

## Komplexone in der gravimetrischen Analyse

Von Dr. RUDOLF PRIBIL.

Aus dem Chemischen Institut der Karls-Universität in Prag

Nachdem die analytische Anwendung der Aminopolycarbonsäuren («Komplexone») auf die grundlegenden Arbeiten von Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich, zurückgeht, dürfte die vorliegende Arbeit in der Schweiz besonderes Interesse finden.

Redaktion

Die Anionen der Äthylen-diamin-tetra-essigsäure ( $H_4Y$ ) bilden mit den meisten Metallionen Komplexverbindungen von einfacher Zusammensetzung  $MY_2^{2-}$ . G. SCHWARZENBACH<sup>1</sup> untersuchte diese Komplexe und stellte ihre physikalisch-chemischen Konstanten fest. Außerdem hat er mehrere volumetrische Bestimmungen einiger Metalle, die auf der Bildung der erwähnten Komplexe gegründet sind, vorgeschlagen.

Meistens sind diese Metallkomplexe recht beständig, in einigen Fällen sind dieselben aber so labil, daß das Metall mit geeignetem Reagens auch in Anwesenheit von Komplexon quantitativ gefällt werden kann. Damit eröffnet sich eine neue Möglichkeit der Anwendung der oben erwähnten und ähnlicher Substanzen (der sogenannten Komplexone), und zwar als Tarnungsmittel für spezielle Fällungen und Trennungen einiger Metalle von vielen anderen. Die systematische Untersuchung dieser Frage ist im Gange und einige Beispiele der bereits erreichten Resultate werden im folgenden mitgeteilt.

Aus den meisten metallischen Y-Komplexen scheidet Ammoniak kein Metallhydroxyd aus. Ausnahmen bilden hier nur Beryllium, Zirkon und Titan. Desgleichen o-Oxychinolin (sogenanntes Oxin), das aus der ammoniakalischen und ammoniumacetat-alkalischen Lösung der mit  $H_4Y$  getarnten Metallionen kein Oxychinolat ausscheidet, mit Ausnahme von Eisen, Aluminium, Magnesium und Urauyli-Ionen. Aus der sauren Lösung (Essigsäure und Ammoniumacetat) werden vom Oxin ungefähr 24 Kationen niedergeschlagen; aber in Anwesenheit von Komplexon unter den gleichen Bedingungen werden bloß Wolframat, Molybdat und Urauyli-Ionen quantitativ ausgeschieden. Der erste Partner dieser Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, das Chrom, zerstört als Chromat das Komplexon. Außer den erwähnten Elementen der sechsten Gruppe wird durch Oxin in saurer Lösung unter angegebenen Bedingungen nur noch

Vanadat ( $VV$ ) ausgeschieden. Schon diese Beispiele zeigen, welche Vorteile die Anwendung von Komplexonen in der Gewichtsanalyse bietet.

### 1. Gewichtsanalytische Bestimmung von Beryllium

Mit Ausnahme einiger Extraktionsmethoden<sup>2</sup> wurde bis jetzt keine brauchbare Fällungsmethode von Beryllium in Anwesenheit von Aluminium, Eisen und anderen Metallen vorgeschlagen. Der Mangel ist hauptsächlich durch die bescheidene Auswahl der Fällungsformen von Beryllium verursacht. Gewöhnlich wird das Beryllium als Hydroxyd, als Beryllium-Ammonium-Phosphat oder als basisches Carbonat gefällt; die Wägungsformen sind  $BeO$ ,  $Be_2P_2O_7$  und selten  $BeSO_4$ .

Benützt man zur Tarnung der begleitenden Elemente das Dinatriumsalz der Äthyldiamin-tetra-essigsäure (Komplexon III), so wird das Beryllium quantitativ als Hydroxyd aus der Lösung, die Fe, Al, Pb, Cu, Ni, Co, Mn, Zn und noch andere Ionen enthalten kann, auf folgende Weise gefällt<sup>3</sup>: Man versetzt die Lösung, welche außer den übrigen Elementen höchstens 0,2 g  $BeO$  enthalten darf, mit ausreichender Menge des Komplexons oder dessen Lösung, verdünnt mit Wasser auf 150 bis 200  $cm^3$ , neutralisiert mit Ammoniak auf Methylrot und filtriert. Die klare Lösung wird bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Ammoniak (12 bis 20  $cm^3$  14-prozentigem  $NH_3$  auf 150  $cm^3$  Lösung) gefällt. Nach mindestens dreistündigem Stehen wird das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd filtriert, mit heißer 1prozentiger Ammoniumnitratlösung gründlich ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters 30 Minuten scharf gegläht. Unter diesen Bedingungen ist der Fehler nie größer als 2 %, in guter Übereinstimmung mit K. BLEYER und B. BOSCHART<sup>4</sup>. Aluminium in 130 % des Berylliumgehaltes nicht übersteigenden Mengen stört die Bestimmung nicht; ist mehr Aluminium anwesend, so sind die Ergebnisse höher und die Fällung muß wiederholt werden. Die störenden Adsorptionserscheinungen werden auch bei Anwesenheit von anderen Metallen beobachtet. Phosphate dürfen nicht anwesend sein, da sie die gleichzeitige Berylliumphosphatfällung verursachen. Falls Phosphate anwesend sind, müssen sie vor der

<sup>1</sup> Die interessanten Mitteilungen von G. SCHWARZENBACH, die über Komplexone (Artikel I—XV) in den Jahrgängen 1946/49 der *Helv. Chim. Acta* erschienen sind, haben die hier erwähnte Anwendung der Komplexone in der Analyse angeregt.

<sup>2</sup> F. S. HAVENS, *Z. anorg. allg. Chem.* **16**, 15 (1898).

<sup>3</sup> J. KUCHARSKÝ, *Diss.* Prag 1949.

<sup>4</sup> K. BLEYER und B. BOSCHART, *Z. anal. Chem.* **51**, 748 (1912).

Bestimmung als Phosphomolybdat ausgeschieden werden. Das überschüssige Molybdän beeinflusst die nachfolgende Berylliumbestimmung nicht. Die beschriebene Methode wurde mit gutem Erfolg in der Analyse von Berylliumlegierungen und -mineralien verwendet.

In ähnlicher Weise findet auch die gewichtsanalytische Bestimmung von Titan und Zirkon statt, wie dies die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen beweisen.

## 2. Gewichtsanalytische Bestimmung von Wolfram<sup>5</sup>

Das Wolfram kann quantitativ mit Oxin aus schwach saurer Lösung in Anwesenheit von Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, Fe, Al, Cr, Co, Ni, Mn, Zn und  $UO_2$  in folgender Weise gefällt werden: Die saure, möglichst chloridfreie Lösung wird ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Wolframtrioxyd mit überschüssiger Komplexon-III-Lösung und mit Natronlauge oder Ammoniak bis zur Auflösung des Niederschlages versetzt. Der Überschuss von Alkali wird mit 50 % Essigsäure neutralisiert, noch 1 cm<sup>3</sup> derselben hinzugefügt und bei Zimmertemperatur nach R. BERG<sup>6</sup> mit alkoholischer Oxinlösung gefällt; die Reaktionsflüssigkeit wird nachher bis zur Siedehitze gebracht und noch heiß filtriert. Der Niederschlag wird am Filter mit heißem Wasser gewaschen, mindestens eine Stunde bei 120 °C getrocknet und gewogen.

## 3. Volumetrische Wolframbestimmung

Die bekannte bromometrische Bestimmung der Oxychinolin-Komponente ist hier durch die Unlöslichkeit des W-oxychinolats in Säuren kompliziert. Wegen der Zersetzung des Oxychinolins kann die konzentrierte Schwefelsäure zur Auflösung des Niederschlages nicht angewendet werden. W-oxychinolat ist in 4normaler warmer Kalilauge gut löslich. Beim Ansäuern fällt jedoch das Wolframtrioxyd aus; dasselbe verhindert die titrimetrische Oxinbestimmung. Wird aber die Lösung vor dem Ansäuern mit ausreichender Menge (10 bis 20 cm<sup>3</sup> 10prozentiger Lösung) Oxalsäure versetzt, so bleibt sie nach dem Ansäuern klar und kann nachher zur normalen Bestimmung des Oxychinolins nach R. BERG<sup>6</sup> verwendet werden.

## 4. Die Bestimmung von Wolfram und Uran

Nach H. FLECK<sup>7</sup> wird Uran in Anwesenheit von Wolfram aus schwach alkalischer Lösung, die durch Zusatz von speziellem Puffer aus Essigsäure und Natriumacetat auf pH 6 bis 9 gebracht wird, durch Oxin gefällt. Wird das Filtrat nach der Uranfällung

mit Essigsäure angesäuert, so kann auch Wolfram mit Oxin nachher quantitativ ausgeschieden werden. Dies kann wohl nur selten in Betracht kommen, da die meisten Elemente durch Oxin teils in alkalischer, teils in saurer Lösung mitgefällt werden. In der mit Komplexon versetzten Lösung kann jedoch Wolfram in Anwesenheit von Uran bei pH 4,5 folgendermaßen gefällt werden: Die neutrale Lösung wird mit etwa 2 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Ammoniumacetatlösung und 1 cm<sup>3</sup> 50prozentiger Essigsäure (beim Gesamtvolumen von etwa 80 cm<sup>3</sup>) versetzt und nach bereits angegebener Vorschrift mit Oxinlösung gefällt. Nach erfolgter Einstellung des pH des Filtrates auf etwa 8, die mit Ammoniak bewirkt wird, folgt die Uranfällung. In alkalischer Lösung stört diese Fällung bloß die Anwesenheit von Eisen, Aluminium, Kupfer und Magnesium.

## 5. Die Bestimmung von Wolfram neben Eisen, bzw. von Kupfer

Wolfram kann in saurer Lösung unter den gleichen Bedingungen wie bei der Trennung von Uran auch von Eisen und Kupfer quantitativ getrennt werden. In dem mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzten Filtrat nach der Wolframbestimmung kann Eisen oder Kupfer mit Oxin gefällt werden, wobei das pH des alkalischen Filtrates von 8 aufwärts liegt.

## 6. Bestimmung von Wolfram, Eisen und Kobalt

Zuerst wird Wolfram aus saurer Lösung mit Oxin gefällt. In dem mit Ammoniak auf pH 8 bis 9 gebrachten Filtrat erfolgt bei Zimmertemperatur die Eisenfällung. Die Lösung wird auf 80 °C erwärmt und das ausgeschiedene Eisen-chinolat abfiltriert. In ammoniakalischer Komplexonlösung scheidet sich Kobalt mit Oxin nicht aus. Wird aber das Komplexon mit äquimolarer Calciumnitrat-Lösung gebunden, so wird das Kobalt aus dem Komplex verdrängt und sofort mit vorhandenem Oxin gefällt. Man verfährt folgendermaßen: Das Filtrat nach der Trennung des Fe-oxinats wird mit 5 g vom festen Ammoniumacetat und mit so viel Calciumnitrat, das der anwesenden Menge des Komplexon äquivalent ist, versetzt und das ausgeschiedene Kobalt-oxin weiter verarbeitet. Kleiner Überschuss von Calcium (bis zu 50 %) stört die Bestimmung nicht.

## 7. Gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän<sup>8</sup>

Die quantitative Molybdäntrennung mit Hilfe von Oxinfällung ist praktisch von allen Elementen, mit Ausnahme von Wolfram, Vanadin und Titan, durchführbar. Am besten verfährt man wie folgt: 60 bis 80 cm<sup>3</sup> der neutralen Lösung werden mit ausrei-

<sup>5</sup> V. SEDLÁŘ, Diss. Prag 1949.

<sup>6</sup> R. BERG, Das Oxychinolin. Stuttgart 1935.

<sup>7</sup> H. FLECK, Z. anal. Chem. 114, 57 (1938).

<sup>8</sup> M. MALÁT, Diss. Prag 1949.

chender Menge Komplexon, die zur Bindung begleitender Kationen nötig ist, versetzt und die Azidität der Lösung auf pH 4 bis 5 durch Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> des Acetatpuffers (aus 3 Teilen 50prozentiger Ammoniumacetatlösung und 4 Teilen 50prozentiger Essigsäure) gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wird fast zum Sieden erhitzt, mit 3prozentiger Oxinacetatlösung gefällt und nach kurzem Aufkochen die ausgeschiedene Fällung noch warm filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen<sup>6</sup> und bei 130 bis 140 °C getrocknet. Zum Unterschied von Wolfram störten die Chloride nicht.

In der bei Wolfram angegebenen Weise können die gleichzeitigen Bestimmungen von Molybdän und Eisen, von Molybdän und Kupfer und von Molybdän und Uran ausgeführt werden. So können die verschiedenen Mengen von Molybdän herab bis zu 3 mg mit maximalen Fehler 0,5 % bestimmt bzw. getrennt werden. Auch umgekehrt, bei größeren Mengen von Molybdän, die bei der Bestimmung 0,1 g Mo nicht überschreiten sollen, wurden keine größeren Abweichungen von den Sollwerten beobachtet.

#### 8. Die Bestimmung von Wismut neben Blei<sup>9</sup>

In einer Lösung, welche Komplexon im Überschuß enthält, werden Blei und Wismut mit Ammoniak nicht gefällt. Unter Zusatz von überschüssigem Calciumnitrat wird Wismut aus dem Komplex verdrängt und durch das vorhandene Ammoniak als Hydroxyd niedergeschlagen. Dies kann zur Trennung von Blei und Wismut benützt werden, wenn man folgendermaßen verfährt: Die saure, chloridfreie Reaktionsflüssigkeit, die Wismut und Blei enthält, wird ohne Rücksicht auf die sich dabei bildende Trübung mit Ammoniak auf Phenolphthalein neutralisiert, mit einem Überschuß von Komplexon III versetzt und auf 70 bis 80 °C erwärmt; zu der schwach ammoniakalischen Lösung wird die 10prozentige Calciumnitrat-Lösung tropfenweise hinzugefügt, solange noch eine Trübung oder schnell zu Boden sinkende Fällung entsteht. Nach 5 bis 10 Minuten langem Stehen wird das ausgeschiedene Wismuthydroxyd filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Falls keine Chloride anwesend sind, enthält das gefällte Bi-hydroxyd kein Blei, jedoch gewisse Mengen von mitgerissenem Calcium. Deshalb muß man den Niederschlag gleich am Filter mit heißer 15prozentiger Salpetersäure auflösen und die Fällung noch einmal mit Ammoniak bei Zusatz von etwas Hydroperoxyd (diesmal ohne Komplexon) wiederholen. Nach erfolgter Filtration wird der Niederschlag gegläht und das entstandene Wismutoxyd, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gewogen. Die Hydroxyde der Alkali-metalle dürfen zur Neutralisation nicht verwendet

werden, da sie aus dem Bleikomplexonate kleine Mengen von Bleihydroxyd ausscheiden. — In dieser Weise ist die Wismutbestimmung auch in Anwesenheit von anderen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, insbesondere von Kupfer und Cadmium, zuverlässig durchführbar.

Zur Komplexbildung kann man auch die Nitrilotriessigsäure bzw. ihre Alkalisalze anwenden. Aber das Bleinitrilotriacetat ist weniger stabil als der Komplex mit Äthylendiamintetraessigsäure; deshalb muß man die Verdrängung von Wismut mit Calciumnitrat bei einem niedrigeren pH, am besten zwischen 7,5 bis 8 (d. i. bei beginnendem Farbumschlag der Rosolsäure), ausführen. Unter Komplexonzusatz sind noch 3 mg Wismut neben 800 mg Blei genau bestimmbar.

Für die Bestimmung von Spuren Wismut in Blei, die große Mustermengen benötigt, wurde folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet: 10 bis 20 g (eventuell mehr) Blei werden mit Salpetersäure aufgelöst, auf 600 cm<sup>3</sup> mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zum auftretenden Farbumschlag des Methylrots neutralisiert. Nun fügt man eine Suspension von 2,5 g Kalomel in Wasser hinzu, und nach kurzem Aufwärmen läßt man die Reaktionsflüssigkeit 5 Stunden ruhig stehen. Nach erfolgter Filtration wird der angesammelte Niederschlag direkt am Filter mit heißer verdünnter Salpetersäure digeriert. Das so erhaltene Filtrat, welches das gesamte Wismut und nur kleine Mengen Blei enthält, wird mit wenig Komplexon und mit äquimolarer Menge Calciumnitrat versetzt und mit Ammoniak auf Phenolphthalein alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Wismuthydroxyd ist in diesem Falle blei- und calciumfrei und kann nach erfolgtem Glühen als Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewogen werden. — Auf diese Art wurden ganz verlässlich 4 mg Wismut neben 20 g Blei bestimmt.

#### 9. Die Reinigung der gefällten Metazinnsäure

Beim Auflösen von verschiedenen zinnhaltigen Legierungen in der Salpetersäure entsteht die Zinnsäure, die man durch wiederholtes Eindampfen quantitativ in die Metazinnsäure überführen kann. Dieselbe enthält stets beträchtliche Mengen von adsorbierten Schwermetallen und muß deshalb für gewichtsanalytische Bestimmung durch zeitraubendes Verfahren gereinigt werden. Gewöhnlich wird die Digestion mit Natriumsulfid angewandt. Dabei werden die Schwermetallkationen als Sulfide gefällt. Zinn bildet das lösliche Sulfosalz, aus dessen Lösung durch Ammoniumnitrat schon das reine Zindioxyd, SnO<sub>2</sub>, erhalten werden kann. — Die ausgeschiedene rohe Metazinnsäure kann von mitgerissenen fremden Metallkationen aber sehr einfach durch die Digestion mit heißer Komplexonlösung be-

<sup>9</sup> J. ČUTA, Diss. Prag 1949.

freit werden. Dies geschieht folgendermaßen: Der Abdampfrückstand nach dem Abrauchen der Salpetersäure wird mit derselben Säure mäßig angesäuert und mit heißem Wasser ausgezogen. Der klare Wasserauszug wird abgegossen, die übriggebliebene Metazinnsäure wird mit heißer, schwach saurer Komplexon-III-Lösung dekantiert, quantitativ abfiltriert und am Filter einigemal mit derselben Lösung ausgewaschen. Nach Ausglühen des Niederschlages erhält man ganz reines Zinndioxyd. — Für die Metaantimonsäure kann dieses Verfahren nicht benützt werden, da dieselbe in Komplexon teilweise löslich ist.

#### Zusammenfassung

In einer kurzen Übersicht wurden einige Beispiele der gewichtsanalytischen Bestimmungen verschiedener Elemente unter Verwendung von Salzen der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III der Firma B. Siegfried, Zofingen) angegeben.

1. Beryllium (ähnlich wie Titan und Zirkon) kann

aus der mit überschüssigem Komplexon versetzten Lösung quantitativ als Berylliumhydroxyd gefällt werden, indessen die anderen Metallionen als feste komplexe Tetraacetate getarnt werden.

2. Unter Komplexonzusatz können aus saurer Lösung bei pH 4 (Puffer: Ammoniumacetat und Essigsäure) Molybdän und Wolfram durch o-Oxychinolin in Anwesenheit von 22 verschiedenen Kationen gefällt werden. Unter angegebenen Bedingungen kann die Wolfram-(Molybdän)-Trennung von Eisen, Kupfer und Kobalt ausgeführt werden.

3. In den mit Komplexon versetzten ammoniakalischen Lösungen kann aus den Blei- und Wismut-Komplexen durch Calciumnitrat nur Wismut quantitativ verdrängt und als Hydroxyd gefällt werden.

4. Die beim Auflösen von Zinnlegierungen resultierende Metazinnsäure kann durch Dekantation mit heißer Komplexonlösung von den adsorbierten Metallsalzen befreit und nach Verglühen direkt als reines Zinnoxid,  $\text{SnO}_2$ , gewogen werden.