

Ein Beitrag zur Bestimmung von Aluminium in Böden durch komplexometrische Titration

JULIUS BOR

Kurzfassung: Es wird eine komplexometrische Methode mit Dithizon als Indikator für die Aluminiumbestimmung in Böden beschrieben. Die Ausfällung der Störelemente, u. a. Eisen und Titan, erfolgt mit Kupferron in stark salzsaurer Lösung. Der Niederschlag wird durch Filtrieren beseitigt.

Abstract: A complexometric method of determination of aluminium in soils with dithizon as indicator is described. The interfering elements iron and titanium are precipitated in a strong hydrochloric acid solution by cupferron. The separation takes place by filtration.

1. Allgemeines

Legt man Wert auf eine möglichst große Genauigkeit der Ergebnisse bei der Aluminiumbestimmung, sollten die komplexometrischen Methoden den kolorimetrischen vorgezogen werden.

Die vorliegende Arbeitsvorschrift zur komplexometrischen Bestimmung von löslichen Formen des Aluminiums sowie von Gesamt-Aluminium in Böden hat sich als brauchbar bewährt.

Die Abtrennung der störenden Ionen erfolgt durch Fällung mit Kupferron in stark salzsaurer Lösung und durch anschließende Filtration. Aluminium wird in einem 40–45% Methanol enthaltenden Aliquot des Filtrates durch Rücktitration bei pH 4,5–4,8 mit $ZnSO_4$ -Lösung gegen Dithizon als Indikator bestimmt.

Kupferron (Nitrosophenylhydroxylamin, Ammoniumsalz) bildet mit vielen Metallen Komplexe („Kupferronate“). So werden in stark salz- oder schwefelsaurer Lösung unter anderen Fe (III), Bi, Mo, Sn (II), Sn (IV), Ti (IV), Zr (IV) gefällt, Aluminium dagegen nur in ganz schwach schwefelsaurer Lösung (0,005 n).

Um 10 mg Element zu fällen, benötigt man z. B. 120 mg Kupferron für Fe, 240 mg für Ti, 90 mg für Sn. Ein zu großer Überschuß an Reagenz ist zu vermeiden. Da man aber für eine vollständige Fällung einen gewissen Überschuß benötigt, ist es vorteilhaft, die Mengen des zu fällenden Elements wenigstens der Größenordnung nach zu kennen.

Das Filtrat färbt sich durch die Zersetzung des Kupferrons nach 8–10 h gelb-braun bis schwarz, je nach der überschüssigen Reagenzmenge. Aus diesem Grunde soll die Titration stets in frischer, noch unverfärbter Lösung durchgeführt werden, um eine Beeinträchtigung des Umschlagpunktes auszuschließen.

Die Alkoholzugabe ist nötig, um den Indikator und seinen Zn-Komplex in Lösung zu halten, gleichzeitig aber wird die Stabilität des AlY^- gegenüber derjenigen des ZnY^{2-} erhöht.

Die saure Probelösung wird immer erst nach der ÄDTA-Zugabe neutralisiert. Im umgekehrten Fall können zu kleine Werte entstehen, da sich polynukleare Hydroxokomplexe des Aluminiums bilden, die sich später nicht mehr vollständig mit ÄDTA umsetzen.

2. Reagenzien

0,01 M ÄDTA-Lösung

0,01 M $ZnSO_4$ -Lösung

25 %ige HCl-Lösung

25 %ige NaOH-Lösung

10 %ige Ammoniumacetatlösung (pH 4,5–4,8)

Kupferron p.a.

Berylliumsulfat $BeSO_4$ p.a.

Essigsäure min. 96 % p.a.

10 %ige NH_4OH

Dithizonlösung (25 mg/100 ml Methanol)

3. Arbeitsvorschrift

In einem 100-ml-Meßkolben werden 60–80 mg Kupferron mit möglichst wenig Wasser gelöst. 3–4 Tropfen einer 25 %igen HCl-Lösung fällen Kupferron als eine weiße, flockige Masse aus. Sofort danach soll mit 5 ml 25 %iger HCl-Lösung und durch Zugabe von Wasser (etwa 25–35 ml) das frisch ausgefällte Kupferron wieder in Lösung gebracht werden.

Die Probelösung, die nicht mehr als 8 mg Fe_2O_3 enthalten darf, wird erst jetzt zu der auf diese Weise vorbereiteten Reagenzlösung in den Meßkolben pipettiert und anschließend geschüttelt. Das Schütteln begünstigt eine Anhäufung des sich bildenden gelb-braunen Niederschlages, der dadurch besser filtrierbar wird.

Nach Auffüllung des Kolbens bis zur Marke wird erneut geschüttelt und durch einen dichten Filter (z. B. Schleicher & Schüll Nr. 589³ Blauband, ϕ 15 cm) filtriert.

Für Proben mit ungefähr gleichem Fe-Gehalt kann der Vorgang dadurch abgekürzt werden, daß die Kupferron-Lösung für mehrere Bestimmungen gleichzeitig vorbereitet wird.

Ein aliquoter Teil des Filtrates (50–80 ml) wird in einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Im Falle eines Flußsäure-Perchlorsäure-Aufschlusses erfolgt die Zugabe einer Spatelspitze Berylliumsulfat, um den störenden Einfluß eventueller Fluorid-Ionen zu beseitigen.

Mit einem guten Überschuß an ÄDTA (z. B. 10 ml 0,01 M ÄDTA-Lösung) wird dann die Probe etwa 2 min gekocht. Das Kochen beschleunigt die Reaktion und vervollständigt die Komplexbildung zwischen Al und ÄDTA.

Erst jetzt wird die Lösung mit einer dem HCl-Gehalt entsprechenden Menge 25 %iger Natronlauge neutralisiert und danach der pH-Wert mit 10 ml einer 10 %igen Ammoniumacetatpufferlösung auf pH 4,5–4,8 eingestellt. Die Probe wird erneut 2–3 min gekocht, um die Bildung eventueller polynuklearer Hydroxokomplexe des Aluminiums zu verhindern und nach Abkühlung nochmals der pH-Wert geprüft, gegebenenfalls mit NH_4OH -Lösung bzw. Essigsäure korrigiert.

Nun wird Methanol oder iso-Propanol zugegeben, so daß die Lösung etwa 40–45 % Alkohol enthält (benötigte Alkoholmenge in ml = ml Probelösung \times 0,7).

Die Rücktitration der überschüssigen ÄDTA erfolgt mit 0,01 M ZnSO_4 -Lösung gegen 0,5 ml frisch hergestellten Indikator bis zum Farbumschlag nach Rosarot.

3.1. Berechnung

$$\begin{aligned} a &= \text{ml } 0,01 \text{ M } \text{ZnSO}_4\text{-Lösung, verbraucht bei Titration} \\ b &= \text{ml } 0,01 \text{ M } \text{ÄDTA-Lösung (vorgelegt)} \\ d &= (b-a) = \text{ml } 0,01 \text{ M } \text{ÄDTA-Lösung dem Al-Gehalt entsprechend} \\ &\quad 1 \text{ ml } 0,01 \text{ M } \text{ÄDTA-Lösung} \cong 0,5097 \text{ mg } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ m &= \text{aliquoter Teil der Einwaage in mg} \\ \% \text{ Al}_2\text{O}_3 &= \frac{100 \cdot 0,5097 \cdot d}{m} \end{aligned}$$

Der Faktor jeder Lösung (a und b) ist zu berücksichtigen.

4. Fehlerrechnung

Zur Bewertung der beschriebenen Methode werden in den nachfolgenden Tabellen die Daten der Fehlerrechnung für die Aluminiumbestimmung aus einer Al enthaltenden Lösung und aus einem Bodenaufschluß vergleichsweise zusammengestellt.

Tab. 1: Ergebnisse der Fehlerberechnung zur Aluminiumbestimmung aus einer Al enthaltenden Lösung

n	= 11 Einzelmessungen	S	95 %	99 %	99,9 %
b	= 1,250 mg Al	t	2,23	3,17	4,59
\bar{x}	= 1,250 mg Al	T	$\pm 0,0136$	$\pm 0,0193$	$\pm 0,0280$
fm	= $\pm 0,0061$	T	$\pm 0,0041$	$\pm 0,0058$	$\pm 0,0084$
Fm	= $\pm 0,0018$	Q	$\pm 1,0882$	$\pm 1,5470$	$\pm 2,2399$
Frm	= $\pm 0,4364$ %	Q	$\pm 0,3281$	$\pm 0,4664$	$\pm 0,6754$
V	= $\pm 0,488$ %				
G	= 204,9				

Tab. 2: Ergebnisse der Fehlerberechnung zur Aluminiumbestimmung aus einem Bodenaufschluß

n	= 11 Einzelmessungen	S	95 %	99 %	99,9 %
\bar{x}	= 10,24 % Al_2O_3	t	2,23	3,17	4,59
fm	= $\pm 0,0543$	T	$\pm 0,1211$	$\pm 0,1721$	$\pm 0,2492$
Fm	= $\pm 0,0164$	T	$\pm 0,0365$	$\pm 0,0519$	$\pm 0,0751$
Frm	= $\pm 0,4528$ %	Q	$\pm 1,1826$	$\pm 1,6811$	$\pm 2,4341$
V	= $\pm 0,5303$ %	Q	$\pm 0,3566$	$\pm 0,5069$	$\pm 0,7339$
G	= 188,57				

4.1. Begriffserläuterungen

n	= Zahl der Einzelwerte
b	= vorgegebene Einzelwerte
\bar{x}	= Mittelwert
f_m	= mittlerer Fehler der Einzelmessung oder Standardabweichung
F_m	= mittlerer Fehler des Mittelwertes
F_{rm}	= mittlerer, relativer Fehler
V	= relative Standardabweichung
G	= Genauigkeit
S	= statistische Sicherheiten für n -Einzelwerte
t	= Verteilungskoeffizienten
T	= statistischer absoluter Fehlerbereich oder Streubereich
Q	= relativer Fehlerbereich
T u. Q	= Vertrauensbereich; gibt den absoluten Streubereich eines Mittelwertes an

Tab. 3: Ergebnisse der Aluminiumbestimmungen an Standardgesteinen

Probenbezeichnung und Soll-Werte % Al_2O_3	gefundene Werte % Al_2O_3
Granodiorit GSP-1 15,35; 15,26	15,29; 15,19; 15,32; 15,39; 15,23
Basalt BCR-1 13,70; 13,63	13,70; 13,70

Die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Fehlerdaten und der Vergleich der Ergebnisse in Tab. 3 zeigen die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens.

Da eine Ausschüttelung mit organischen Lösungsmitteln zur Extraktion der störenden Ionen wegfällt, werden sowohl der Zeitaufwand verringert als auch Reagenzien gespart, ohne daß die Genauigkeit der Ergebnisse dabei beeinträchtigt wird.

Schriften

- GOTTSCHALK, G. (1962): Statistische Methoden in der analytischen Chemie. — Die chemische Analyse, **49**, 200 S., 9 Abb., 41 Tab., Stuttgart.
- SCHWARZENBACH, G. & FLASCHKA, H. (1955): Die komplexometrische Titration. — Die chemische Analyse, **45**, 339 S., 42 Abb., 12 Tab., Stuttgart.
- THIELICKE, G. (1969): Titrimetrische Bestimmung des Aluminiums in Silicatgesteinen mit potentiometrischer Indikation. — Z. anal. Chemie, **246**, S. 118–122, Berlin.
- WEIBEL, M. (1961): Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse. — Mineral. petrogr. Mitt., **41**, S. 285–294, Zürich.

Anschrift des Verfassers: Dipl.-Ing. JULIUS BOR, Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz, D-6500 Mainz, Flachsmarktstraße 9

Manuskript eingegangen am 21. 5. 1973