

117. Zur kolorimetrischen Bestimmung von Zirkonium mit Alizarin-S

von O. Gübeli und A. Jacob.

(27. IV. 55.)

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Zirkonium wird oft die Komplexbildung mit Alizarin-S, dem Natriumsalz der 1,2-Dioxy-anthrachinon-3-sulfosäure verwendet. Nach Untersuchungen von *J. H. de Boer*¹⁾ und *Y. Dorta-Schaeppi, H. Hürzeler & W. D. Treadwell*²⁾ sind Zirkonium und Alizarin-S im entstehenden Farblack in äquimolaren Mengen vereinigt. Die Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens ist jedoch nicht befriedigend. So berichten *A. Mayer & G. Bradshaw*³⁾ über beträchtliche Unregelmässigkeiten beim Arbeiten mit alten Zirkoniumlösungen. Sie schrieben die zu tiefen Extinktionswerte einer irreversiblen Hydrolyse der Zirkoniumionen zu. Für frisch zubereitete Lösungen ergab ihr Analysenverfahren sowie dasjenige von *G. B. Wengert*⁴⁾ reproduzierbare Werte. *H. A. Liebhafsky & E. H. Winslow*⁵⁾, die Alizarin als Komplexbildner verwendeten, versuchten den Einfluss verschiedenen Alters und damit auch verschiedenen Hydrolysegrades der Zirkoniumlösungen dadurch auszuschalten, dass sie die Farblackbildung in alkalischem Medium vornahmen. Die Angaben über Zeitdauer bis zur maximalen Farbentwicklung sowie über die Haltbarkeit der Farblacklösungen sind uneinheitlich³⁾⁴⁾⁵⁾. Die genannten Autoren gehen darin einig, dass komplexbildende Anionen die Extinktion der Lacklösungen erniedrigen. *H. A. Liebhafsky & E. H. Winslow*⁶⁾ berichten jedoch von dem interessanten Fall, dass die Extinktion einer Hafnium-Alizarinlacklösung durch kleine Mengen Schwefelsäure erhöht, durch grössere Mengen jedoch erwartungsgemäss wieder erniedrigt wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diese scheinbaren Unregelmässigkeiten mit dem Verhalten des Zirkoniums in wässrigen Lösungen in Einklang zu bringen. Das kleine und stark geladene Zr^{++++} -Ion besitzt eine ausgeprägte Tendenz, in wässriger Lösung Hydroxylkomplexe zu bilden und zu polymerisieren. Diese Tendenz ist so gross, dass sogar in 2-n. Perchlorsäure die durchschnittliche

¹⁾ *J. H. de Boer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1071 (1925).

²⁾ *Y. Dorta-Schaeppi, H. Hürzeler & W. D. Treadwell*, Helv. **34**, 797 (1951).

³⁾ *A. Mayer & G. Bradshaw*, Analyst **77**, 476 (1952).

⁴⁾ *G. B. Wengert*, Anal. Chemistry **24**, 1449 (1952).

⁵⁾ *H. A. Liebhafsky & E. H. Winslow*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938).

⁶⁾ *H. A. Liebhafsky & E. H. Winslow*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1130 (1947).

Zusammensetzung der Zirkoniumionen $\text{Zr}(\text{OH})_{0,4}^{3,6+}$ beträgt¹⁾). Durch Diffusionsversuche wiesen *G. Jander & K. F. Jahr*³⁾ polymere Ionenspezies nach. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen *M. Adolf & W. Pauli*⁴⁾ durch Schmelzpunktsbestimmungen und *R. E. Connick & W. H. Reas*⁵⁾ durch Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten. Letztere schlossen auf die Existenz eines dimeren Zirkoniumions mit 3 bis 5 Hydroxylgruppen.

Um Näheres über die Eigenschaften wässriger Zirkoniumlösungen zu erfahren, wurden im folgenden Mischreihen (sog. Job-Reihen) mit Zirkonium- und Alizarin-S-Lösungen mit verschiedenem pH hergestellt und deren Extinktionen gemessen.

1. Reagenzien.

Das käufliche Natriumalizarinsulfonat (*Merck*) erwies sich bei der Analyse nur etwa 72-prozentig. Die Verunreinigung bestand zur Hauptsache aus Natriumsulfat, wobei interessanterweise der qualitative Sulfatnachweis mit Bariumchlorid negativ ausfiel. Diese Beobachtung deckt sich mit jener von *Mayer & Bradshaw* (l. c.).

Zur Reinigung wurden 10 g des Produktes zweimal mit je 250 cm³ Äthyläther geschüttelt, um in kleinen Mengen vorhandenes Alizarin zu entfernen. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade mit 600 cm³ Äthanol heiss extrahiert, wobei etwa die Hälfte in Lösung ging. Aus dem alkoholischen Auszug schieden sich nach dem Einengen auf die Hälfte orange-gelbe Kriställchen des reinen Natriumalizarinsulfonats ab, die mit Alkohol und Äther kalt gewaschen und getrocknet wurden.

Die Reinheit des so erhaltenen Produktes wurde einerseits durch Sulfatbestimmung nach einem Natriumperoxydaufschluss in der *Wurtzschmidt-Bombe*, andererseits durch potentiometrische Neutralisationstitrations einer 10⁻³-m. Lösung mit 10⁻²-m. Natronlauge ermittelt und zu 99% bestimmt.

Das verwendete Zirkonylchlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ purissimum, *Merck*) enthielt 4,2 Gew.% Hafnium, bezogen auf das vorhandene Zirkonium. Der Hafniumgehalt wurde nach einer im hiesigen Laboratorium entwickelten, sich an die „porous cup“-Technik von *Feldman*⁶⁾ anlehenden spektralanalytischen Methode bestimmt⁷⁾.

2. Die Abhängigkeit der Lackbildung von der Säurekonzentration.

Mit Hilfe von Job-Reihen wurde die stöchiometrische Zusammensetzung des Zirkonium-Alizarin-S-Lackes bei verschiedener Salzsäurekonzentration untersucht.

Zur Herstellung der Mischreihen dienten 5 · 10⁻⁴-m. Lösungen von Zirkonylchlorid und Alizarin-S, die in verschiedenen Verhältnissen, jedoch mit konstantem Totalvolumen von 10 cm³, in die mit der Salzsäure beschickten 50 cm³-Messkolben gegeben wurden. Es zeigte sich, dass die Reihenfolge der Reagenszugabe nicht gleichgültig ist. Wurden Zirkonyl- und Alizarin-S-Lösung gemischt und hierauf die Salzsäure zugefügt, so ergaben sich niedrigere Extinktionswerte als beim Mischen von Zirkonyllösung und Salzsäure

¹⁾ *E. M. Larsen & A. M. Gammill*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3615 (1950).

²⁾ *R. E. Connick & W. H. McVey*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3182 (1949).

³⁾ *G. Jander & K. F. Jahr*, Kolloid-Beihfte **43**, 295 (1935).

⁴⁾ *M. Adolf & W. Pauli*, Kolloid-Z. **29**, 173 (1921).

⁵⁾ *R. E. Connick & W. H. Reas*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1171 (1951).

⁶⁾ *C. Feldman*, Anal. Chemistry **21**, 1041 (1949).

⁷⁾ *A. Jacob*, Diss. ETH., Zürich 1954.

mit anschliessender Zugabe des Alizarins-S. In der vorliegenden Arbeit wurde der letztgenannte Weg beschritten. Die Absorptionsmessungen erfolgten in verschiedenen Zeitabständen mit einem *Hilger Spekker* Kolorimeter bei 550 m μ (Kodak-Filter Nr. 555) in 4 cm-Glasküvetten. Alle Farblacklösungen wiesen einen deutlichen *Tyndall*-Effekt auf und ergaben nach etwa 50 Std. eine rote, samtartige Fällung, die bei niedriger Säurekonzentration eher früher auftrat.

Wie Figur 1 zeigt, bewegen sich die Extinktionsmaxima mit zunehmendem Salzsäuregehalt von einem Molverhältnis Zirkonium zu Alizarin-S von 3:1 gegen 1:1. Diese Erscheinung lässt sich auf die eingangs erwähnte Neigung des Zirkoniumions zurückführen, in wässriger Lösung zu polymerisieren. Im pH-Bereich von 3 bis 1 sind in salzsaurer Lösung durchschnittlich 3-atomige Zirkoniumionen vorhanden. Bei höheren Aziditäten tritt ein Abbau dieser polymeren Ionenspezies ein. *Y. Dorta-Schaeppi, H. Hürzeler & W. D. Treadwell* (l. c.) erhielten in 0,1-n. Schwefelsäure ein Extinktionsmaximum beim Molverhältnis 1:1. Wie im folgenden gezeigt wird, kann dieses Resultat durch die depolymerisierende Wirkung der Schwefelsäure erklärt werden.

Mit steigender Azidität beobachtet man eine wertmässige Zunahme der Extinktionsmaxima. Erst bei sehr hohen Säuregehalten wird eine Abnahme der Extinktion feststellbar.

3. Der Abbau der polymeren Zirkoniumionen durch Säurebehandlung in der Hitze.

Durch Erhitzen in stark saurem Medium wurde versucht, die polymeren Zirkoniumionen zu zerstören. *Mayer & Bradshaw* (l. c.) bedienten sich dieser Methode, um die Hydrolyse des Zirkoniums zurückzudrängen. Da ihre Erhitzungsdauer jedoch zu kurz war, erhielten sie bei älteren Zirkoniumlösungen unbrauchbare Werte.

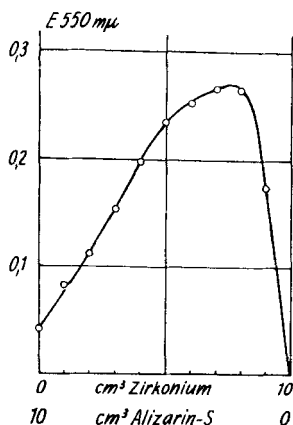
Zunächst wurde der Einfluss der Säurekonzentration beim Erhitzen untersucht.

In 50 cm³-Messkolben wurden je 2 cm³ einer 5·10⁻⁴-m. Zirkonylchloridlösung (1·10⁻⁶ Mol Zr, Alter 1½ Monate) und verschiedene Mengen 5-n. Salzsäure gegeben. Anschliessend wurde das Gemisch 10 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei es eine Temperatur von 95° erreichte. Nach dem Abkühlen durch kaltes Wasser wurden 2,5 cm³ 10⁻³-m. Alizarin-S-Lösung und soviel 5-n. Natronlauge bzw. Salzsäure zugefügt, dass nach dem anschliessenden Auffüllen mit Wasser die Wasserstoffionenkonzentration 0,1-n. betrug. Im Gegensatz zu *Mayer & Bradshaw* (l. c.) wurde hier das Alizarin-S erst nach dem Erhitzen der Zirkoniumlösung zugegeben, da in Vorversuchen festgestellt worden war, dass dann die Extinktion höhere Werte annahm und keine Niederschlagsbildung eintrat.

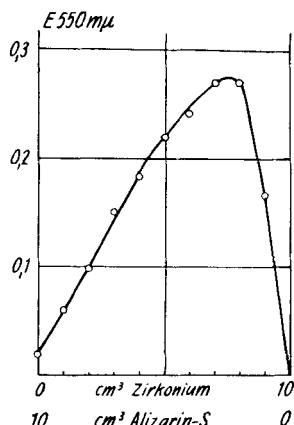
In Figur 2 ist die nach 18 Std. gemessene Extinktion in Abhängigkeit von der während des Erhitzens herrschenden Salzsäurekonzentration dargestellt. Die maximale Extinktion wurde unter diesen Bedingungen bei 2,5-n. Salzsäure erreicht.

Den Einfluss der Erhitzungsdauer auf die Extinktion der Farblacklösungen zeigt Figur 3. Die Salzsäurekonzentration des Reaktionsgemisches während des Erhitzens war 3,5-n.

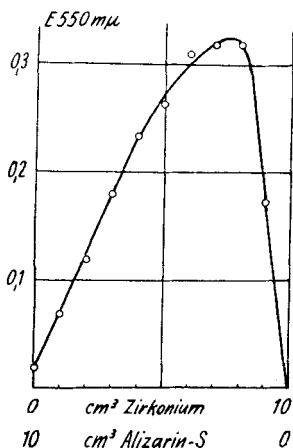
Fig. 1.



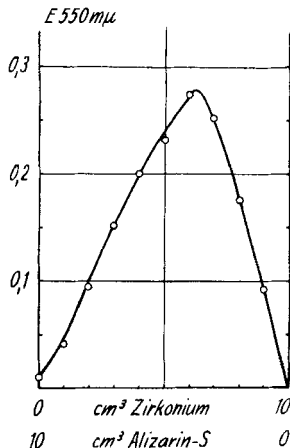
a) Extinktionen bei pH 3,08 nach 114 Std.



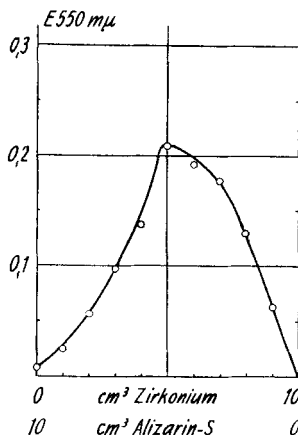
b) Extinktionen bei pH 1,94 nach 78 Std.



c) Extinktionen bei pH 1,08 nach 74 Std.



d) Extinktionen bei pH 0,36 nach 94 Std.



e) Extinktionen bei pH 0,17 nach 90 Std.

Die Extinktion erreicht auch nach längerem Erhitzen keinen endgültigen Wert. Allerdings ist die Zunahme bei mehr als 10-minütigem Erhitzen sehr gering. Lösungen, denen vor dem Erhitzen noch je $0,1 \text{ cm}^3$ 5-n. Schwefelsäure zugefügt worden waren, zeigten eine beschleunigte Depolymerisation. Bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen ($0,5\text{-n.}$) verschwindet die Extinktion des Lackes vollständig.

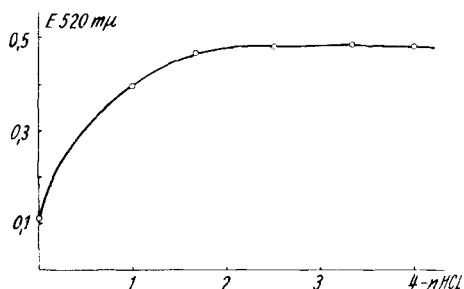


Fig. 2.

Einfluss der Salzsäurekonzentration beim Erhitzen auf den Abbau der Zirkonylketten. 2 cm^3 $5 \cdot 10^{-4}\text{-m.}$ Zirkonylchlorid + Salzsäure 10 Min. erhitzt, nach dem Erkalten versetzt mit $2,5 \text{ cm}^3$ 10^{-3}-m. Alizarin-S-Lsg., auf pH 1,0 eingestellt, auf 50 cm^3 aufgefüllt und nach 18 Std. gemessen.

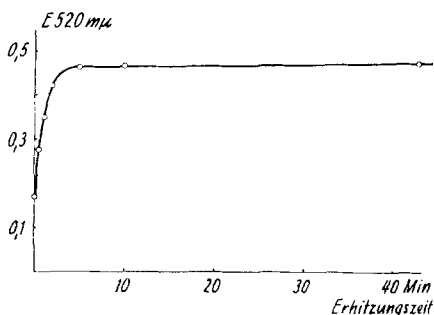


Fig. 3.

Einfluss der Erhitzungsdauer auf die Zirkonyl-Alizarin-S-Lackbildung. 2 cm^3 $5 \cdot 10^{-4}\text{-m.}$ Zirkonylchlorid + 5 cm^3 5-n. HCl erhitzt, nach dem Erkalten versetzt mit $2,5 \text{ cm}^3$ 10^{-3}-m. Alizarin-S-Lsg. + $4,0 \text{ cm}^3$ 5-n. NaOH + H_2O auf 50 cm^3 und nach 18 Std. gemessen.

4. Die pH-Abhängigkeit der Lackbildung von Alizarin-S mit Zirkonium, Hafnium und Thorium.

Unter Berücksichtigung der vorhergehenden Untersuchungen wurden pH-Reihen von äquimolaren Gemischen von Alizarin-S mit Zirkonyl-, Hafnyl- bzw. Thoriumchloridlösungen hergestellt.

Die Azidität der Lösungen während des 10-minütigen Erhitzens im Wasserbad war 2,5-n. an Perchlorsäure. Bei konstanter Ionenstärke $\mu = 2$ wurden in Gegenwart von Natriumperchlorat mit Perchlorsäure die verschiedenen pH-Werte eingestellt und mit äquimolaren Mengen Alizarin-S entwickelt. Die Messung der Extinktion erfolgte nach Wartezeiten von 25 und 80 Std. Gleichzeitig wurden mit Glaselektrode und Röhrenkompensator die pH-Werte gemessen.

Nach 25 Std. traten in der Zirkoniumreihe bei pH über 1,3, in der Hafniumreihe bei pH über 1,5 und in der Thoriumreihe bei pH über 2,4 feine rote Niederschläge auf, die durch Schütteln wieder für einige Std. suspendiert werden konnten. Die nach 80 Std. gemessenen Extinktionswerte waren durchwegs etwas höher als die 25-stündigen.

Der Zirkoniumlack ist gegen Säure am beständigsten, der Thoriumlack relativ empfindlich, während der Hafniumlack eine Mittelstellung einnimmt. Dieses Untersuchungsergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von de Boer¹⁾. Sowohl in der Zirkonium-, wie auch in der Hafniumreihe tritt bei pH 1,3 bis 1,5 ein Extinktionsmaximum auf. Der Thoriumlack scheint erst oberhalb pH = 3 ein Maximum zu erreichen.

¹⁾ J. H. de Boer, Chem. Weekblad **21**, 404 (1924).

Die optimale Azidität zur kolometrischen Bestimmung von Zirkonium und Hafnium liegt demnach im Bereiche $\text{pH} = 0,9$ bis $1,7$. Tiefe Werte sind vorzuziehen, da sonst Niederschläge auftreten. Das Thorium wird vorzugsweise bei $\text{pH} = 3$ unter Verwendung eines Puffers gemessen. Bei höheren Werten tritt die Salzform des Alizarin-S störend in Erscheinung.

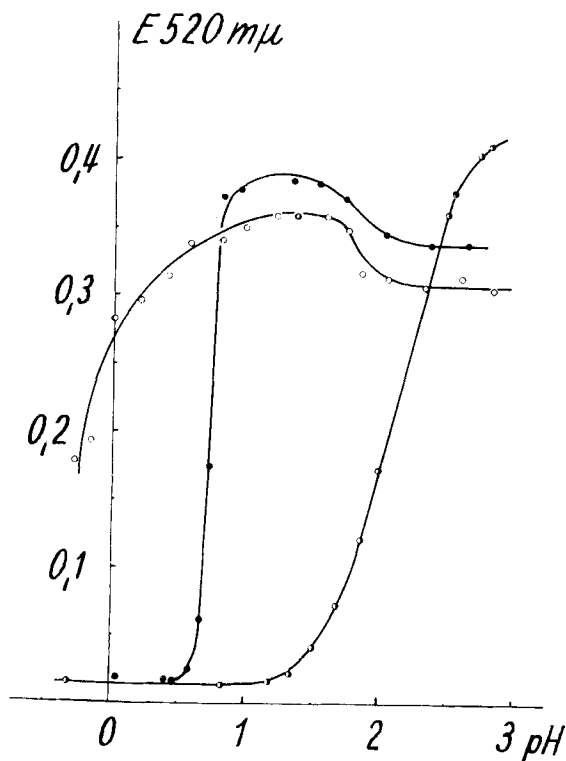


Fig. 4.

pH-Abhängigkeit der Lackbildung mit Alizarin-S.

○ Zirkonylchlorid, ● Hafnylchlorid, ○ Thoriumchlorid,

$2 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösungen, angesäuert mit HClO_4 , enthaltend NaClO_4 zu konstanter Ionenstärke $\mu = 2$, mit äquimolaren Mengen Alizarin-S.

5. Die Dissoziationskonstanten der Alizarin-S-Komplexe mit Zirkonium, Hafnium und Thorium.

Die Dissoziationskonstanten der Lacke wurden nach der Methode von Y. Schaeppi & W. D. Treadwell¹⁾ aus Job-Kurven ermittelt.

Die Lösungen zur Herstellung der Mischreihen wurden jeweils einer 10-minütigen Wärmebehandlung unterworfen, während welcher die Salzsäurekonzentration 3,5-n. war. Die so erhaltenen Job-Kurven waren durchwegs symmetrisch und wiesen das Extinktions-

¹⁾ Y. Schaeppi & W. D. Treadwell, *Helv.* **31**, 577 (1948).

maximum beim Molverhältnis 1:1 auf. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Werte für Zirkonium und Hafnium entsprechend deren Verunreinigungen an Hafnium und Zirkonium korrigiert.

$K_{\text{Zr-Aliz.}} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ bei pH 1,00, 22° und Totalkonz. an Zr $2,9 \cdot 10^{-5}$ -m.

$K_{\text{Hf-Aliz.}} = 2,3 \cdot 10^{-7}$ bei pH 1,00, 22° und Totalkonz. an Hf $5 \cdot 10^{-4}$ -m. mit 4,8% Zr im Hf.

$K_{\text{Th-Aliz.}} = 5,7 \cdot 10^{-7}$ bei pH 2,16, 22° und Totalkonz. an Th $5 \cdot 10^{-4}$ -m.

Die Dissoziationskonstante des Hafniumlackes ist deutlich grösser als die des Zirkoniumlackes. Diese Tatsache stimmt mit der allgemein erkennbaren Eigenschaft des Hafniums überein, weniger stabile Komplexe als das Zirkonium zu bilden¹⁾.

6. Der Einfluss der Anionen auf die Lackbildung.

Wie bereits erwähnt, üben kleine Mengen Sulfationen unter gewissen Bedingungen einen positiven Einfluss auf den Abbau der polymeren Zirkoniumionen aus, während grosse Sulfatkonzentrationen die Extinktionswerte der Lacklösungen erniedrigen. Dass Fluorionen infolge Komplexbildung des Zirkoniums dessen Alizarinlack, auch denjenigen von Hafnium bzw. Thorium, zerstören, ist bekannt und wird zur kolorimetrischen Bestimmung des Fluors verwendet.

Bei Konzentrationen von 0,5-n. und pH = 1,0 zeigten Perchlorat, Chlorid und Nitrat keine Wirkung auf die Zirkonium-Alizarin-S-Lackbildung. Die von *Connick & Mc Vey* beschriebenen Chlorid- und Nitratkomplexe des Zirkoniums haben Zerfallskonstanten um 0,5 und können deshalb bei den verwendeten Konzentrationen die Alizarinlackbildung nicht merklich beeinflussen.

Zusammenfassung.

An Hand von Job-Reihen wurde die molare Zusammensetzung des Zirkonium-Alizarin-S-Lackes in Abhängigkeit von der Azidität der Lösung untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, dass das Zirkonium in wässriger Lösung als polymeres Ion vorliegt. Die Polymerisation hängt von der Azidität und dem Alter der Lösung ab und verhält sich beim Behandeln mit starker Säure in der Hitze vollkommen reversibel. Schwefelsäure wirkt in kleiner Konzentration depolymerisierend.

Die Lackbildung zwischen Alizarin-S und Zirkonium, Hafnium und Thorium wurde als Funktion des pH-Wertes untersucht.

Aus Job-Kurven wurden die Dissoziationskonstanten der obigen Lacke (bei konstantem pH und Temperatur) berechnet.

Der Effekt der gebräuchlichsten Anionen auf die Lackbildung wurde kurz gestreift.

Laboratorium für Anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

¹⁾ *J. H. de Boer. Z. anorg. Chem.* **165**, 1 (1927).