Spektrophotometrische Bestimmung des Niobs mit Chloranilsäure

Spectrophotometric Determination of Niobium with Chloranilic Acid

Best. von Niob mit Chloranilsäure; Spektralphotometrie

M. Křižanová, A. Reis, und L. Hainberger

Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasilien

Eingegangen am 15. Oktober 1971

Das chemische Verhalten des Niobs ist sehr ähnlich dem des Zirkoniums. Man kann daher erwarten, daß dieselbe Gruppe von Komplexbildnern, die mit Zirkonium reagieren, auch mit Niob reagieren wird. Die Richtigkeit dieser Regel bestätigte sich auch im Fall der Chloranilsäure, welche ein bekanntes Nachweismittel für das Zirkonium ist.

Das Reaktionsmedium von 1–2 M Perchlorsäure, wie es von Thamer u. Voight [2] für die Bestimmung von Zirkonium mit Chloranilsäure vorgeschrieben wurde, ist für Niob nicht günstig. Nicht nur Niob selbst, sondern auch seine Oxide sind schwer lösliche Stoffe. Man muß sie mit Kaliumpyrosulfat aufschließen, und erst dann ist es möglich, Niob in konz. Schwefelsäure in Lösung zu halten, wobei seine Löslichkeit immer noch relativ niedrig ist [1]. Es war notwendig, diesen Umständen bei der Bestimmung der Bedingungen für die Reaktion des Niobs mit Chloranilsäure Rechnung zu tragen. Aus praktischen Gründen wurde deshalb die Perchlorsäure durch Schwefelsäure ersetzt. Zur Dosierung kann die wäßrige Lösung der Chloranilsäure mit der in konz. Schwefelsäure gelösten Schmelze direkt vereinigt werden.

Experimentelles

Es wurde für die Messung ein Hitachi-Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 139, mit Quarzzellen von 1 cm Schichtdicke benutzt.

Niob-Stammlösung. 0,4 g Niobpentoxid (Fluka AG) werden mit 2 g Kaliumpyrosulfat in einem Platintiegel aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in konz. Schwefelsäure aufgenommen, wobei die Auflösung durch Erwärmen beschleunigt wird. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben quantitativ überführt und mit konz. Schwefelsäure aufgefüllt. Diese Niob-Stammlösung enthält 2,796 mg Niob/ml.

Chloranilsäurelösung. 0,05 g Chloranilsäure (Merek) werden in 1 l dest. Wasser gelöst.

Arbeitsweise. In einen gut vorgetrockneten 100 ml-Meßkolben wird 1 ml der Niob-Stammlösung oder der Probelösung gegeben und mit Chlorsäurelösung bis zur Marke aufgefüllt. Die Molarität der Schwefelsäure beträgt dann 0,18 M. Die Stammlösung oder die Probelösung wird dementsprechend so verdünnt, daß die Konzentration des Niobs mindestens 0,2 µg/ml beträgt. Die Molarität von 0,18 der Schwefelsäure wird benötigt, damit maximale Absorption erreicht wird. Die Messungen wurden bei 340 nm gegen eine Blindprobe ausgeführt. Diese enthält Chloranilsäure in 0,18 M Schwefelsäure.

Resultate

Es lassen sich in 0,18 M Schwefelsäure 0,2–4,0 µg Niob/ml bei einer Wellenlänge von 340 nm spektrophotometrisch bestimmen. Es wurde festgestellt, daß das beim Aufschluß verwendete Kaliumpyrosulfat die optischen Messungen nicht beeinflusst. Die Farbe des Komplexes entwickelt sich sofort und ist unbegrenzt beständig. Eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration hat Abnahme der Empfindlichkeit zur Folge. Der Komplex absorbiert auch im sichtbaren Bereich bei 550 nm, jedoch ist dort die Absorption etwa um den Faktor 10 geringer. Die erhaltenen Eichkurven bei 340 nm sind geradlinig.

Wegen der mangelnden Selektivität der Chloranilsäure ist es nötig, bei der Bestimmung von Niob in Mineralien und Legierungen die anderen Metalle vorher abzutrennen. Für die Abtrennung der störenden Elemente wurde eine Extraktion mit Methylisobutylketon verwendet, wobei Niob zusammen mit Tantal aus 6 M Schwefelsäure und 2 M Flußsäure ausgeschüttelt wurde [3,4]. Die weitere Abtrennung des Niobs vom Tantal war nicht nötig, weil festgestellt wurde, daß die Absorption des Tantal-komplexes wesentlich schwächer ist und die Niobbestimmung nicht stört, wenn das Verhältnis 1:1 nicht überschritten wird.

Literatur

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Niob. Weinheim: Verlag Chemie 1969.
2. Thamer, B. J., Voight, A. F.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 7, 3197 (1951).
3. Waterbury, G. R., Bricker, C. E.: Anal. Chem. **165**, 458 (1959).
4. Werning, J., et al.: Ind. Eng. Chem. **46**, 644 (1954).

Prof. Dr. P. L. Hainberger, S.J.
Dept. Química, Univ. Católica
Rua Marquês de São Vicente 209/263
Rio de Janeiro, Brasilien