbildner auf umständliche Weise beseitigt werden. Weinsäure, als typisches Maskierungsmittel, stört vor allem die Bestimmung der Elemente der Ammoniakgruppe. Eine Abtrennung dieser Metalle ohne oxydative Zerstörung des Chelatbildners ist auf dem Wege der Umchelatisierung möglich, wobei Tartrat im Weinsäurekomplex gegen andere Liganden, wie Acetylaceton und 8-Hydroxychinolin ausgetauscht wird. Bei Eisen und Aluminium verlaufen diese Austauschvorgänge relativ schnell, während für Chrom bis zum quantitativen Umsatz recht lange Zeiten benötigt werden. Eisen und Aluminium können deshalb mit Acetylaceton und 8-Hydroxychinolin als entsprechende Komplexe leicht mit einem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt werden, während Chrom als Tartrat vorwiegend in der wäßrigen Phase zurückbleibt. Es war nun zu prüfen, ob auf diesem Wege eine quantitative Trennung und Bestimmung der Elemente Eisen bzw. Aluminium und Chrom zu erreichen ist. Der Grad des Austausches, d. h. der maximale Wert der Umchelatisierung, bei der Extraktion mit dem organischen Lösungsmittel wurde durch physikalisch-chemische Meßmethoden ermittelt.

Auch bei der Bildung von Metallacetylacetonaten aus einfachen Metallsalzen treten zwischen Eisen und Chrom Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Diese wurden bereits für die analytische Bestimmung der genannten Metalle in mineralsaurer Lösung herangezogen¹⁾²⁾.

Das im kinetischen Sinne inerte Verhalten des Chroms konnte auch bei der Herstellung der Metalltartratlösungen beobachtet werden. Während Salzlösungen des Eisens und Aluminiums mit Weinsäure sofort unter Komplexbildung reagieren, kann die Bildung der entsprechenden Chromverbindung erst nach dem Erhitzen nachgewiesen werden.

Auf das kinetisch unterschiedliche Verhalten von Komplexverbindungen haben vor allem TAUBE³⁾ und SCHWARZENBACH⁴⁾ aufmerksam gemacht.

Die Bestimmung von Eisen neben Chrom in durch Weinsäure komplex maskierter Lösung

Für die Trennung der Elemente Eisen/Chrom in tartrathaltigen Lösungen diene die Methode der Lösungsmittel-extraktion. Bei Verwendung von Acetylaceton kann dieses gleichzeitig als Chelatbildner und Lösungsmittel dienen⁵⁾. In vielen Fällen genügt aber auch eine Mischung von Acetylaceton mit organischen Lösungsmitteln wie z. B. Chloroform⁶⁾, wobei mit einer Mischung von 45–50% Acetylaceton und 50–55% Chloroform die besten Resultate zu erreichen sind. Die Abhängigkeit der aus einer Eisentartrat-lösung extrahierten Menge Eisen von der angewendeten Acetylacetonkonzentration ist in Abb. 1 graphisch wiedergegeben.

Für alle späteren Extraktionsversuche wurde eine Mischung gleicher Volumenteile Acetylaceton und Chloroform eingesetzt. Unter diesen Bedingungen konnten bei einmaliger Extraktion 95% des anwesenden Eisens in die organische Phase überführt werden. Durch Wiederholung der Extraktion konnte der wäßrigen Phase das gesamte Eisen entzogen werden. Die Bestimmung des Eisens in or-

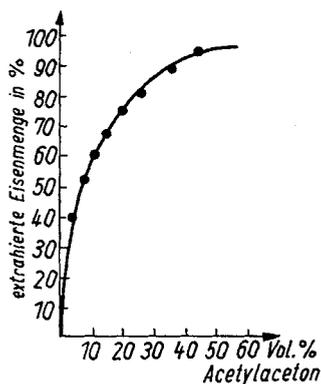


Abb. 1. Abhängigkeit der Eisenextraktion von der Acetylacetonkonzentration

1) J. P. MCKAVENEY u. H. FREISER, *Analytic. Chem.* **30**, 1965 (1958).

2) J. P. MCKAVENEY, *Dissertation Abstr.* **17**, 971 (1957).

3) H. TAUBE, *Chem. Reviews* **50**, 69 (1952).

4) G. SCHWARZENBACH, *Angew. Chem.* **70**, 45 (1958).

5) J. F. STEINBACH u. FREISER, *Analyt. Chem.* **25**, 881 (1953).

6) J. P. MCKAVENEY u. H. FREISER, *Analyt. Chem.* **29**, 290 (1957).

ganischer bzw. wäßriger Phase wurde photometrisch als Tris-(acetylacetonato)-eisen bzw. mit Rhodanid vorgenommen. Über die erhaltenen Ergebnisse informiert Tab. 1.

Tabelle 1
Extraktion von Eisen mit Acetylaceton aus tartrathaltiger Lösung

mg Fe vorgelegt	mg Fe gef. in der org. Phase	%	mg Fe gef. in der wäßrigen Phase	Anzahl der Extraktionen
2,98	2,79	93,6	0,15	1
2,98	2,84	95,1	0,14	1
2,98	2,84	95,1	0,17	1
1,49	1,48	99,3	0,05	2
1,49	1,48	99,3	0,05	2
1,49	1,48	99,3	—	3
1,49	1,48	99,3	—	3

Die angeführten Werte wurden für eine Extraktionszeit von 1 Minute erhalten. Eine Ausdehnung der Reaktionszeit bringt keine Vorteile, so daß man eine Schüttelzeit von 1–2 Minuten als völlig ausreichend bezeichnen kann.

Die Extraktion konnte im pH-Gebiet von 1–9 mit gutem Erfolg durchgeführt werden. Für die Eisen-Chrom-Trennung wurde das pH-Gebiet 5–6 gewählt, da einmal die hergestellte Eisen(III)-Tartratlösung einen pH-Wert von 5,0–5,5 hatte und andererseits die Eisentartratkomplexe in diesem Bereich eine relativ gute Beständigkeit aufweisen⁷⁾. Das Chrom verbleibt unter den angewandten Bedingungen quantitativ in der wäßrigen Phase.

Die Bestimmung von Chrom in durch Weinsäure komplex maskierter Lösung

Komplexe Lösungen von Chrom in Tartrat treten je nach pH-Wert in verschiedenen Färbungen auf, in saurer Lösung liegt eine violette Verbindung, im alkalischen Milieu ein grünfarbiges Produkt vor. Die Absorptionsspektren zeigen in beiden Fällen Maxima bei 420 und 600 m μ (vgl. Abb. 2). Hinsichtlich der Deutung dieses Verhaltens sei auf andere Autoren verwiesen⁸⁾⁹⁾. Die Aufnahme von Eichkurven zeigt, daß sowohl rotviolette als auch grüne Lösungen für die kolorimetrische Bestimmung von Chrom herangezogen werden können. Allerdings erscheint für die hier angewandten Konzentrationen die Empfindlichkeit dieser Methode etwas zu gering.

⁷⁾ J. GORDON, Z. physik. Chem. **112**, 234 (1924).

⁸⁾ J. P. MATHIEU, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **195**, 1017 (1932).

⁹⁾ S. G. SHUTTELWORTH, J. Amer. Leather Chemists. Assoc. **45**, 799 (1950).

Da im Chromtartratkomplex auf Grund seiner Inertheit ein Austausch des Tartrats gegen andere Liganden nur schwer zu erreichen ist, wurde versucht, den Komplex auf oxydativem Wege aufzuspalten; durch Zugabe von Natriumperoxid wird in der Hitze Chrom(III) zu Chromat oxydiert, welches mit Diphenylcarbazid in üblicher Weise bestimmt werden kann.

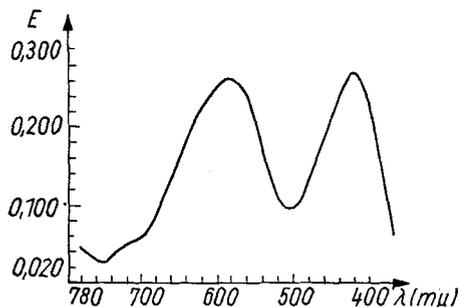


Abb. 2a. Absorptionsspektrum von Chromtartratlösung (rotviolett). pH = 6,5; 0,128 mg Cr/ml; Küvette: 2,0 cm

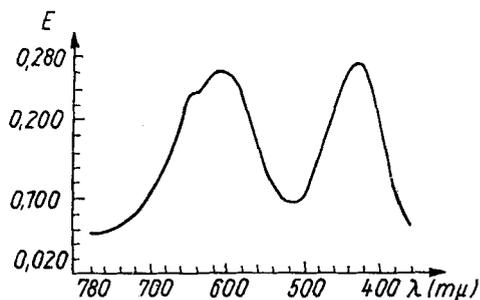


Abb. 2b. Absorptionsspektrum von Chromtartratlösung (grün). pH = 9,0; 0,128 mg Cr/ml; Küvette: 2,0 cm

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Eisen und Chrom in tartrathaltigen Lösungen

Die verwendeten Lösungen enthielten in 100 ml 2–8 mg Eisen und einen drei- bis vierfachen Überschuß an Tartrat in Form von Natriumtartrat, dazu eine entsprechende Chrommenge, ebenfalls an Tartrat gebunden. Die Genauigkeit der Eisenbestimmung wird durch die Menge des vorhandenen Chroms praktisch nicht beeinflusst, selbst ein 10facher Überschuß an Chrom stört bei der Bestimmung nicht. Für die Extraktion werden jeweils 25 ml abpipettiert, im Scheidetrichter mit 3–5 ml einer Mischung von Acetylaceton und Chloroform im Verhältnis 1:1 eine Minute geschüttelt und anschließend die organische Phase von der wäßrigen abgetrennt. Um eine quantitative Extraktion des Eisens zu erreichen, muß die Operation zweimal wiederholt werden. Die abgetrennten organischen Phasen werden mit gereinigtem Chloroform im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt und mit 1–2 g wasserfreiem Natriumsulfat gut getrocknet. Die Kölbchen müssen gut verschlossen werden, um Meßfehler durch Verdunsten von Chloroform zu vermeiden.

Zur Messung der Extinktion wird ein bestimmter Teil der Lösung durch ein hartes Filter filtriert und sofort in die bereitstehende Küvette gegeben. Die Vergleichsprobe, welche immer aus der wie bei der Extraktion angewandten Menge Acetylaceton-Chloroform besteht, wird gleichfalls mit Natriumsulfat gut getrocknet und durch ein hartes Filter filtriert. Die Extraktion des Eisen-tris-acetylacetonates wird bei 440 mμ gemessen.

Die das Chrom enthaltende wäßrige Phase der Extraktion wird bis zum Sieden erhitzt und mit Natriumperoxid und Natronlauge versetzt. Für 20 mg Chrom kamen 1 g Natriumperoxid und 20–30 ml 2 n Natronlauge zum Einsatz. Man läßt 15–20 Minuten kochen, kühlt ab und verwendet einen aliquoten Teil der Lösung zur Chrombestimmung. Je nach der Konzentration bringt man entsprechende ml in einen 100-ml-Meßkolben, versetzt mit 20 ml 10proz. Salzsäure und darauf mit 1 ml 1proz. Diphenylcarbazidlösung in Aceton

und füllt mit Wasser auf. Die Gehaltsbestimmung erfolgt in Verbindung mit einer Eichkurve, die nach SPECHT¹⁰⁾ aufzustellen ist. Die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Eisen- und Chromkonzentration ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2
Bestimmung von Eisen und Chrom in tartrathaltiger Lösung

mg Fe vorgelegt	mg Fe gefunden (organische Phase)	mg Cr vorgelegt	mg Cr gefunden (wäßrige Phase)	prozentuale Fehler	
				Fe	Cr
0,513	0,505	0,0256	0,027	- 1,5	+ 1,5
0,513	0,516	0,0256	0,025	+ 0,6	- 2,4
1,026	1,008	0,0384	0,038	- 1,8	- 1,1
1,026	1,031	0,0384	0,038	+ 0,5	- 1,1
1,026	1,004	0,0385	0,039	- 2,1	+ 1,6
1,026	1,008	0,0385	0,038	- 1,8	- 1,1
1,490	1,480	1,280	1,280	- 0,7	± 0,0
1,490	1,490	1,280	1,280	± 0,0	± 0,0
1,490	1,500	1,280	1,280	+ 0,7	± 0,0
1,490	1,450	6,400	6,350	- 2,7	- 0,8
1,490	1,460	6,400	6,380	- 2,0	- 0,4
1,490	1,490	12,800	12,700	± 0,0	- 0,8
1,490	1,500	12,900	12,800	+ 1,3	- 1,6

Die Trennung Aluminium—Chrom

Bei Umchelatisierungsreaktionen an Aluminiumkomplexen wurde ein dem Eisen analoges Verhalten festgestellt¹¹⁾. Auf Grund der Inertheit des Chroms³⁾⁴⁾ kann bei Ligandenaustauschreaktionen eine Abtrennung des Aluminiums von Chrom erwartet werden. Es wurde deshalb auch am Aluminium der Austausch von Tartrat gegen andere Liganden, wie Acetylaceton und 8-Hydroxychinolin, untersucht. Für eine Bestimmung des Aluminiums kann besonders die Bildung von Aluminiumoxinat herangezogen werden¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾.

Die auf pH 9 eingestellte Aluminiumtartratlösung schüttelten wir dreimal mit je 10 ml 1proz. Oxinlösung in Chloroform je 3 Minuten lang kräftig durch. Die gelbgrünen organischen Phasen wurden abgetrennt, vereinigt und wie beim Eisen für die Messungen präpariert. Zur Chrom-Aluminium-Trennung wurden Lösungen mit bestimmten Mengen Chrom und Aluminium vor-

¹⁰⁾ F. SPECHT, Quantitative Anorganische Analyse in der Technik. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr., S. 189 (1953).

¹¹⁾ H. WEINELT, Dissertation Leipzig 1962.

¹²⁾ C. H. R. GENTRY u. L. G. SHERRINGTON, Analyst **71**, 423 (1948).

¹³⁾ M. WEIBEL, Z. analyt. Ch. **184**, 322 (1961).

¹⁴⁾ T. MOELLER, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **15**, 346 (1943).

gelegt und der pH-Wert auf 9 eingestellt. Die erhaltenen Trennergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Aluminiumbestimmung erfolgte in der organischen Phase, während in der wäßrigen Phase lediglich Chrom, nach erfolgter Oxydation, mit Diphenylcarbazid bestimmt wurde.

Tabelle 3
Bestimmung von Aluminium und Chrom in tartrathaltiger Lösung

mg Al vorgelegt	mg Al im Extrakt gefunden	mg Cr vorgelegt	mg Cr gefunden in der wäßrigen Phase
30,18	30,05	0,0256	0,0275
30,18	30,10	0,0256	0,026
40,24	41,50	0,0384	0,040
40,24	40,00	0,0512	0,040
40,24	40,00	0,0512	0,051
40,24	40,00	1,280	1,280
50,30	52,00	0,0512	0,050
50,30	51,00	0,0512	0,050
60,36	59,50	0,0512	0,051
70,42	69,00	0,768	0,76
70,42	70,00	0,768	0,770

Obwohl die Trenneffekte auf Grund der Inertheit des Chroms günstig liegen, traten bei der Aluminium-Chrom-Lösung Schwierigkeiten auf, weil die Bestimmung des Aluminiums nach der Oxinmethode nicht immer zufriedenstellende Resultate liefert. Ähnliches wurde auch von anderen Autoren festgestellt. Die beobachtete Streuung der Extinktionswerte ist wahrscheinlich in der Empfindlichkeit der Oxinlösung begründet.

Experimentelles

Acetylaceton

Für die Extraktion verwendeten wir das Produkt des VEB Laborchemie Apolda. Da sich Acetylaceton bei längerem Stehen partiell zersetzt, wurde es vor der Verwendung einer Reinigungsoperation unterzogen. Zu diesem Zweck wurde es mit 10proz. Ammoniak und Wasser durchgeschüttelt und anschließend destilliert. Für die Versuche wurde die Fraktion von 135—139°C eingesetzt.

Standard-Metallösungen

Zur Herstellung der Metallösungen kamen die Nitrate des Eisens, Chroms und Aluminiums zum Einsatz. Die Titerstellung wurde nach mehreren Methoden durchgeführt.

Aufstellung der Eichkurven

Tris-(acetylacetonato)-eisen¹⁵⁾ (Schmp. 179°) und Tris-(acetylacetonato)-chrom¹⁶⁾ (Schmp. 217 °C), die zur Herstellung von Eichlösungen benötigt wurden, stellten wir nach den Angaben der Literatur dar. Für die Aufstellung der Eichkurven wurden die gereinigten Acetylacetonate in gereinigtem Chloroform gelöst und im Konzentrationsbereich von $1,10^{-4}$ bis $1,10^{-3}$ Mol/l Acetylacetonat vermessen. Zu den Messungen diente das Universalspektralphotometer VSU 1 des VEB Carl Zeiss Jena.

In entsprechender Weise wurde bei der Bestimmung des Chroms mit Diphenylcarbazid verfahren.

Herrn Professor Dr. HOLZAPFEL möchten wir auch an dieser Stelle für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die stets gewährte Unterstützung herzlich danken.

¹⁵⁾ A. HANTZSCH u. C. H. DESCH, Liebigs Ann. Chem. **323**, 13 (1902).

¹⁶⁾ W. C. FERNELIUS u. J. E. BLANCH, Inorg. Syntheses V, 130 (1957).

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität
Leipzig.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1963.