

Photometrische Bestimmung des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylammonium-Salz

Von Dipl.-Chem. MAX ZIEGLER, Prof. Dr. O. GLEMSER und E. PREISLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Für die photometrische Bestimmung wird Kobalt als blaues Tri-n-butyl-ammoniumrhodano-kobaltat (II) gefällt und mit Amylalkohol extrahiert. Die gut reproduzierbare Färbung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz bei der Messung bei 620 m μ . Bei Zusatz von Alkalifluorid und Natriumthiosulfat wird die Bestimmung neben Fe³⁺-, Bi³⁺-, Cu²⁺- und anderen Ionen weitgehend selektiv und daher allgemein anwendbar.

Die von uns¹⁾ angegebene Reaktion des Alkalirhodano-kobaltats (II) mit Tri-n-butylammonium-Salz unter Abscheidung von schwerlöslichem Tri-n-butyl-ammoniumrhodano-kobaltat (II) ist eine der mannigfachen Umsetzungen des Alkalirhodano-kobaltats (II) mit substituierten Ammonium-Salzen bzw. den entspr. Aminen²⁾. Da sich die Kobalt-Verbindung gut in verschiedenen Solventien löst und vorzüglich aus der wäßrigen Phase zu extrahieren ist, wurde die nachstehende photometrische Bestimmung des Kobalts ausgearbeitet.

Zur Extraktion aus der wäßrigen Phase eignen sich Ester, Ketone, Alkohole, Äther, Chloroform und andere Lösungsmittel. Für quantitative Zwecke sind aber nur die weniger flüchtigen Verbindungen zu empfehlen; wir haben Amylalkohol benützt.

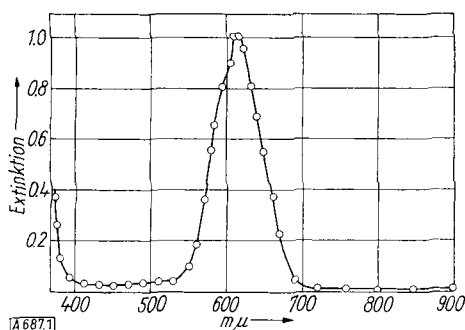


Bild 1
Absorptionsspektrum des Tri-n-butylammoniumrhodano-kobaltats (II) in Amylalkohol

Das Absorptionsspektrum der amyalkoholischen Lösung wurde wie folgt ermittelt. Eine schwach saure, verdünnte Kobalt(II)-chlorid-Lösung wurde mit überschüssigem Alkalirhodanid und Tri-n-butylammoniumacetat-Lösung (Bereitung siehe Arbeitsvorschrift 1) versetzt und gut durchgemischt. Nach Einstellung des p_H-Werts der Lösung mit einem Natriumacetat-Essigsäure-Puffer auf p_H = 3,7 unter Kontrolle mit der Glaselektrode, wurde mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die abgetrennte nichtwäßrige Phase zeigt die spektrale Extinktionskurve des Bildes 1. Bei 614 m μ ist ein scharfes Absorptionsmaximum ausgeprägt, das sich zur Messung eignet.

Die p_H-Abhängigkeit der Reaktion ist gering. Auf Grund einer größeren Zahl von Messungen mit Acetat-Essigsäure-Puffern im sauren Bereich und unter Mitverwendung von Natriumhydroxyd im alkalischen Gebiet wurde in der oben erwähnten Weise mit dem lichtelektrischen Kompensationsphotometer der Firma E. Leitz, Optische Werke, Wetzlar, unter Benutzung des Lichtfilters 620 die p_H-Extinktionskurve (Bild 2) aufgestellt, die die gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens darlegt. Im p_H-Bereich zwischen 3 und 8 verläuft die Kurve geradlinig.

¹⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 411 [1956]; M. Ziegler u. O. Glemser, Z. analyt. Chem., im Druck.

²⁾ Hierüber wird noch zusammenfassend berichtet.

Für praktische Zwecke der Analyse ist jedoch der Bereich von p_H = 6–8 nicht brauchbar, weil das Rhodano-kobaltat in deutlich saurem Medium gebildet werden muß.

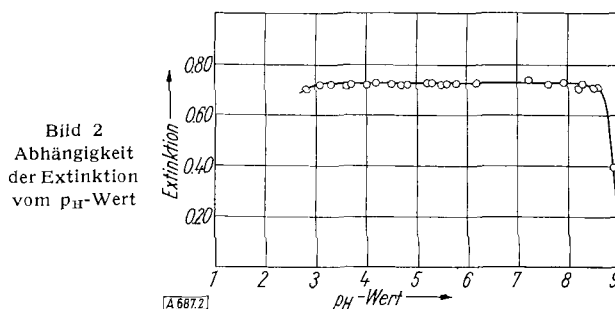


Bild 2
Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert

Man geht deshalb von stärker sauren Probelösungen (p_H = 1–2) aus, deren Acidität bereits durch Zusatz des Alkalirhodanids und des Tri-n-butylammoniums Salzes verringert wird.

Die Aufstellung der Eichkurve wurde nunmehr beim p_H-Wert 3,7 vorgenommen. Diese verhältnismäßig saure Reaktion wurde deshalb gewählt, weil sich Wasser-Amylalkohol-Emulsionen bei saurer Reaktion leichter entmischen.

Die Färbung der verschiedenen Konzentrationen der Kobalt-Verbindung folgt, unter Benutzung des Filters 620, dem Lambert-Beerschen Gesetz, wie Bild 3 zeigt.

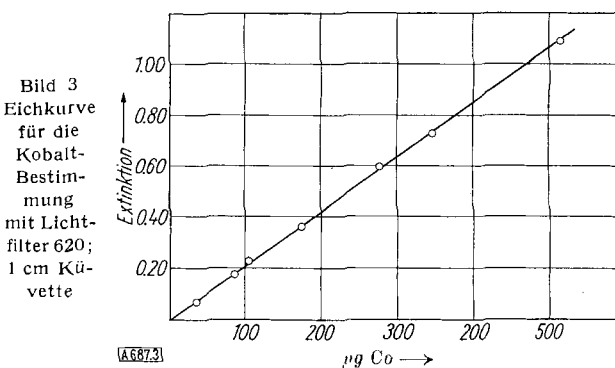


Bild 3
Eichkurve für die Kobalt-Bestimmung mit Lichtfilter 620; 1 cm Küvette

Da auch Eisen(III)-salze mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylammonium-Salz eine mit Amylalkohol extrahierbare Verbindung ergeben, empfiehlt es sich, Eisen(III)-Ionen mit Kaliumfluorid als [FeF₆]³⁻ zu maskieren.

Versuchsbeschreibung

Allgemeine Arbeitsvorschrift I: 10–20 ml der sauren Probelösung (p_H ~ 2) werden in einem Schütteltrichter (etwa 80 ml Inhalt, mit kurzem Rohransatz) nacheinander mit 10 ml der Pufferlösung, 1 ml der Kaliumfluorid-Lösung, 3 ml der Kaliumrhodanid-Lösung, sowie 0,5 ml der Tri-n-butylammoniumacetat-Lösung versetzt. Nach jedem Zusatz, besonders nach dem letzten, ist die Lösung gut zu schütteln.

Zur Extraktion fügt man 8 ml Amylalkohol zu, mischt mit etwa 15 Schüttelschlägen durch und läßt 20 min absitzen. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase läßt man den Alkohol in einen

Meßkolben von 10 ml Inhalt ab — es wird Filtration durch ein kleines Wattefilter empfohlen — und spült den Trichter mit 2 ml Amylalkohol aus. Man mißt bei 620 m μ unter Verwendung von Amylalkohol als Kompensationsflüssigkeit.

Reagentien: 1.) Pufferlösung $p_H = 3,7$: 160 ml Eisessig und 50 g Natriumacetat p. a. werden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. — 2.) Kaliumfluorid p. a.: 3proz. wäßrige Lösung³⁾. — 3.) Kaliumrhodanid p. a.: 25proz. wäßr. Lösung. — 4.) Tri-n-butylammoniumacetat: Reines Tri-n-butylamin (gelbliches Amin muß durch Vakuumdestillation gereinigt werden) wird mit Eisessig umgesetzt bis nach energischem Schütteln ein p_H -Wert von 3–4 resultiert. Die viscose Flüssigkeit ist gut haltbar. Treten allmählich gelbbraune Färbungen auf, so muß zur Reinigung mit Aktivkohle geschüttelt werden.

Sind größere Mengen Eisen(III)-Ionen in Lösung, muß mehr Kaliumfluorid zur Maskierung genommen werden.

Arbeitsvorschrift II für die Bestimmung von Kobalt neben größeren Mengen an Eisen(III)-Ionen (bis zu 300 mg Fe^{3+}): In einem 100 ml Schütteltrichter wird die schwach salzsaure Probelösung nach Zusatz von 10 ml der Pufferlösung portionsweise mit Kaliumfluorid-Lösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung des Eisen(III)-salzes versetzt und noch ein kleiner Überschuß an Fluorid zugefügt. Nach Zugabe von 3 ml KCNS-Lösung — es darf dabei keine Rotfärbung auftreten — und von 0,5 ml Tri-n-butylammoniumacetat, wird durchgemischt und hierauf das Kobalt-Salz mit 8 ml Amylalkohol ausgeschüttelt. Danach befördert gelindes Umschwenken unter Drehen des Trichters die Schichtentrennung. Die alkoholische Schicht wird durch ein kleines Wattefilter geklärt. Zum Nachspülen des Trichters und des Filters verwendet man etwa 2 ml Amylalkohol. Die Extinktion wird bei 620 m μ gemessen.

In Tabelle 1 sind bei den Nummern 1 bis 13 die Extinktionswerte einer Versuchsreihe für die Kobalt-Bestimmung neben steigenden Mengen Eisen wiedergegeben. Die Bestimmung von 100 μg Co^{2+} neben 100 mg Fe^{3+} entspricht einem Co-Gehalt von 0,1 % in 100 mg Kobalt-haltigem Stahl.

Nr.	Co^{2+} in μg	Fe^{3+} in mg	Soll-Extinktion	gemessene Extinktion
1	103,5	—	0,230	0,226
2	103,5	5,0	0,230	0,232
3	103,5	5,0	0,230	0,238
4	103,5	10,0	0,230	0,231
5	103,5	10,0	0,230	0,238
6	103,5	25,0	0,230	0,232
7	103,5	25,0	0,230	0,234
8	103,5	50,0	0,230	0,222
9	103,5	100,0	0,230	0,229
10	103,5	100,0	0,230	0,236
11	103,5	150,0	0,230	0,234
12	103,5	200,0	0,230	0,229
13	103,5	250,0	0,230	0,226
14	103,5	300,0	0,230	0,227
15	103,5	500,0	0,230	0,226
16	103,5	500,0	0,230	0,231
17	103,5	500,0	0,230	0,231
18	103,5	500,0	0,230	0,236
19	345,0	500,0	0,727	0,733
20	345,0	500,0	0,727	0,735
21	345,0	500,0	0,727	0,735
22	345,0	750,0	0,727	0,724
23	345,0	750,0	0,727	0,728
24	345,0	1000,0	0,727	0,732
25	345,0	1000,0	0,727	0,735

Tabelle 1. Versuchsreihe zur Bestimmung von Kobalt neben Eisen

Zur Kobalt-Bestimmung neben Eisenmengen über 300 mg wird entsprechend nach Arbeitsvorschrift II verfahren, nur daß jetzt 20proz. Kaliumfluorid-Lösung verwendet wird. Tabelle 2 gibt bei den Nummern 14 bis 25 so gewonnene Resultate wieder. Die Abweichungen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Bei dem Verhältnis $Co:Fe = 1:5000$ (100 μg $Co:500$ mg Fe) werden gute Werte erhalten.

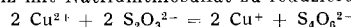
Arbeitsvorschrift III für die Analyse salpetersaurer Lösungen: 15 bis 20 ml der bis 10proz. salpetersauren Lösung werden mit 4–5 g festem Natriumacetat versetzt und nach dessen Lösung wie unter Arbeitsvorschrift II behandelt. Man mißt bei 620 m μ innerhalb einer Stunde.

Die Bestimmung von Kobalt neben Kupfer(II)- sowie Vanadyl-Salzen liefert je nach Kupfer-Gehalt wechselnde, meist zu hohe Werte, wenn die Extinktion sofort gemessen wird. Zudem ist die Tri-n-butylammonium-kupfer-Verbindung nicht stabil, da sie sich unter Abscheidung von $CuCNS$ entfärbt. Bei Kupfer-Mengen

³⁾ Kaliumfluorid p. a. der Firma Riedel de Haën, Seelze b. Hann.

unter 1 mg ist der Zerfall bereits nach drei Stunden vollständig. Für Gehalte von 1 bis 3 mg Cu empfiehlt es sich, die amyalkoholische Phase über Nacht stehen zu lassen und sie dann durch Watte zu filtrieren. Man erhält dann gute, reproduzierbare Werte, die auch durch größere Mengen Vanadin nicht gestört werden.

Bequemer und sicherer als soeben beschrieben ist es aber, das Kupfer(II)-salz mit Natriumthiosulfat zu reduzieren nach:



Arbeitsvorschrift IV für die Bestimmung von Kobalt neben Kupfer: 30 bis 50 ml der schwach sauren Probelösung werden im Schütteltrichter mit 10 ml der Pufferlösung und mit 8–10 ml 20proz. Natriumthiosulfat-Lösung vermischt. Nach Zusatz von 3 ml 25proz. Kaliumrhodanid-Lösung sowie 1,0 ml Tri-n-butylammoniumacetat wird mit 8 ml Amylalkohol tüchtig durchgeschüttelt. Man läßt absitzen, trennt die alkoholische Phase ab, filtriert sie durch Watte in einen 10 ml Meßkolben und spült Schütteltrichter und Wattefilter mit weiterem Amylalkohol nach. Es wird bei 620 m μ gemessen.

Nach dieser Vorschrift erzielbare Kobalt-Werte sind in Tabelle 2 neben steigenden Kupfer-Zusätzen wiedergegeben:

Gegeben μg Co	Cu -Zusatz in mg	Zur Reduktion benötigte 20proz. $Na_2S_2O_3$ -Lösung	Extinktion	
			Soll	gef.
345,0	6,0	1 ml	0,727	0,732
345,0	13,0	1 ml	0,727	0,724
345,0	25,0	1 ml	0,727	0,732
345,0	25,0	2 ml	0,727	0,735
345,0	50,0	2 ml	0,727	0,732
345,0	100,0	4 ml	0,727	0,735
345,0	200,0	8 ml	0,727	0,728

Tabelle 2. Bestimmung von Kobalt neben großem Kupfer-Überschuß

Aus den gefundenen Extinktionswerten ist zu ersehen, daß die Bestimmung von etwa 0,3 mg Kobalt noch neben der 1000fachen Menge Kupfer störungsfrei verläuft.

Kobalt-Bestimmung neben weiteren Elementen

Die Analyse von Lösungen, die Salze der Elemente enthalten, die in Stählen oder Legierungen zu erwarten sind, stößt auf keine größeren Schwierigkeiten. So werden auch Bi^{3+} , Ti^{4+} , MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} -Ionen durch Alkalifluorid maskiert. Man ist also in der Lage durch Alkalifluorid und Natriumthiosulfat die sonst möglichen Störungen zu eliminieren.

Arbeitsvorschrift V für die Bestimmung von Kobalt neben verschiedenen Elementen: Sie verläuft ähnlich der Vorschrift II. Die Probelösung wird im Schütteltrichter nach Zusatz von 10 ml Pufferlösung mit Kaliumfluorid-Lösung bis zur vollständigen Entfärbung des Eisen(III)-salzes und dann mit 3 ml Kaliumrhodanid und 8–10 ml 20proz. Natriumthiosulfat-Lösung vermischt. Man setzt 1,0 ml Tri-n-butylammoniumacetat hinzu und schüttelt dann, wie bereits beschrieben, mit Amylalkohol aus.

Es seien einige Beispiele von Stahl-„Modell“-Lösungen gegeben:

I. 0,5 % Cu^{2+}	II. 2,0 % W	III. 2,0 % W
0,3 % TiO_2 ($TiOSO_4$)	1,5 % Mn	1,5 % Mn
0,3 % Mo (MoO_4^{2-})	1,0 % Mo	1,0 % Mo
0,3 % Mn^{2+}	0,5 % Cu	0,5 % Cu
0,2 % Cr^{3+}	0,1 % Ni	0,1 % Ni
0,2 % V ($VOSO_4$)	0,1 % V	0,1 % V
0,1 % W (WO_4^{2-})	0,1 % Bi	0,1 % Bi
0,1 % Bi^{3+}	0,138 % Co	0,023 % Co
0,138 % Co^{2+}		
Rest auf 100,0 % Fe^{3+}	Rest auf 100,0 % Fe^{3+}	Rest auf 100,0 % Fe^{3+}
gef. 0,133 % Co	gef. 0,129 % Co	gef. 0,029 % Co

Gewinnen bei sehr niedrigen Kobalt-Gehalten genauere Werte Bedeutung, so muß 2 bis 3mal mit Amylalkohol extrahiert werden. Man erzielt andererseits bei Co-Mengen über 0,05% mit nur einer Ausschüttelung zufriedenstellende Werte, was auf die gute Löslichkeit des Tri-n-butyl-ammoniumrhodanokobaltats (II) in Amylalkohol zurückzuführen ist. Die Anwendbarkeit des Verfahrens erscheint somit für technische und biologische Materialien gegeben⁴⁾.

Der Firma Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar, danken wir für apparative Unterstützung.

Eingeg. am 10. Oktober 1955 [A 687]

⁴⁾ Hierüber wird demnächst berichtet.