

Čerkašina, T.V.

KOMPLEXOMETRISCHE GALLIUM-BESTIMMUNG

Deutsche Vollübersetzung aus:

Zavodskaja laboratorija. Moskva, 22(1956),
S. 276 - 279.

Russ.: **КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ**
Kompleksometričeskoe opredelenie gallija

Ga reacts stoichiometrically with complexon at pH 1.8-3.5 only on heating; at pH 2.5-4 the reaction proceeds in the cold. The color change is the sharpest at pH 2.8-3.5, regardless of the soln. temp. Details are given for the analysis in the presence of Al, Fe, Zr, Th, Ti, V, Pb, Bi, Cu, Sn, and Mo.

Die erste Mitteilung über die Möglichkeit der Titration von Gallium mit einer Komplexonlösung stammt von Patrovsky [1]. Er titrierte bei pH 5 und Morin als Indikator. Der Endpunkt wurde nach dem Verschwinden der fluoreszenten Lackfärbung bestimmt. Wir überprüften die Titration von Gallium mit verschiedenen pH-Werten, und verwandten dabei als Indikatoren: alizarinrotes S, Alizarin, Chinalizarin, n-Nitrobenzolazo - Brenzkatechin und Gallozyamin [2]. Als geeignetster Indikator erwies sich alizarinrotes S. Aufgrund des schlechten Verfärbungsüberganges konnte jedoch bei direkter Titration kein Endpunkt festgestellt werden. Man kann den Komplexonüberschuß einführen und mit stickstoffsauem Thorium rücktitrieren, wie dies beim Bestimmen von Aluminium, Wismut und einigen anderen Kationen vorgeschlagen wurde [3, 4].

Wir benutzten die Methode der Rücktitration. Es gelang uns festzustellen, daß Gallium bei pH 1,8 - 2,5 nur bei Erwärmung mit dem Komplexon stöchiometrisch reagiert. Bei höherem pH 2,5 - 4,0 gelingt die Reaktion auch im kalten Zustand. Der ausgeprägteste Verfärbungsübergang tritt bei pH 2,8 - 3,5 unabhängig von der Lösungstemperatur auf (Tab.1).

Tabelle 1

Titration von Gallium mit Komplexon (pH der Lösung von 1,8 bis 4)

pH-Wert	Ga, mg		relative Fehlergröße, %	pH-Wert	Ga, mg		relative Fehlergröße, %
	ein-gebracht	fest-gestellt			eine gebracht	fest-gestellt	
1,8	2,9	2,90	0,0	3,5	0,5	0,510	2,0
1,8	2,9	2,95	1,7	3,5	1,0	1,02	2,0
2,0	2,9	2,95	1,7	3,5	3,0	3,00	0,0
2,0	2,9	2,90	0,0	3,5	3,0	3,07	1,5
2,5	2,9	2,93	1,0	3,5	3,0	3,02	0,7
2,5	2,9	2,93	1,0				
2,8	3,0	3,01	0,3	3,5	5,0	5,0	0,0
2,8	3,0	3,01	0,3	3,5	5,0	5,02	0,4
3,5	0,5	0,52	4,0	3,5	10,0	10,0	0,0
				4,0	3,0	3,01	0,3
3,5	0,5	0,51	2,0	4,0	5,0	5,00	0,3

Es gibt Hinweise [5], daß Aluminium bei pH unter 2,5 nicht mit dem Komplexon reagiert. Dies gilt jedoch anscheinend nur im kalten Zustand. Nach unseren Beobachtungen gibt Aluminium in heißen Lösungen, d.h. bei Titration von Gallium, ein Komplexonat ins saurere Medium ab. Bei pH 2 und darunter ist dieser Komplex jedoch so instabil, daß Aluminium ganz leicht durch Thorium aus dem Komplex

verdrängt wird. Dies bezeugt die langsamere Reaktion zwischen dem Komplexon und Thorium in aluminiumhaltigen Lösungen. Gibt man z.B. einer Lösung, die Aluminium und eine entsprechende Menge Komplexon enthält, einen Indikator bei, und danach eine Thoriumlösung, dann kommt es dort zur Rotfärbung. Sie ist durch die Bildung eines Alizarinthorium-Lackes bedingt, geht aber schnell in die Gelbfärbung des freien Indikators über. Dies beweist, daß das Thorium das Aluminium aus dem Komplex verdrängt und selbst mit dem Komplexon reagiert. Gibt man die Thoriumlösung vor dem Erscheinen einer konstanten Rotfärbung bei, wird das gesamte, ursprünglich mit dem Aluminium verbundene, Komplexon austitriert. Liegt die Aluminiummenge jedoch über 6 - 7 mg, dann wird das Komplexon nicht vollständig austitriert. Aufgrund des eingetretenen Gleichgewichts wird die Verdrängung von Aluminium durch Thorium anscheinend gestoppt. Somit kann man Gallium bei 6 - 7 mg Aluminium bestimmen, wenn man die Titration bei pH 2 und darunter durchführt.

Das zweiwertige Eisen bildet kein Komplexonat, wenn der pH-Wert der Lösung unter 2 liegt. Bei der Titration von Gallium mit Fe^{2+} haben wir bei Erwärmung jedoch bessere Ergebnisse erzielt. Offensichtlich ist ein Erwärmen bei der Bildung des Eisen-Komplexonats förderlich.

Ist etwas dreiwertiges Eisen vorhanden, dann kann eine Einstellung vorgenommen werden. Bei dieser Lösung wird nach der Titration mit 1 n HCl auf pH 0,8 angesäuert und das Eisen colorimetrisch nach der Reaktion mit Rhodanid bestimmt. Außer Eisen und großen Mengen Aluminium werden der komplexometrischen Titration von Gallium bei niedrigem pH-Wert Zr, Th, Ti, V, Pb, Bi, Cu, Sn und Mo beigemischt.

In neutralen und alkalischen Lösungen titrierten wir mit dem Indikator eriochromschwarzes T. Im pH-Bereich von 6,5 bis 10 bildet Gallium im Beisein von Tartration, welches eine Hydrolyse verhindert, mit dem Indikator eine komplexe Verbindung. Sie ist blau-violett gefärbt. Im kalten Zustand ändert sich die Färbung nicht, auch wenn man einen Komplexonüberschuß hinzugibt. Dies weist auf eine schwächere Stabilität der Galliumverbindung mit dem Komplexon als mit dem Indikator hin. Bei Komplexon-Zugabe an die heiße Lösung nahe des Äquivalenzpunktes geht die blau-violette Färbung in die hellblaue Färbung des freien Indikators über. Mit zunehmender Temperatur ändert sich offensichtlich das Stabilitätsverhältnis der Komplexe. Der Übergang der Färbungen ist nicht scharf genug, aber er kann als Orientierungshilfe dienen, um die benötigte Lösungsmenge des Komplexons festzustellen, die zur Rücktitration eingebracht

Tabelle 2

Titration von Gallium mit Komplexon (pH-Wert der Lösung 6,5 - 8; in den Versuchen 1 - 10 wurde mit 0,002 m Lösung aus Komplexon und Zink titriert; in den Versuchen 11 - 20 mit 0,001 m Lösungen und in den übrigen mit 0,02 m Lösungen)

Nr des Versuches	Ga, mg		relative Fehlergröße, %
	eingebracht	festgestellt	
1	0,100	0,98	-2,0
2	0,100	0,98	-2,0
3	0,100	0,105	+5,0
4	0,300	0,305	+1,7
5	0,300	0,305	+1,7
6	0,500	0,500	0,0
7	0,500	0,505	+1,0
8	0,500	0,505	+1,0
9	1,00	1,00	0,0
10	1,00	1,02	+2,0
11	3,00	3,01	+0,3
12	3,00	3,00	0,0
13	3,00	3,03	+1,0
14	5,00	5,00	0,0
15	5,00	5,02	+0,4
16	10,00	10,02	+0,2
17	10,00	10,01	+0,1
18	10,00	10,00	0,0
19	25,00	25,00	0,0
20	25,00	25,00	0,0
21	50,00	50,00	0,0
22	50,00	50,05	+0,1
23	50,00	50,05	+0,1

wird. Die Bestimmung kann man folgendermaßen durchführen¹⁾: an die heiße Lö-

¹⁾ Nach Abschluß unserer Arbeit erschien die Veröffentlichung des Aufsatzes von Flaschka u.a. [6] zur komplexometrischen Bestimmung von Gallium mit Rücktitration. Die Verfasser empfehlen die Zugabe von Komplexonüberschüssen in die saure Lösung, wonach der pH-Wert auf 8 - 9,5 steigen sollte. Ein solches Verfahren erschwert etwas die Titration von Lösungen mit unbekanntem Gallium-Gehalt.

sung, mit einer unbekanntem Menge Gallium, wird die Komplexon-Lösung gegeben, bis eine hellblaue Färbung auftritt. Danach werden nochmal 2 - 3 ml Komplexonlösung zugegeben. Der Komplexonüberschuß wird durch Rücktitration austitriert. Eine derartige Titration ist im pH-Bereich von 5 bis 9 möglich. Den besten Verfärbungsübergang stellt man bei pH 6,8 - 8 fest. Die Stabilität der entstandenen Färbung nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab, hält sich bei pH 9 noch einige Sekunden und verschwindet bei pH 10 sofort. Deshalb ist eine Bestimmung von Gallium unter diesen Bedingungen völlig unmöglich. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Titration angegeben.

Nach den Literaturangaben reagiert das Komplexon im pH-Bereich 6 - 10 mit folgenden Elementen: Al, Fe, Zn, Cd, Cu, In, Tl, Pb, Bi, Cr, ~~Mn~~, Co, Ni und alkalischer Erde. Nach unseren Feststellungen reagieren Molybdän und Germanium nicht mit dem Komplexon. Blei ergibt nur bei pH 8,0 ein Komplexonat. Seine Stabilität nimmt mit sinkendem pH-Wert zu. Obwohl Vanadin nicht mit dem Komplexon reagiert, ergibt es mit dem Indikator eine Färbung. Titan wird hydrolytisch ausgefällt und bietet keine Schwierigkeiten beim Bestimmen.

Der Einfluß des Aluminiums kann durch Zugabe von F^- - oder BF_4^- -Ionen beseitigt werden [1]. Die Bestimmung von Gallium im Beisein von eriochromschwarzem T muß in diesem Fall in heißen Lösungen bei pH 5 - 6,5 durchgeführt werden. Bei einem Aluminiumgehalt über 15 mg muß man das Sediment, das sich durch Zugabe von F^- - oder BF_4^- -Ionen bildet, vor dem Zugeben des Komplexons noch herausfiltrieren, weil es den Indikator stark adsorbiert und die Veränderung der Färbung kaum mehr feststellbar wird.

Beim Analysieren komplizierter Objekte muß man vorab das Gallium von störenden Elementen befreien. Am wirkungsvollsten ist dabei die Extraktion der Galliumchloride durch Diäthylester. Wir hatten auch Isobutylmethylketon, Zylohexanon und Butylazetat untersucht. Alle drei Extraktionsmittel extrahieren bereits aufgrund einer einzigen Extraktion vollständig das Galliumchlorid. Am allerleichtesten extrahiert Isobutylmethylketon. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ist jedoch die Extraktion der Ketone, verglichen mit Butylazetat unzureichend selektiv und kann also nicht zur Differenzierung der Elemente eingesetzt werden. Wir empfehlen die Extraktion mit Butylazetat aus 6 - 7 n Salzsäure bei einem Phasenverhältnis von 1:1. Dabei ist die Verteilungskonstante ~ 100 . Das Gallium wird durch Wasser aus dem Extrakt eluiert.

Tabelle 3

Extraktion der Chloride mit verschiedenen organischen Extraktionsmitteln

Extraktionsmittel	Säure- normalität	Extraktionsgrad anderer Elemente, %															
		Al	Cd	Co	Cu ²⁺	Cu ⁺	In	Fe ³⁺	Pb	Mn	Ni	Tl	Ti ²⁺	Ti ³⁺	V ^V	IV V	Zn
Diäthyl- ester (Literatur- angaben)	5,6	0	0	0	0,05	—	Spuren	0	0	0	—	0	—	—	Spuren	0,2	
Isobutyl- methylketon	6—7	0	—	—	1,0	20,0	—	6,0	—	0	—	—	—	—	40,0	25,0	2,0
Zyklo- hexanon	2—3	0	—	—	—	—	—	20	—	0	—	—	—	—	15,0	3,5	50,0
Butylazetat	6—7	0	0,03	0	0,1	0,70	0,05	0	0	0	6,0	0,4	0,5	5,0	0	0,25	

Molybdän und Zinn gehen in Butylazetat gemeinsam mit Gallium aus den gewöhnlichen Begleitelementen über. Führt man die Galliumbestimmung aber durch komplexometrische Titration in Ammoniak-Lösungen durch, dann mischen sich diese Elemente nicht.

Es wurden künstliche Gemische mit 200 - 300 mg Al, 20 - 50 mg Fe, 5 mg V, 3 mg Mo, 3 mg Cu, 3 mg Ti, 3 mg Sn, 5 mg Zn und verschiedenen Galliummengen analysiert. (Tab. 4.).

Tabelle 4

Bestimmung von Gallium in künstlichen Gemischen

Ga, mg		rel. Fehlergröße	
eingebraucht	festgestellt	mg	%
50,15	50,00	-0,15	-0,3
20,0	20,03	+0,03	+0,15
20,0	20,00	0,00	0,0
10,0	9,97	-0,03	-0,3
10,0	10,0	0,00	0,0
5,0	5,0	0,00	0,0
3,0	2,97	-0,03	-1,0
3,0	3,00	0,00	0,0
2,0	1,98	-0,02	-1,0

Analysiert wurde auch ein Gemisch aus 200 mg Al, 200 mg Cu, 50 mg Fe, 1 - 3 mg Ga. Zur Trennung von Kupfer wurde das Gallium durch Butylazetat gemeinsam mit Fe^{3+} extrahiert. Danach wurde mit Wasser eluiert, das Eisen wurde auf Fe^{2+} reduziert, die Salzsäurekonzentration wurde auf 6 n gesenkt und das Gallium wurde erneut mit Butylazetat extrahiert. Die Ergebnisse der Bestimmung sind zufriedenstellend. Die Fehlergröße liegt nicht über 2 %.

Analysengang

Eine Lösung, die man bei der Behandlung des Analysematerials gewinnt, säuert man derart mit Salzsäure, daß ihre endgültige Konzentration 6 n beträgt. Bei großen Kupfermengen wird die gewonnene Lösung direkt in den Trenntrichter gegeben, die gleiche Menge Butylazetat hinzugegeben und das Ganze 1 min lang geschüttelt. Nach der Trennung der Flüssigkeiten wird die untere Schicht entfernt. Das Gallium wird mit 10 - 15 ml Wasser (zweimal) eluiert, die Salzsäurekonzentration wird auf 6-n gesenkt. Zur Reduktion von Fe^{III} auf Fe^{II} und V^{V} auf V^{IV} wird 5-%ige TiCl_3 -Lösung in Tropfen solange zugegeben, bis die Lösung farblos oder hellblau ist (wegen des V^{IV}). Die Flüssigkeit wird in den Trenntrichter gegeben, die gleiche Menge Butylazetat wird hinzugegeben, es wird stark gemischt und eine Minute lang geschüttelt. Nach dem Trennen wird die untere Schicht entfernt, und das Extrakt wird zwei Mal mit Salzsäure (1:1) in Portionen von 3 - 4 ml durchgespült. Dem derart gespülten Extrakt werden 10 - 15 ml Wasser hinzugefügt, die Flüssigkeit wird im Trenntrichter 1 min. lang stark geschüttelt. Nach dem Trennen wird die untere Schicht in einen Erlenmeyer-Kolben gegossen. Dieser Vorgang wird wiederholt.

Zum Entfernen des Resteisens, bei einem Gehalt von über 20 mg, wird der gewonnenen Lösung Natriumkarbonat, so berechnet, zugegeben, als ob die Lösung eine 2 - 3-%ige für Na_2CO_3 wäre. Die Lösung wird zum Sieden gebracht, danach heiß durch 5 - 6 cm großes Papier gefiltert. Die Filtrerrückstände werden 3 - 4 mal mit heißer 1-%iger Sodalösung gespült. Die gewonnene Lösung wird angesäuert und das CO_2 wird durch Aufkochen entfernt. Die Lösung wird mit Wasser auf 60 - 70 ml gebracht und es werden 50 - 100 mg Weinsäure hinzugegeben. Das Gemisch wird mit einer Ammoniakpufferlösung auf kongorote bis violette Papierfärbung neutralisiert. Danach werden noch 3 - 4 Tropfen der Pufferlösung und etwa 100 mg NH_4Cl hinzugegeben. Die Lösung wird zum Sieden gebracht, eine Spatelspitze eriochromschwarzes T (Mischung 1:200 mit Natriumchlorid) zugegeben und mit der Komplexlösung titriert, bis man eine hellblaue Färbung erhält. Danach werden noch 2 - 3 ml Komplexlösung zugegeben. Der eingebrachte Überschuß wird mit Zinklösung bis zur Himbeerfärbung rücktitriert. Der Komplexontiter wird am Zink festgestellt. 1 ml 0,01 m Komplexlösung entsprechen 0,697 mg Ga.

Eine Reihe wertvoller Hinweise und Tatschläge zu dieser Arbeit stammen von Prof. A. Černichov.

L i t e r a t u r

1. patrovský, věnceslav: použití morinů v chemické analýse II. Odměrné stanovení gallia a india komplexonem III.
In: Chemické listy. Praha, 47 (1953), Nr 9, s. 1338 - 1341.
[Use of morin in chemical analysis II. volumetric determination of gallium and indium with complexon III. - tschech. - CA 48: 3842i]
2. Milner, G.W.C.: The determination of gallium.
In: Analyst. Cambridge, 80 (1955), Nr 946, s. 77 - 78.
3. Ter Haar, K., Bazen, J.: The titration of Al with complexon III at a pH 3,5.
In: Analytica chimica acta. Amsterdam, 10 (1954), s. 23 - 28.
4. Ter Haar, K., Bazen, J.: The titration of bismuth with complexone III at pH 2,0 - 2,8.
In: Analytica chimica acta. Amsterdam, 10 (1954), s. 108 - 112.
5. Fritz, James J., Ford, John J.: Titrimetric determination of thorium.
In: Analytical chemistry. Easton, Pa., 25 (1953), Nr 11, s. 1640 bis 1642.
6. Flaschka, H., Abdine, H.: Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XII. Die Bestimmung von Gallium.
In: Microchimica acta. Wien, 1954, Nr 6, s. 657 - 667.

Stuttgart, den 13. August 1986

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer