

369. E. Zintl und H. Wattenberg: Potentiometrische Titration des Kupfers.

[Aus d. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1922.)

Die potentiometrische Titration¹⁾ des Kupfers wurde schon wiederholt versucht: Dutoit und v. Weisse²⁾ konnten bei der Titration von Kupfersalzen mit Natronlauge unter Verwendung einer polarisierten Platin-Indicator-Elektrode keine brauchbaren Resultate erhalten. Sie geben aber an, daß sich die Bestimmung mit Thiosulfat und unter gewissen Bedingungen mit Kaliumsulfid durchführen lasse. Pinkhof³⁾, der letztere Methode unter Verwendung einer Indicator-Elektrode aus Quecksilber prüft, findet mit den Versuchsbedingungen stark schwankende Werte; insbesondere kann dabei die Adsorption der Sulfid-Ionen durch den Niederschlag Fehler bis zu 10% verursachen. Die Fällung des Kupfers mit Ferrocyanid läßt sich nach Dutoit⁴⁾ ebenfalls nicht zur Titration verwerten, da die entstehenden Niederschläge keine definierte Zusammensetzung aufweisen. W. D. Treadwell⁵⁾ gibt an, daß sich die Fällung als Cuprorhodanid anscheinend zur Titration des Kupfers eigne, doch soll nach Dutoit und v. Weisse die Titrationskurve Unregelmäßigkeiten aufweisen. Als einzige brauchbare Methode kam bisher nur diejenige von Österheld und Honegger⁶⁾ in Betracht; die Autoren benutzten die bekannte jodometrische Methode von de Haen-Low bei der Lagermetall-Analyse, stellten jedoch den Endpunkt wegen der intensiv roten Farbe der Titrierflüssigkeit elektrometrisch fest. Der Thiosulfat-Verbrauch zeigte sich etwas abhängig von der Schwefelsäure-Konzentration, weshalb bei größeren Kupfermengen eine Korrektur notwendig wurde.

Nachfolgend wird eine Methode beschrieben, deren Resultate scharf und in weitem Maße von den Versuchsbedingungen unab-

¹⁾ Zur näheren Information über diese Titrationsmethode sei auf Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Dresden u. Leipzig 1921, verwiesen.

²⁾ Journ. Chim. Phys. 9, 578 [1911].

³⁾ Over de toepassing der elektrometrische titraties. Dissertat., Amsterdam 1919.

⁴⁾ loc. cit.; vergl. auch Hedrich, Studien zur elektrometrischen Titration von Zink usw. Dissertat., Dresden 1919, und Erich Müller, Z. Ang. 32, 351 [1919].

⁵⁾ Helv. chim. act. 2, 694 [1919].

⁶⁾ Helv. chim. act. 2, 408 [1919].

hängig sind. Sie beruht auf der Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprosalz in salzsaurer Lösung mit Hilfe von Titantrichlorid und nachfolgender Rückoxydation mit titrierter Kaliumbromat- oder -bichromat-Lösung in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre.

Apparatur. Die Titration erfolgt in einem Becherglas, das auf einer elektrischen Heizplatte steht und von einem vierfach durchbohrten Uhrglas bedeckt ist. Durch die zentrale Bohrung des letzteren geht das als Rührerführung dienende Glasrohr F, Fig. 1, welches in einer Stativklammer befestigt ist. Der Rührer wird durch einen kurzen, nicht zu elastischen Gummischlauch mit der Antriebswelle A gekuppelt, wodurch ein fast reibungsloser Gang erzielt wird und der Rührer zwecks Reinigung leicht herausgenommen werden kann. Die drei exzentrischen Bohrungen dienen zum Einführen der Bürettenspitze, des Hebers der Normalelektrode und eines T-Stücks, das als Einleitungsrohr für Kohlendioxyd und gleichzeitig als Träger der Indicator-Elektrode dient.

Letztere besteht in einem stärkeren, glatten Platindraht, den man außer Gebrauch in 20-proz. Salzsäure aufbewahrt, vor jeder Titration mit Wasser abspült und in der Flamme ausglüht.

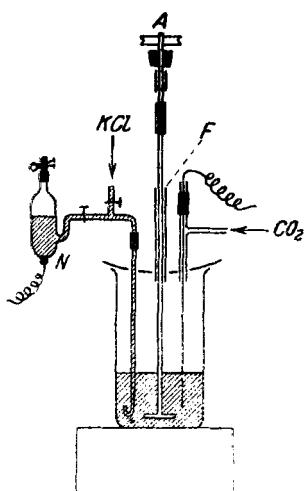


Fig. 1.

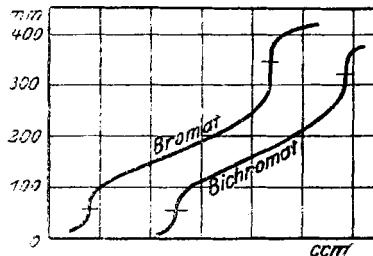


Fig. 2.

Als Normalelektrode benützten wir eine mit gesättigter Chlorkalium-Lösung und festem Chlorkalium beschickte Kalomelzelle N. Ihr in die Titrierflüssigkeit eintauchendes Heberende ist capillar ausgezogen und nach oben umgebogen, wodurch ein Ausfließen der schweren Chlorkalium-Lösung verhindert und die Diffusion auf ein nicht merkbares Maß herabgedrückt wird. Ein seitlich angesetzter Hahn, der durch einen Schlauch mit einer Vorratsflasche für Chlorkalium-Lösung in Verbindung steht, ermöglicht ein bequemes Ausspülen der Hebercapillare. Die beiden Hähne der Kalomelzelle werden gut mit reiner Vaseline geschmiert, um das lästige Auskristallisieren des Chlorkaliums durch die Schlitze hintanzu-

halten. Der im Heber selbst befindliche Hahn wird während der Titration geöffnet.

Die E. M. K. der Titrationskette (Platindraht, Kalomel-Elektrode) wurde durch Kompensation mit der üblichen einfachen Apparatur unter Verwendung eines Capillar-Elektrometers als Nullinstrument gemessen.

Eine mit einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzte Kupfersulfat-Lösung wird durch Titantrichlorid in geringem Überschuß quantitativ zu Cuprosalz reduziert, und es resultiert eine farblose Lösung, falls genügend Salzsäure zugegen ist, um ein Ausfallen von Kupferchlorür zu verhindern. Läßt man nun Bromat- oder Bichromat-Lösung zulaufen, so wird zuerst das überschüssige dreiwertige Titan zu vierwertigem oxydiert, worauf dann die Oxydation des Cupro-Ions zu Cupri-Ion einsetzt. Der Endpunkt der Titan- und derjenige der Kupfer-Oxydation sind durch Potentialsprünge markiert, wie die in Fig. 2 gegebenen Titrationskurven zeigen. Statt des Potentials der Kette ist die ihm proportionale Brückenablesung in ihrer Abhängigkeit von der zugesetzten Maßlösung aufgetragen (1 mm = ca. 2 Millivolt). Die zwischen beiden Wendepunkten verbrauchte Maßlösung entspricht dem vorhandenen Kupfer.

Praktisch nimmt man nicht die ganze Titrationskurve auf; man läßt die Titer-Lösung langsam zulaufen und verfolgt den Fortgang der Titration auf der Brücke, bis man in die Nähe des betr. Potentialsprunges kommt, dessen ungefähre Lage aus Vorausversuchen bekannt ist. Von da ab wird tropfenweise zugesetzt und nach jedem Tropfen die Ablesung an Bürette und Brücke vorgenommen, bis der Wendepunkt überschritten ist. Man kommt leicht mit 6 Messungen für jeden Sprung aus, die nur ganz wenig Zeit erfordern. Die maximale Potentialänderung pro $1/100$ ccm gibt den Endpunkt an. Im ganzen dauert eine Bestimmung etwa 8 Min.

Die Titration erfolgt in der Wärme bei etwa 80°, wo sich die Potentiale praktisch momentan einstellen; in der Kälte reagiert insbesondere Titantrichlorid mit Bromat etwas langsam.

Wie Fig. 2 zeigt, ist der Sprung am Ende der Kupferoxydation beim Bromat besser ausgeprägt als beim Bichromat; der untere Wendepunkt ist in beiden Fällen derselbe, entsprechend dem Umstand, daß hier die gleichen potentialbestimmenden Vorgänge einander ablösen.

Die Konzentration der Salzsäure ist ohne Einfluß auf das Resultat, nur verschiebt sich der untere Sprung mit steigender Salzsäuremenge in unbedeutender Weise nach oben, und beide Wendepunkte verflachen sich etwas. Man titriert am besten in einer Lösung, die 4—8% freie HCl enthält.

Größere Mengen von Ammoniumsalzen stören nicht, dagegen wird vorhandenes Eisen mittitriert. Was den Einfluß der Salpetersäure betrifft, so ergaben mehrere Vorversuche, daß geringe Mengen (1.5 ccm 2-*n*. Salpetersäure) durch überschüssiges Titantrichlorid reduziert werden und dann das Resultat nicht merkbar ändern. Eine heiße, mit wenig Salpetersäure versetzte, salzsaure Kupfersulfat-Lösung wird durch die Titanlösung zunächst entfärbt, dann tritt unter Gasentwicklung und leichter Braunfärbung Reduktion der Salpetersäure ein. Ein Überschuß des Reduktionsmittels erzeugt zunächst noch nicht das zu erwartende Potential; dieses wird erst nach kurzem Kochen unter Verschwinden der Braunfärbung erreicht.

Die Verwendung von Zinnchlorür an Stelle von Titantrichlorid empfiehlt sich nicht, da in diesem Fall das Potential auch in der Hitze nur langsam konstant wird, so lang noch überschüssiges Stannosalz vorhanden ist.

Reagenzien: Da käufliches, reines Kupfersulfat meist eisenhaltig ist, wurde zur Herstellung einer Lösung von bekanntem Gehalt das Kupfer heraus elektrolysiert, in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure mit Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Verdünnen wurde ihr Titer elektroanalytisch festgestellt.

Reines Kaliumbromat und -bichromat erhielten wir durch viermaliges Umkristallisieren der käuflichen Präparate unter Anwendung einer Trichter-Zentrifuge und Trocknen bei 130°.

Zur Reduktion diente eine etwa 0.2-*n*. Titantrichlorid-Lösung, hergestellt aus der bei Kahlaum käuflichen, ca. 15-proz. Lösung durch Verdünnen unter Zusatz von Salzsäure und Filtern. Da sie sich als eisenhaltig erwies, wurde am Titrationsresultat eine dem angewandten Volumen Reduktionslösung entsprechende Korrektur (0.01 ccm 0.1-*n*. Titerlösung pro ccm Titanlösung) angebracht, die sich durch einen Blindversuch ergab.

Resultate. Die Luft-Empfindlichkeit der Cuprosalze ließ von vornherein erwarten, daß die Resultate zu niedrig ausfallen würden, wenn man den aus der eingewogenen Bromat- bzw. Bichromatmenge sich ergebenden Titer der Standardlösung zugrundelegt, weil der gelöste Luft-Sauerstoff deren Oxydationswert vergrößert. Die Versuche zeigen dann auch Abweichungen von durchschnittlich 0.25% in diesem Sinne; man sieht aber gleichzeitig, daß der Verbrauch an Maßlösung innerhalb der Versuchsfehler genau proportional der vorhandenen Kupfermenge und vom Volumen der zu titrierenden Lösung unabhängig ist. Letzteres führt daher, daß durch den Überschuß an Reduktionslösung der in letzterer gelöste Sauerstoff aufgebraucht wurde. Titriert man dagegen die Kupferlösung direkt mit eingestellter Titantrichlorid-Lösung, so ist auch bei stets gleichem Volumen der Kupferlösung

keine strenge Proportionalität zu erwarten, wenn man diese nicht durch Auskochen von Luft befreit¹⁾. Dieser Umstand im Verein mit der mangelnden Titerbeständigkeit der Titanlösung läßt den gewählten Weg vorteilhafter erscheinen.

Die folgende Tabelle gibt einige Analysen wieder.

10 ccm Kupferlösung = 0.06410 g Cu.

Normalität des Bromats = 0.09988 } ber. aus den eingewogenen Mengen.
, » Bichromats = 0.09998 }

Cu ccm	Bromat ccm:				Bichromat ccm:			
	ber. (1)	gef.	ber. (2)	V	ber. (1)	gef.	ber. (2)	V
40	40.40	40.31	40.30	200	40.36	40.29	40.26	200
40	40.40	40.31	40.30	180	40.36	40.27	40.26	300
40	40.40	40.27	40.30	400	—	—	—	—
20	20.20	20.15	20.15	140	20.18	20.14	20.13	140
20	20.20	20.18	20.15	140	20.18	20.13	20.13	180
20	20.20	20.16	20.15	200	—	—	—	—
10	10.10	10.10	10.08	130	10.09	10.04	10.07	120
10	10.10	10.10	10.08	180	10.09	10.07	10.07	160

Unter ber. 1) sind die zu erwartenden Volumina der Maßlösung angegeben, die sich aus den eingewogenen und zum Liter gelösten Mengen der Titersubstanz berechnen. Die gefundenen Werte sind um durchschnittlich 0.25 % niedriger, zeigen aber innerhalb der Versuchsfehler strenge Proportionalität zu der vorhandenen Kupfermenge, so daß der Wirkungswert der Maßlösungen durch Einstellen auf eine bekannte Kupfermenge ermittelt werden kann. Der Kupfertiter ergibt sich auch mit großer Zuverlässigkeit, wenn die zum Liter gelöste Menge Titersubstanz mit einem Aufschlag von 0.25 % in Rechnung gesetzt wird, auf diese Weise sind die unter ber. (2) gegebenen Werte erhalten, die mit den gefundenen sehr befriedigend übereinstimmen. V ist das Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung.

Hrn. Prof. Dr. Höngschmid und Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Willstätter sprechen wir unsere Dank aus für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

¹⁾ L. Moser, Ch. Z. 36, 1126 [1912].

Berichtigungen:

- Jahrg. 55, S. 2744, 137 mm v. o. lies: 0.1292 g Sbst.: statt 0.1232.
 » » » 2745, 79 mm v. o. lies: 4. Fraktion 82—88° ist, wie folgende Analysen beweisen, reines Pyrrolidin.
 » » » 2813, oberste Zeile lies: Szilasi statt Seilasi.