

Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. VIII. Über den Nachweis geringer Menge des Titans(IV) mit Wasserstoffperoxyd¹⁾

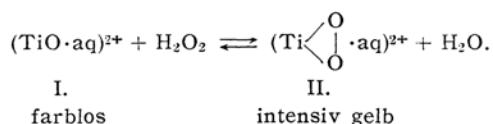
Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 15. Juni, 1956)

Einleitung

Eine charakteristische Gelbfärbung, die die saure wässrige Lösung der Titan(IV)-salze mit dem Wasserstoffperoxyd gibt, ist schon lange gern zur kolorimetrischen Bestimmung geringer Menge des Titans(IV) angewandt²⁾, da die genannte Färbung für Titan(IV) sehr empfindlich und spezifisch, und auch dauerhaft ist. Früher hielt man die obengenannte stark sich färbende Verbindung für ein Komplexsalz mit dem Anion,

$\left[\text{Ti}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}(\text{SO}_4)_2\right]^{2-3)}$, aber diese Ansicht wurde von K. F. Jahr⁴⁾ wie folgt umgeändert; nämlich; in der sauren wässrigen Lösung, ohne Beziehung auf die angewandte Säureart, ergibt sich das Komplexgleichgewicht zwischen den Titan(IV)salzen und dem Wasserstoffperoxyd wie folgt:



Aus der Tatsache, dass die genannte sich färbende Verbindung von Kationenaustauschharz stark adsorbiert wird, wobei die Harzphase sich entschieden stärker als die Aussenlösung färbt, kann die Ansicht, dass das intensiv gelbe Titan(IV)wasserstoffperoxydkomplex als eine Kationenart wie II. vorliege, sehr einfach geprüft werden.

Im folgenden konnte der Verfasser durch Anwendung von den farblosen starksauren Kationenaustauschharzen zur obengenannten Farbenreaktion eine für Titan(IV) sehr empfindliche Nachweismethode neu feststellen.

Die in der vorliegenden Untersuchung benutzten Ionenaustauschharze

Hierbei wurden die folgenden aus Styrol und Divinylbenzol dargestellten farblosen bzw. hellgelben starksauren Kationenaustauschharze von verschiedenen Vernetzungsgraden angewandt:

„1proz. DVB“⁵⁾: Ein farbloses starksaures Harz von Sulfonsäuretypus, dessen Divinylbenzolgehalt einprozentig ist⁵⁾. Die Korngrösse ist ungefähr 30 Maschen von Tylerschem Normalsieb.
 „20proz. DVB“⁵⁾: Ein starksaures und

5) In bezug auf die abgekürzte Schreibweise wie „1 proz. DVB“ usw., vergleiche die sechste Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 600 (1956).

1) Die siebente Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 776 (1956).

2) Vgl. E. B. Sandell, „Colorimetric Determination of Traces of Metals,“ 2. Aufl., 1950, New York, S. 572ff.

3) Z. B., vgl. H. Remy, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie.“ II. Band, 7. Aufl., 1954, Leipzig, S. 60, sowie F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applications.“ 4. engl. Aufl., übersetzt von R. E. Oesper, 1954, Amsterdam, S. 186.

4) Vgl. H. J. Emeléus und J. S. Anderson, „Modern Aspects of Inorganic Chemistry,“ 2. Aufl., 1952, London, S. 375 (ausgezogen aus K. F. Jahr, „Peroxy compounds,“ FIAT Rev. German Sci. 1939-1946, Inorganic Chemistry Pt. III, 1948, 170).

hellgelbes Harz von Sulfonsäuretypus, dessen Divinylbenzolgehalt zwanzigprozentig ist⁶⁾. Die Korngrösse ist ungefähr 50 Maschen.

Dowex 50W-X8: Ein käufliches farbloses und starksaures Harz von Sulfonsäuretypus, dessen Divinylbenzolgehalt etwa achtprozentig ist. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen.

Dowex 50W-X12: Ein ebenso käufliches farbloses starksaures Harz wie Dowex 50W-X8, dessen Divinylbenzolgehalt etwa zwölfprozentig ist. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen.

Alle diese Harze wurden vor dem Gebrauch durch zweimaliges Durchlaufen der 2 N Salzsäure sowie des destillierten Wassers in die HR-Form vollständig übergeführt.

Versuchsanordnung

Man bringt auf eine weisse Tüpfelplatte nacheinander einige Körnchen farbloses sowie starksaures Kationenaustauschharzes von HR-Form, je einen Tropfen saurer wässriger Probelösung und verdünnter Lösung des Wasserstoffperoxydes, und röhrt sie danach mit einem kleinen Glasstab gründlich um. Nach einigen Minuten langem Stehen, beobachtet man mit einer Lupe eine in der Harzphase entstandene Gelbfärbung.

Massflüssigkeit

Zum gegenwärtigen Zwecke wurde eine saure Stammlösung des Titanysulfates, $TiOSO_4$, woraus eine Reihe der Massflüssigkeiten des Titans(IV) hergestellt wurde, folgenderweise dargestellt⁷⁾:

„In einem kleinen Porzellantiegel versetzt man eine bestimmte Menge des extrareinen Titan(IV)dioxydes, TiO_2 , welches vorher in einem Luftbad bei 110°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurde, mit einer etwa zehnfachen Menge des extrareinen Kaliumbisulfates. Man erhitzt danach dieses Gemisch anfangs sehr schwach, dann immer stärker bis zum Glühen. Das Gemisch schmilzt allmählich, und nach einigen Minuten braust es stark auf, und geht schliesslich in eine homogene Schmelze über. Man kühlst diese Schmelze vollkommen ab, und zieht das hier gebildete weisse Klümpchen mit je etwa 10 ccm heißer verdünnter Schwefelsäure wieder und wieder aus. Schliesslich verdünnt man die so ausgezogene klare Lösung des Titanysulfates mit destilliertem Wasser genau bis zum bestimmten Volumen.“

Der Titan(IV)gehalt von der genannten Stammlösung wurde aus der Menge des anfänglich angewandten Titan(IV)dioxydes mit genügender Genauigkeit umgekehrt ausgerechnet. Sie beträgt 4.13 mg/ccm.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit⁸⁾

1. Einfluss der Harzart.—Wie man in Abb. 1 deutlich ersieht, wird die Färbung der Harzphase

6) Die hier angewandten zwei Harzproben wurden von Herrn Prof. Dr. A. Kawamura an der Landwirtschaftlichen und Technischen Universität zu Tokyo nach dem Verfahren K.W. Peppers kürzlich dargestellt.

7) Vgl. J.W. Mellor und H.V. Thompson, „A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis,“ 2. Aufl., 1938, London, S. 191, S. 736.

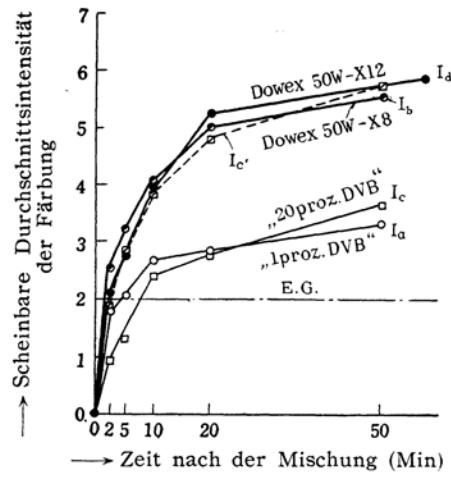


Abb. 1. Einfluss der Harzart.

durch Differenz von Vernetzungsgrad des Harzes beeinflusst, von dem die Festionenkonzentration der Harzphase abhängig ist. Aus Rücksicht auf die Unterscheidbarkeit des Farbenton der Harzphase gegen Blindversuch wurde Dowex 50W-X8 als die meist geeignete Harzprobe angewandt.

2. Einfluss der Konzentration des Wasserstoffperoxydes.—Abb. 2 stellt die Abhängigkeit

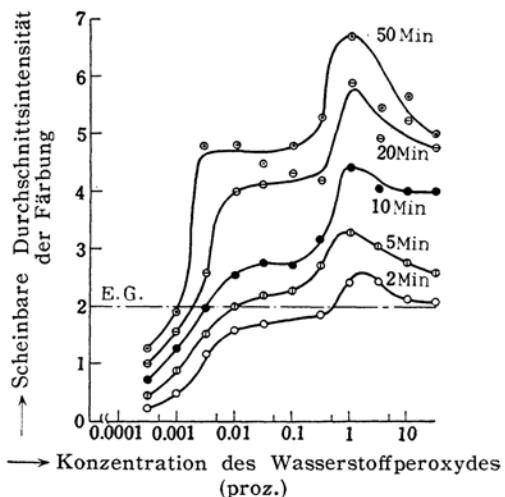


Abb. 2. Einfluss der Wasserstoffperoxydkonzentration auf die scheinbare Färbungsintensität.

der scheinbaren Intensität der Färbung, die die Harzphase annimmt, von der Konzentration hinzugefügter Wasserstoffperoxydlösung dar. Bemerkenswert ist dabei, dass unter selbst so niedriger Konzentration an Wasserstoffperoxyd wie 0.01-Prozent bereits eine beinahe genügend starke Gelbfärbung auf der Harzphase entsteht, und zwar, dass diese Färbung bis zu so hoher

8) In bezug auf die in allen Abbildungen gegenwärtiger Mitteilung angewandte halbquantitative Darstellungsweise der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung von der Harzphase, vergleiche die dritte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 567 (1956).

Konzentration an Wasserstoffperoxyd wie Dreissigprozent fast unverändert intensiv auftritt. In folgender Versuche wurde 1prozentige Lösung des Wasserstoffperoxydes, in Betracht des Verlaufes genannter Kurven, als die geeignete Konzentration ausgewählt.

3. Einfluss der Konzentration der Neutral-salze.—Weil die an der genannten gelben Färbung sich beteiligte Substanz, wie es in der obigen Formulierung beschrieben wird, ein Kation von verhältnismässig kleinem Volumen ist, ist es wahrscheinlich, dass das betreffende Austauschgleichgewicht mit steigender Konzentration der in der Aussenlösung befindlichen Kationen für das genannte gelbe Kation sich nachteilig verschiebt und die Färbung der Harzphase infolgedessen beträchtlich geschwächt wird.

Die Kurven von Abb. 3 stellen die Einflüsse

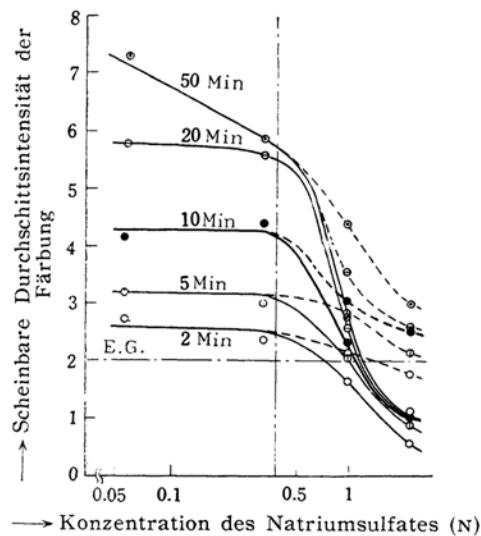


Abb. 3. Einfluss der Neutralsalzkonzentration von der Probelösung.

der Konzentration des Natriumsulfates, das diesmal als Vertreter der Neutralsalze ausgewählt wurde, auf die scheinbare Färbungsintensität der Harzphase im beliebigen Zeitpunkt nach der Mischung dar. Wie aus dem Verlauf genannter Kurven zu ersehen ist, sinkt die Färbungsintensität der Harzphase dann mit der Konzentration des Natriumsulfates stark ab, wenn diese höher als 0.4 N steigt. Dieses rasche Herabsinken der Gelbfärbung der Harzphase kann man durch Verdünnung der Probelösung mit destilliertem Wasser bis zu einem gewissen Grade vermindern. Die gestrichelten Kurven in der genannten Abbildung stellen die Resultate dar, wo man anfangs die betreffende Probelösung durch Zusatz von fünf Tropfen destilliertes Wassers verdünnt und danach mit drei Tropfen 1prozentiger Lösung des Wasserstoffperoxydes versetzt. Dabei wird klar gezeigt, dass die Austauschselektivität der sich färbenden Komplexperoxyverbindung durch einfache Verdünnung der Aussenlösung beträchtlich zunimmt.

4. Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure.—Da es wahrscheinlich ist, dass die

Schwefelsäurekonzentration von der Probelösung auf das betreffende Komplexgleichgewicht beträchtlich einwirkt, wurde eine Reihe der Experimente mit den Probelösungen, in denen die Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen enthalten waren, ausgeführt.

Die Resultate dieser Versuche stehen in Abb. 4.

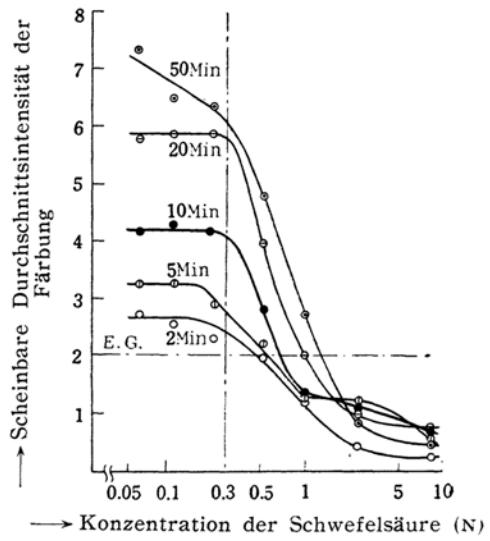


Abb. 4. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration von der Probelösung auf die Durchschnittsfärbungsintensität.

Hierbei ist es auch wünschenswert, die Konzentration der Schwefelsäure niedriger als 0.3 N zu halten.

5. Einfluss der Säureart.—Um zu zeigen, welchen Einfluss die Sorte der benutzten Säure auf die scheinbare Intensität der Gelbfärbung der Harzphase ausübt, wurde eine Reihe von Versuchen mit verschiedenartigen starken Mineralsäuren, die zu beinahe gleicher Konzentration reguliert wurden, durchgeführt. Die hierbei zur Untersuchung benutzten Mineralsäuren waren Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- und Perchlorsäuren.

Die scheinbare Durchschnittsintensität der Färbung der Harzphase wird nach folgender Reihenfolge schwächer (Abb. 5):



Vor allem befördert dabei Perchlorsäure die Färbung der Harzphase. Dagegen beschädigt die Anwendung der Phosphorsäure auffallend die Empfindlichkeit der genannten Farbenreaktion.

6. Bedingungen höchster Empfindlichkeit.—Aus dem obenerwähnten zusammengefasst, so wurde das folgende Verfahren als das am besten geeignete ausgewählt:

„Auf eine weisse Tüpfelplatte bringt man nacheinander einige Körnchen farbloses Kationenaustauschharzes „1proz. DVB“ von HR-Form, einen Tropfen der sauren Probelösung, deren Anionenkonzentration vorher niedriger als 0.4 N reguliert wurde, und einen Tropfen der 0.2 N Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Perchlorsäuren. Man röhrt dieses Gemisch mit einem

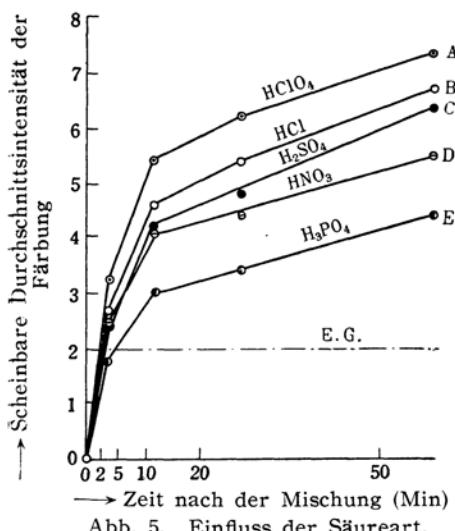


Abb. 5. Einfluss der Säureart.

Experimentalbedingungen:—

$$\begin{aligned} & 0.03 \text{ N H}_2\text{SO}_4, \quad \left. \begin{aligned} & A: 0.105 \text{ N HClO}_4 \\ & B: 0.103 \text{ N HCl} \\ & C: 0.100 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \\ & D: 0.107 \text{ N HNO}_3 \\ & E: 0.112 \text{ N H}_3\text{PO}_4 \end{aligned} \right\}, \\ & +2.5 \text{ r Ti}/0.08 \text{ ccm}, \\ & +\text{H}_2\text{O}_2: 1 \text{ proz. Lsg (0.04 cm)} \end{aligned}$$

Glasstäbchen vollständig um und fügt noch einen Tropfen 1prozentiger Lösung des Wasserstoffperoxydes dazu. Etwa zehn Minuten nach der Mischung beobachtet man mit einer Lupe zwanzigfacher Vergrößerung eine in der Harzphase entstandene intensive Gelbfärbung“.

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Durch Anwendung des obenerwähnten empfindlichsten Verfahrens wurde die Erfassungsgrenze des Nachweises eindeutig bestimmt. Aus dem Verlaufe der in Abb. 6 beschriebenen Kurven

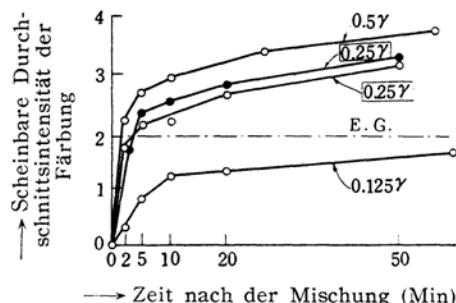


Abb. 6. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

—○— Ohne hinzugefügte Säure:
—●— Nach dem Zusatze von 1 Tropfen
der 0.2 N Perchlorsäure:

TABELLE I
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleitstoffe	benutzter Verbindungs-typus	Menge der Begleitstoffe	Nachweisbare Titan(IV)menge	Grenzverhältnis	Bemerkungen*
V(V)	NH ₄ VO ₃	360 r	0.25 r	1:1.3×10 ³	a, b
Cr(III)	KCr(SO ₄) ₂	40 r	1.26 r	1:3.2×10	Cr≤0.2proz.
Mn(II)	MnSO ₄	200 r	1.25 r	1:1.6×10 ²	—
Fe(III)	FeCl ₃	32 r	0.5 r	1:6.4×10	Fe≤0.1proz.
“ ”	“ ”	930 r	0.25 r	1:3.7×10 ³	c
Co(II)	CoCl ₂	230 r	1.25 r	1:1.8×10 ²	d
Ni(II)	NiCl ₂	200 r	1.25 r	1:1.6×10 ²	d
Cu(II)	CuSO ₄	70 r	0.25 r	1:2.8×10 ²	d, Cu≤0.2proz.
Zn(II)	ZnSO ₄	320 r	0.5 r	1:6.4×10 ²	—
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	3.2 r	0.25 r	1:1.3×10	Cr≤0.01proz.
“ ”	“ ”	320 r	0.5 r	1:6.4×10 ²	e
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	435 r	0.25 r	1:1.8×10 ³	—
W(VI)	Na ₂ WO ₄	330 r	0.5 r	1:6.6×10 ²	d
U(VI)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	360 r	0.25 r	1:1.4×10 ³	d
Ge(IV)	GeO ₂	26 r	0.25 r	1:1×10 ²	—
Sn(IV)	SnCl ₄	300 r	0.25 r	1:1.2×10 ³	—
F ⁻	KF	16.4 r	2 r	1:8	b, F ⁻ ≤0.1proz.
“ ”	“ ”	53 r	0.5 r	1:1.1×10 ²	b,f, F ⁻ ≤0.5 proz.
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	350 r	0.25 r	1:1.4×10 ³	—
PO ₄ ³⁻ -(HPO ₄ ²⁻)	Na ₂ HPO ₄	850 r	0.25 r	1:3.4×10 ³	—

*a: Die Harzkörnchen färben sich einen Moment braun, aber entfärben sich nach etwa fünf Minuten vollkommen.

b: 10proz. Lösung des Wasserstoffperoxydes wurde angewandt.

c: Nach dem Zusatze von verdünnter Phosphorsäure wurde der Nachweis durchgeführt.

d: Neben einem Blindversuche wurde erst die Anwesenheit des Titans(IV) nachgewiesen.

e: Nach der Beseitigung der Bichromationen durch eine Mikroharzsäule von Dowex 1-X8 (RCI-Form) wurde der Nachweis ausgeführt.⁹⁾

f: Um die Störung des Fluorides zu beseitigen, wurde vorher ein Tropfen verdünnter salzsaurer Lösung des Berylliumchlorides zur Versuchslösung gefügt.

wurde die Erfassungsgrenze 0.25 r Titan(IV) unter Grenzkonzentration $1:1.6 \times 10^5$ bei gegenwärtiger Nachweisreaktion festgestellt.

Einflüsse der Begleitstoffe

Die Resultate der Experimente werden gesamt in Tabelle I kurz erläutert:

Zusammenfassung

1. Durch Anwendung der niedrig vernetzten starksauren und farblosen Kationenaustauschharze steigt die Empfindlichkeit der Titan(IV)-Wasserstoffperoxyreaktion merklich an.

2. Die empfindlichsten Experimentalbedingungen werden durch eingehende Untersuchung über Einflüsse verschiedenartiger Faktoren, wie Harzart, Konzentration des Wasserstoffperoxydes, der Schwefelsäure und

der Neutralsalze, und Säureart, vollkommen festgestellt.

3. Die Einflüsse der Begleitstoffe werden genau untersucht und verschiedene Masseregeln gegen ihre Störung werden auch genommen (vgl. Tabelle I).

Der Verfasser möchte Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine freundlichen Anregungen zur vorliegenden Untersuchung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die Harzproben, „1proz. DVB“ und „20proz. DVB,“ ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. Kawamura an der Landwirtschaftlichen und Technischen Universität zu Tokyo zu grossem Dank verpflichtet.

*Laboratorium der analytischen Chemie
Chemisches Institut der wissenschaftlichen
Fakultät, Tokyo Universität, Tokyo*