

KOMPLEXOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KUPFER MIT ÄDTA DURCH RÜCKTITRATIONEN GEGEN ERIOCHROMSCHWARZ

Von

T. KISS*, GY. RÁDY und L. ERDEY

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 3. Mai 1966)

Kupfer bildet bei einem $p_H = 10$ einen stabilen, rotgefärbten Komplex mit Eriochromschwarz T [1]. Durch Zugabe von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (ÄDTA) kann man aus dem Komplex den blauen Farbstoff nicht mehr ausdrängen. Aus diesem Grunde ist die direkte Titration von Kupfer gegen diesen Indikator unmöglich, weil der Indikator blockiert ist [2].

KINNUNEN und WENNERSTRAND [3] deblockierten den Indikator auf folgende, etwas umständliche Weise: Zu der mit Ammoniumacetat-Ammoniak gepufferten Lösung mit einem $p_H = 6$ gibt man einen Überschuß von ÄDTA-Maßlösung, danach Eriochromschwarz T und einen Überschuß von Mangan (II)-Maßlösung und titriert das freie Mangan mit ÄDTA-Maßlösung zurück. Wir versuchten diese Titration auch in einer mit Ammoniak-Ammoniumchlorid gepufferten Lösung bei einem $p_H = 10$, konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielen.

PRIBIL [4] erwähnt in seiner Einführung und Übersicht der Chelatometrie, daß man die Blockierung des Eriochromschwarz bei der Bestimmung von Kupfer durch Rücktitrationen mit Magnesiumsalzlösungen bei einem $p_H = 10$ beheben kann, doch gibt er keine Verfahrensvorschriften und Ergebnisse an.

SCHWARZENBACH [5a, c] gibt an, daß man Kupfer bei $p_H = 10$ durch Rücktitration bestimmen kann, weil die Reaktion des Kupfer-ÄDTA Komplexes mit dem Indikator so langsam vor sich geht, daß man Zeit findet, den ÄDTA-Überschuß mit einer Maßlösung von Zink oder Magnesium zurückzumessen. Dieses Prinzip wurde bei einer Vortitration angewendet, mit der der annähernde Schwermetall- und Erdalkaligehalt ermittelt wurde [5b]. Dieses Verfahren versuchten wir bei der Bestimmung von Kupfer anzuwenden, doch konnten wir keine befriedigende Ergebnisse erzielen (Tabelle I). Obzwar die Rücktitration rasch ausgeführt wurde [5c], war der Indikator schon vor dem Endpunkt blockiert, so daß die Ergebnisse besonders bei Bestimmung hoher Kupferkonzentrationen zu hoch waren. Der Indikator wurde auch dann

* Institut für Chemie der Universität in Novi Sad, Novi Sad, Jugoslawien.

Tabelle I

Bestimmung von Kupfer durch Rücktitrationen mit Magnesiummaßlösung gegen Eriochromschwarz T als Indikator in äthanolfreien Lösungen

mg Kupfer		Relativer Fehler in %
gegeben	gefunden	
3,34	3,42	+ 2,40
3,34	3,44	+ 2,99
13,35	13,70	+ 2,62
13,35	13,77	+ 3,15
20,11	22,32	+ 11
33,38	41,38	+ 24
66,67	100,0	+ 50

blockiert, wenn wir ihn erst kurz vor dem Endpunkt hinzusetzten und danach die Titration rasch beendeten [5c].

Bei Rücktitrationen von Kobalt [6], Eisen(III) [7], Nickel [8] und Aluminium [9, 10], bei denen ähnliche Schwierigkeiten auftreten, ließ sich Eriochromschwarz T durch Titrationen, die in Mischungen von Wasser und organischen Flüssigkeiten ausgeführt wurden, deblockieren. Die organischen Lösungsmittel hatten eine ähnliche Wirkung auch bei den mit Zinkmaßlösungen vorgenommenen Rücktitrationen von Kupfer [11]. Da wir verschiedene Rücktitrationen von Kupfer in cyanidhaltigen Lösungen ausführen wollten, konnten wir den ÄDTA-Überschuß mit Zink nicht zurückmessen. Deswegen trachteten wir, bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen, Kupfer durch Rücktitration mit Magnesium- oder Mangan(II)-sulphatmaßlösungen bei einem $\text{pH} = 10$ zu bestimmen und das Eriochromschwarz T durch Zugabe von Äthanol, Methanol, 2-Propanol, Aceton oder Formamid zu deblockieren.

Experimenteller Teil

Reagenzien

Die 0,1000 M ÄDTA-Maßlösung wurde durch Auflösen von 37,225 g gereinigte [12, 13] Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat (Titriplex III) und Verdünnen auf 1000 ml bereitet.

Die 0,1000 M Maßlösungen von Kupfer, Magnesium und Mangan wurden durch Auflösen von 0,1000 Mol Metall (99,99%) in Salpeter- bzw. Salzsäure und durch Auffüllen auf 1000 ml hergestellt.

Die 0,0500 M und die 0,0100 M Maßlösungen wurden durch Verdünnen der 0,1000 M, bzw. 0,0500 M Maßlösungen gewonnen.

Die Titer der Magnesium- und Manganmaßlösungen wurden nach der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Methode kontrolliert [14].

Die Pufferlösung von $\text{pH} = 10$ erhielten wir durch Auflösen von 13,5 g Ammoniumchlorid p.a. in wenig Wasser, durch Zugabe von 88 ml konzentrierten Ammoniaks und durch Verdünnen auf 250 ml.

Alle Lösungen wurden mit Wasser [15] bereitet, das durch Ionenaustauscher gereinigt und in Poliäthylengefäßen aufbewahrt worden war [12, 16, 17].

Die Indikatormischung wurde durch Verreiben von Eriochromschwarz T mit Natriumchlorid p.a. im Verhältnis 1 : 200 zu einem staubfeinen Pulver gewonnen [18].

Sonstige Reagenzien: 0,2% äthanolische Eriochromschwarz-T-Lösung, Ascorbinsäure, 96% Äthanol, Methanol, 2-Propanol, Aceton und Formamid.

Arbeitsverfahren

Die schwach saure Probelösung, die 0,6 bis 63 mg Kupfer enthielt, wurde mit einem gemessenen Überschuß von 0,1000 M, 0,0500 M oder 0,0100 M ÄDTA-Maßlösung und 5 ml Pufferlösung versetzt und auf 50 ml verdünnt. Unter kräftigem Rühren setzten wir 70 ml Äthanol und eine Messerspitze Indikatormischung (oder einige Tropfen frischer Eriochromschwarz-T-Lösung) hinzu und maßen den ÄDTA-Überschuß mit einer Magnesium- oder Manganmaßlösung geeigneter Konzentration bis zum Farbumschlag von blau nach rot zurück. Bevor man mit einer Manganmaßlösung zurücktitriert, muß man zur titrierten Lösung ungefähr 0,1 g Ascorbinsäure oder Hydroxylaminchlorhydrat zusetzen.

Um den Farbumschlag besonders bei Titrationen höherer Kupferkonzentrationen besser sichtbar zu machen, setzt man hinter die Titrierlösung ein Fluoreszenzrohr.

Die Ergebnisse wurden auf die bekannte Weise berechnet. Einige von ihnen sind in der Tabelle II angeführt.

Diskussion

Bei Titration gleicher Kupferkonzentrationen wurden schärfere Farbumschläge erzielt, wenn die Konzentrationen der zugegebenen organischen Lösungsmitteln höher war. Die Zugabe von ungefähr 70% Äthanol usw. ermöglichte sehr langsame Titrationen auch in der Nähe des Endpunktes, reversiblen Farbumschlag (Zurückmessung des Magnesiumüberschusses in übertitrierten Lösungen) und die Erzielung befriedigender Ergebnisse.

Nach unserer Erfahrung wird der Farbumschlag deutlicher sichtbar, wenn man Mischindikatoren, wie Eriochromschwarz T und Methyrot [19—22],

Tabelle II

Bestimmung von Kupfer durch Rücktitration mit Magnesium- oder Manganmaßlösung in Gegenwart von 70% Äthanol

Molarität der ÄDTA- Maßlösung	Rücktitriert mit Maßlösung von:					
	M a g n e s i u m			M a n g a n		
	mg Kupfer		Relativer Fehler in %	mg Kupfer		Relativer Fehler in %
	gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
0,01	0,6357	0,6382	+ 0,39	2,543	2,551	+ 0,31
	3,179	3,164	- 0,47	5,086	5,061	- 0,49
	5,086	5,101	+ 0,29	5,721	5,732	+ 0,19
	6,357	6,325	- 0,47	6,357	6,330	- 0,42
0,05	12,72	12,069	- 0,24	12,72	12,76	+ 0,31
	15,90	15,96	+ 0,38	15,90	15,80	- 0,63
	25,43	25,40	- 0,12	25,43	25,48	+ 0,19
	28,61	28,75	+ 0,50	28,61	28,50	- 0,38
0,1	31,79	31,82	+ 0,09	31,79	31,98	+ 0,57
	50,86	50,76	- 0,20	50,86	50,66	- 0,39
	57,21	57,38	+ 0,30	57,21	57,11	- 0,17
	63,57	63,36	- 0,33	63,57	63,91	+ 0,53

Methylorange [23], Dimethylgelb [23, 24], Methylgelb [24] oder Trepeolin OO [24, 25] verwendet.

Zusammenfassung

Im Artikel werden zwei neue Kupferbestimmungsmethoden vorgeschlagen, bei denen Kupfer durch Rücktitration des Überschusses der zugesetzten ÄDTA-Maßlösung bestimmt wird. Die Rücktitration wird mit Magnesium- oder Mangansalzmaßlösung in Gegenwart von Eriochromschwarz T oder seinem Mischindikator in ammoniakalkalischer Pufferlösung bei einem pH-Wert 10 ausgeführt. Bei diesen Bestimmungen wird der Indikator durch Titrationen, die in Mischungen von Wasser und ungefähr 70% organischer Lösungsmitteln vorgenommen werden, deblockiert. Das zum Deblockieren gebrauchte Äthanol, Methanol, 2-Propanol, Aceton oder Formamid ermöglichte sehr langsame Titrationen in der Nähe des Endpunktes, Erzielung eines scharfen und reversiblen Farbumschlages und Gewinnung befriedigender Ergebnisse. Unter solchen Umständen konnten wir 0,6 bis 63 mg Kupfer in 120 ml der titrierten Lösung bestimmen.

Literatur

1. KANENIWA, N.: J. Pharm. Soc. Japan, **76**, 136 (1956).
2. FLASCHKA, H. A.: EDTA Titrations, Pergamon Press, New York, 1959, Seite 39.
3. KINNUNEN, J. — WENNERSTRAND, B.: Chemist-Analyst, **44**, 33 (1955).
4. PŘIBIL, R.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **18**, 783 (1953).
5. SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960, a) S. 33; b) S. 79; c) S. 78.
6. LUCCHESI, C. A. — HIRN, C. F.: Anal. Chem. **30**, 1877 (1958).
7. LUCCHESI, C. A. — HIRN, C. F.: Anal. Chem. **32**, 1191 (1960).
8. CANIĆ, V. D. — KISS, T. A.: Chemist-Analyst, **52**, 111 (1963).
9. CANIĆ, V. D. — KISS, T. A.: Hemijska Industrija, **18**, 5 (1964).
10. CANIĆ, V. D. — KISS, T. A.: Glasnik hem. društva Beograd, **28**, 143 (1963).
11. KISS, T. A. — CANIĆ, V. D.: Glasnik hem. društva Beograd, **27**, 5 (1962).
12. BLAEDEL, W. J. — KNIGHT, H. T.: Anal. Chem. **26**, 741 (1954).
13. HALL, J. L. — GIBSON, J. A. — WILKINSON, P. R. — PHILLIPS, H. O.: Anal. Chem. **26**, 1484 (1954).
14. CANIĆ, V. D. — KISS, T. A.: Glasnik hem. društva Beograd, **27**, 103 (1962).
15. FLASCHKA, H.: Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **39**, 38 (1952).
16. BETZ, J. D. — NOLL, C. A.: J. Am. Water Assoc. **42**, 749 (1950).
17. GOETZ, C. A. — LOOMIS, T. C. — DIEHL, H.: Anal. Chem. **22**, 750 (1950).
18. FLASCHKA, H. — SCHÖNIGER, W.: Z. nal. Chem. **138**, 321 (1951).
19. HOL, P. J. — LEFERINK, G. J.: Chem. Weeklab. **49**, 733 (1953).
20. HOL, P. J. — LEFERINK, G. J.: Chem. Weeklab. **50**, 21 (1954).
21. REHHEL, B.: Scand. J. Chim. Lab. Invest. **6**, 335 (1954).
22. KIMBEL, K. H.: Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 273 (1953).
23. GERLACH, K.: Angew. Chem. **67**, 178, 307 (1955).
24. BRUNISHOLZ, G. — GENTON, M. — PLATTNER, E.: Helv. Chim. Acta **36**, 782 (1953).
25. BALLCZO, H. — DOPPLER, G.: Z. anal. Chem. **152**, 321 (1956).

Tibor KISS

György RÁDY

Prof. László ERDEY

} Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn