

Die potentiometrische Bestimmung des Kupfers als Ferrocyan Kupfer.

Von

Erich Müller und S. Takegami.

[Eingegangen am 12. Januar 1928.]

Die günstigen Ergebnisse, welche Knauth¹⁾ und später Hedrich²⁾ bei der potentiometrischen Bestimmung des Zinkes mit Ferrocyan Kalium erhalten hatten, veranlassten letzteren, die Titration des Kupfers auf gleichem Wege zu versuchen. Es stellte sich dabei heraus, dass zwar die Potential-Titrationskurve einen starken Abfall aufwies, dass dieser aber nur allmählich verlief und kein ausgeprägtes Maximum des Richtungskoeffizienten zeigte, der einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis von Cu/Feoc entsprach.

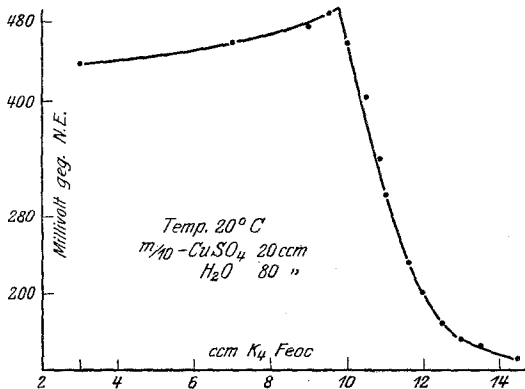
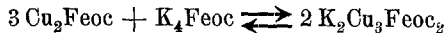


Abb. 21.

Eine von uns mit $\frac{m}{10}$ -Ferrocyan Kaliumlösung auf 20 ccm $\frac{m}{10}$ -CuSO₄-Lösung erhaltene Kurve findet sich in Abb. 21. Ihr fast kontinuierlicher Abfall zwischen 10 und 13 ccm deutet darauf hin, dass es sich in diesem Gebiete um ein Gleichgewicht



handelt, bei dem die beiden Kupferferrocyanide eine feste Lösung bilden.

Die wichtige Feststellung von W. D. Treadwell³⁾, dass der Eintritt eines Alkalimetalls in ein ausfallendes Ferrocyanid um so schwerer

¹⁾ Knauth, Dissertation Dresden 1915.

²⁾ Hedrich, Dissertation Dresden 1919; s. Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 4. Aufl., S. 140 ff. (1926).

³⁾ W. D. Treadwell und D. Chervet, Helv. Chimica Acta 5, 633 (1922); 6, 550 (1923).

erfolgt, je kleiner sein Atomgewicht ist, veranlasste uns, die potentiometrische Titration des Kupfers mit dem Ferrocyanid des Lithiums zu untersuchen. Letzteres wurde von der Firma Merck in Darmstadt bezogen und erwies sich als frei von Kalium. In seine etwa $m/10$ -Lösung wurde etwas Chlor eingeleitet, um ihr für bessere Potentialeinstellung einen kleinen Gehalt an Ferricyanid zu erteilen, da ja das Potential

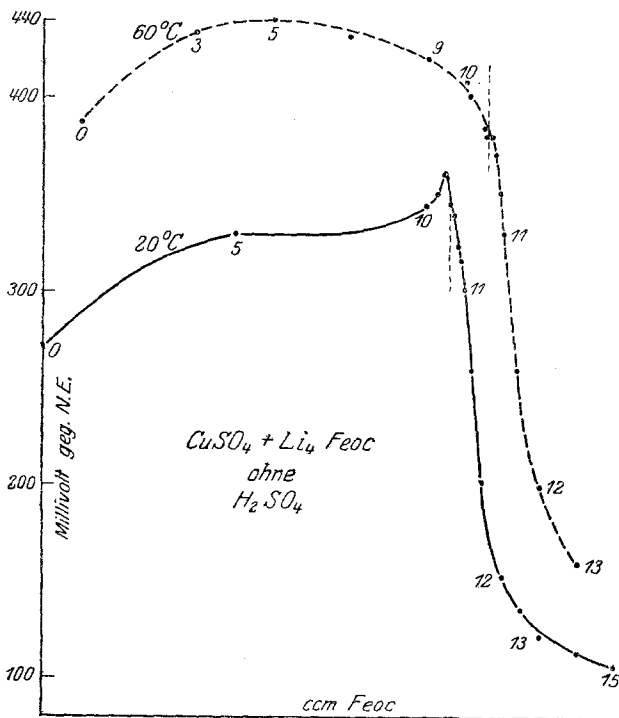


Abb. 22.

der Platin-Indikatorelektrode durch das Verhältnis Feic/Feoc bestimmt wird.

Ihr genauer Gehalt an Feoc wurde dann gegen $n/10$ -Permanganatlösung bestimmt¹⁾, die ihrerseits gegen Natriumoxalat nach Sørensen eingestellt war. Der Gehalt der $m/10$ - CuSO_4 -Lösung wurde elektrolytisch

¹⁾ G. L. Kelley und R. T. Bohn, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1776 (1919). J. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 343 (1922). Erich Müller und H. Lauterbach, diese Ztschrift. **61**, 398 (1922); s. a. Erich Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 4. Aufl., S. 156 (1926).

bestimmt. Es ergab sich: CuSO_4 -Lösung = 0,09887 molar, Li_4Feoc -Lösung = 0,09263 molar.

Die mit Li_4Feoc erhaltenen Kurven zeigen nun zwar einen etwas steileren Abfall, der indessen auch kein ausgeprägtes Maximum des Richtungskoeffizienten erkennen lässt.

Als Beispiele sind in den Abb. 22 und 23 einige Kurven gegeben. Die Kurven beziehen sich in Abb. 22 auf neutrale Lösungen (20 *ccm* $\text{m}/_{10}$ - CuSO_4 -Lösung + 80 *ccm* H_2O), in Abb. 23 auf saure (20 *ccm* $\text{m}/_{10}$ - CuSO_4 -Lösung + 10 *ccm* *m*- H_2SO_4 + 80 *ccm* H_2O). Die ausgezogenen Kurven gelten für 20°, die gestrichelten für 60° C.

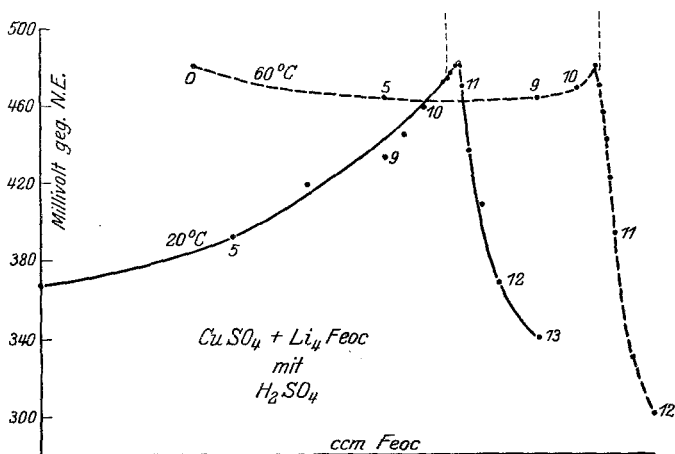


Abb. 23.

Die punktierte Vertikale zeigt die Anzahl *ccm* Ferrocyandlösung an, die zur Bildung des Niederschlages der Zusammensetzung Cu_2Feoc nötig sind (10,67 für 20 *ccm* CuSO_4).

Die Kurven sind, um ihren Verlauf besser zu sehen, gegeneinander verschoben und deshalb die *ccm* Li_4Feoc an dieselben geschrieben.

Einzelne dieser Kurven zeigen eine nach oben gehende Spitze, die ganz in der Nähe (aber nicht genau) des Äquivalenzpunktes für Cu_2Feoc ausläuft.

Aus dem Gang der Kurven muss man schliessen, dass auch das Lithium in den Niederschlag geht und ähnliche Verhältnisse wie beim Kaliumsalz obwalten, so dass eine quantitative Bestimmung des Kupfers auch mit Lithiumferrocyanid nicht ohne weiteres möglich ist.

Einen äusserst merkwürdigen Verlauf nehmen die Kurven an, wenn bei Gegenwart von Alkohol titriert wird, während Aceton keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

Abb. 24 und 25 bringen zwei diesbezügliche mit Alkoholzusatz erhaltene Versuchsergebnisse für 20° und 60° C. Bei 20° besitzt die Kurve eine Spitze nach unten, die fast genau die Äquivalenzlinie für Cu_2Feoc trifft, während das folgende Maximum später liegt. Bei 60°

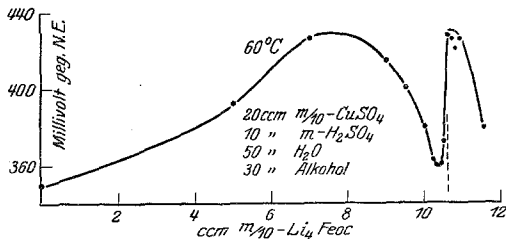


Abb. 24.

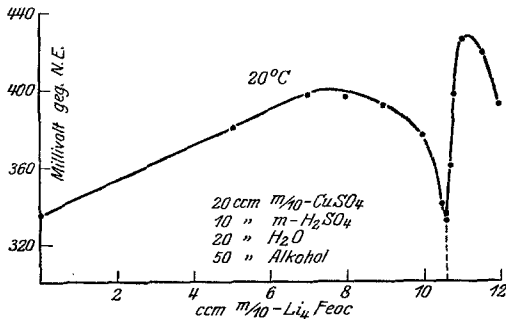


Abb. 25.

dagegen liegt der Tiefpunkt der Kurve vor demselben und das darauffolgende Maximum endet im Äquivalenzpunkt. Für die beiden Kurven sind die zugrunde liegenden Daten des Interesses halber mitgeteilt in den Tabellen I und II.

Die Resultate sind bei höherer Temperatur besser reproduzierbar, und man kann, wenn man die Zusätze 0,1 ccm-weise macht, das Kupfer mit nicht zu grosser Abweichung finden, wenn man die Zahl ccm Li_4Feoc als Ende der Titration ansieht, die zwischen dem positiven und negativen Richtungskoeffizienten $\Delta b/\Delta a$ des zweiten Maximums liegt, d. i. in Tabelle I 10,6 ccm. Die Methode dürfte indessen nicht von grossem praktischen Wert sein.

Tabelle I.

t = 60° C		
ccm Feoc- Lösung a	Millivolt b	$\Delta b / \Delta a$
0,0	350	
5,0	394	
7,0	426	
9,0	415	
9,5	400	
10,0	380	- 130
10,1	367	- 50
10,2	362	- 20
10,3	360	+ 0
10,4	360	+ 120
10,5	372	+ 560
10,6	428	- 10
10,7	427	- 70
10,8	420	
11,0	424	
11,2	402	
11,5	368	

Tabelle II.

t = 20° C		
ccm Feoc- Lösung a	Millivolt b	$\Delta b / \Delta a$
0,0	336	
5,0	380	
7,0	397	
9,0	396	
9,5	391	
10,0	376	- 60
10,1	370	- 90
10,2	361	- 60
10,3	355	- 70
10,4	348	- 80
10,5	340	- 70
10,6	333	+ 270
10,7	360	+ 370
10,8	397	
11,0	426	
11,2	432	
11,5	417	
12,0	392	

Eine Erklärung für den sonderbaren Kurvenverlauf vermochten wir bisher nicht beizubringen. Die Vermutung, dass daran der Gehalt der Ferrocyanidlösung an Ferricyanid schuld sei, liess sich nicht bestätigen.

Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Januar 1928.

Einige Bemerkungen zur Entgegnung des Herrn N. A. Tananaeff.

Von

A. S. Komarowsky, Odessa.

[Eingegangen am 28. Dezember 1927.]

Ich habe zusammen mit W. Owetschkin die von Herrn Tananaeff veröffentlichten Reaktionen auf Kobalt und Blei nachgeprüft. Die Ergebnisse unserer Nachprüfung erschienen in den russischen Chem.-pharm. Nachr. im Jahre 1926 und 1927 und wurden referiert in dieser Zeitschrift ¹⁾,

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 71, 54 (1927).