

AMPEROMETRISCHE, KONDUKTOMETRISCHE UND OSZILLOMETRISCHE BESTIMMUNG DES ALUMINIUMS MIT KUPFERRON MESSLÖSUNG¹

Von

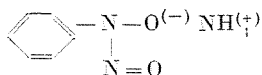
N. LOHONYAI und Zs. SZABÓ-ÁKOS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 23. Januar, 1968)

Vorgelegt von Dr. J. NAGY

Kupferron (Ammoniumsalz des N-Nitrosophenyl-hydroxylamins)



reagiert mit zahlreichen Metallionen unter Niederschlagbildung. Vor allem die mit höherwertigen Kationen gebildeten Verbindungen sind unlöslich, einzelne Ionen können selbst aus stark sauren Lösungen abgeschieden werden. Auf dieser Erscheinung beruht die weitverbreitete analytische Anwendung dieses Reagenzes. In der Literatur ist die gravimetrische Abscheidung zahlreicher Metallionen mit Hilfe von Kupferron beschrieben. (S. z. B. [1–3].)

Das Kupferron verfügt jedoch über mehrere aus analytischer Sicht ungünstige Eigenschaften. So ist es z. B. unvorteilhaft, daß es in wäßriger Lösung bereits bei Raumtemperatur zersetzt wird, besonders in saurem Medium. Deswegen kann das Kupferron-Reagenz, das im allgemeinen in der Form einer wäßrigen Lösung verwendet wird, nur kurze Zeit aufbewahrt werden.

Der durch Abscheidung mit Kupferron gewonnene Niederschlag ist in einzelnen Fällen nicht einheitlich und hat keine stöchiometrische Zusammensetzung. Außer dem Metallkupferronat scheidet sich häufig auch die saure Form des Kupferrons ab, da seine Löslichkeit in saurer Form viel geringer ist als in der Salzform. Zu all diesen Nachteilen kommt noch die relativ geringe Wärmestabilität der Metallkupferronate. Infolge dieser erwähnten Umstände ist es im allgemeinen nicht möglich, den Niederschlag in Form von Kupferronat abzuwägen.

Zumindest ein Teil dieser Nachteile ist vermeidbar, wenn die Abscheidung des zu bestimmenden Metallions in der Form einer Fällungstitration durchgeführt wird. Die Indikation des Endpunktes der Titration kann nach ampero-

¹ Auf Grund des an der Tagung für Angewandte Physikalische Chemie, Budapest, 24. November 1967 gehaltenen Vortrages.

metrischer Methode erfolgen, das Kupferron ist nämlich an einer Quecksilber-elektrode polarographisch reduzierbar [4, 5]. In saurem Medium liefert es eine Sechselektronstufe, in alkalischem dagegen eine Vierelektronstufe. Als amperometrisches Reagenz ist das Kupferron auch auf Grund seiner Oxydierbarkeit an der rotierenden Platinelektrode verwendbar [6]. Mitteilungen über die amperometrische Titration mehrerer Ionen, unter anderen der Eisen-, Kupfer-, Titan- und Zirkoniumionen, stehen zur Verfügung [7–11]. Auch über die konduktometrisch und oszillometrisch angezeigte Titration mehrerer Ionen mit Kupferron Meßlösung wurde berichtet [12–14].

Im Laufe unserer Arbeit versuchten wir für die Titration des Aluminiums eine Methode auszuarbeiten, die auch in Anwesenheit von Kalzium und Magnesium verwendbar ist. Die amperometrische Titration auf Grund der polarographischen Stufe des Aluminiums [15] ist ziemlich umständlich und praktisch nicht durchführbar. Die amperometrische Titration des Aluminiums mit Fluoridionen wurde unter Verwendung von Eisen (III)-Indikator [16] sowie o-Oxy-chinolin [17] durchgeführt. Diese Bestimmungen sind jedoch in Anwesenheit von Magnesium und Kalzium gestört. Wir wählten das Kupferron als amperometrisches Reagenz, da mit diesem Kalzium und Magnesium in schwach saurem Medium keinen Niederschlag geben, Aluminium dagegen abgeschieden wird.

Die amperometrische Titration des Aluminiums erfolgte in einem Acetatpuffer von pH 4,6, in dem die Konzentration sowohl der Essigsäure wie des Natriumacetats 0,1 m war. (In einzelnen Fällen wurde für die Herstellung der Pufferlösung eine Kaliumacetat-Lösung verwendet.) Es ist jedoch zu bemerken, daß auch die bei Acetat : Essigsäure Verhältnis von 1 : 10 und 10 : 1 durchgeführten Titrations dasselbe Ergebnis lieferten. Die Acetatlösung enthielt so viel Aluminium, daß für dessen Fällung 0,5 bis 5 ml 0,1 m Kupferronlösung verbraucht wurden. (Die Aluminiumionenkonzentration schwankte zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/20 ml.) Das verwendete Kupferron war ein Erzeugnis der Reanal-Werke, Qualität p. a., das in sauerstofffreiem destilliertem Wasser aufgelöst wurde. Die gewonnene Lösung war nahezu vollkommen farblos. Im Eisschrank aufbewahrt blieb sie 1 bis 2 Wochen lang stabil, ihre Farbe veränderte sich kaum. Bei Raumtemperatur dagegen zersetzte sich die Lösung sichtbar bereits nach 1 bis 2 Tagen. Der Titer des Kupferron-Reagenzes wurde durch Titration einer Kupferlösung von bekannter Konzentration ermittelt.

Die Titration erfolgte mit einem Polarographen Typ OH-102, in Dreielektrodenschaltung. Das Potential der Quecksilbertropfelektrode wurde gegen die 1 n Kalomelektrode auf $-1,40$ V Potential eingestellt. Bei diesem Potential ist der Diffusionsstrom des Kupferrons konstant.

Vor der Titration wurde der aufgelöste Sauerstoff aus der Lösung durch Einleiten von Stickstoffgas ausgetrieben; dies ist nicht nur notwendig um den

Reduktionsstrom des Sauerstoffes zu vermeiden, sondern auch damit der gelöste Sauerstoff nicht mit dem Kupferron reagiert. Nachher wird der Lösung in Portionen von 1 bis 2 Zehntelmilliliter Kupferronlösung zugefügt. Nach der Zugabe jeder Portion wird die Lösung durch Einleitung von Stickstoffgas

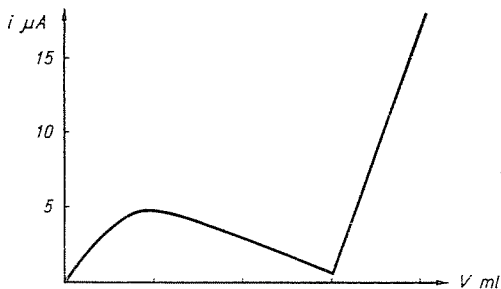


Abb. 1. Die Intensität des durchfließenden Stromes als Funktion des Volumens des zugefügten Reagenzes

vermischt und nach dem Einstellen der Gaseinleitung die Stromstärke gemessen. Leider ist die Abscheidung des Niederschlages ein ziemlich langsamer Vorgang, daher muß man nach der Zugabe des Reagenzes einige Minuten warten, bis die Stromstärke konstant wird.

Wird die Intensität des durchfließenden Stromes als Funktion des Volumens des zugefügten Reagenzes dargestellt, so erhält man eine Kurve von charakteristischer Form (Abb. 1). Die Stromstärke steigt anfangs an, vermindert sich sodann nach dem Erreichen eines Maximums langsam. Nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes erfolgt wegen des Diffusionsstromes des in Überschuß zugefügten Kupferrons ein steiler Anstieg.

Der Verlauf der Titrationskurve entspricht nicht den Erwartungen. Da sich das Aluminium unter den vorliegenden Verhältnissen nicht abscheidet, wäre es zu erwarten, daß die Stromstärke vor dem Äquivalenzpunkt praktisch Null ist und nach dem Äquivalenzpunkt mit der Konzentration des zugefügten Kupferrons linear zunimmt. Die Abweichung der erhaltenen Titrationskurve von der erwarteten Kurve ist eventuell der langsamen Abscheidung des Aluminiumkupferronats zuzuschreiben, es kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, daß sich zuerst vorübergehend ein Aluminiumkupferronat-Komplex im Verhältnis 1 : 1 bildet (Acetat oder Hydroxid des $Al-Cupf^{2+}$ -Ions?), der sich unter der Wirkung weiterer Kupferron-Zugabe in das Endprodukt umwandelt. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß das Maximum der Titrationskurve bei etwa einem Drittel des Äquivalenzpunktes liegt. Bemerkenswert ist, daß auch im Falle anderer Metalle die vorübergehende Bildung ähnlicher Kupferronate angenommen wird [10, 13].

Die Genauigkeit der beschriebenen amperometrischen Bestimmung ist wegen der Unsicherheit der Ermittlung des Äquivalenzpunktes nicht höher als 2 bis 4%. Die Bestimmung ist in Anwesenheit einer zehnfachen Menge von Kalzium oder Magnesium durchführbar.

Wir wollen auf unsere Beobachtung hinweisen, daß die Titration in einer mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure angesäuerten Kaliumchlorid-Grundlösung nicht ausführbar ist. Obwohl sich das Aluminiumkupferronat aus einer Lösung mit einer Säurekonzentration von einigen 10^{-3} Mol abscheidet, nimmt die Stromstärke nach dem Äquivalenzpunkt nicht zu; in nicht gepufferter saurer Lösung ergibt nämlich das Kupferron keine polarographische Stufe [18]. In einer Kaliumchlorid-Grundlösung liefert das Kupferron eine gut definierte Stufe. Wird jedoch der Lösung eine geringe Menge starker Säure zugefügt, so nimmt die Stufenhöhe unter der Wirkung der Säurezugabe ab, verschwindet sodann praktisch vollkommen. In Gegenwart von mehr Säure bildet sich jedoch die Stufe von neuem aus.

Die konduktometrische und die oszillometrische Indikationen des Endpunktes sind für die Titration des Aluminiums mit Kupferron weniger geeignet, darum sollen diese Verfahren nur kurz behandelt werden.

Es wurde angestrebt, daß die untersuchte Lösung außer Aluminiumionen womöglich nur wenig fremde Ionen enthalte. Der zu bestimmenden Aluminiumlösung, deren Konzentration von 10^{-3} m Größenordnung war, wurde so viel Acetatpufferlösung zugefügt, daß die Leitfähigkeit der Lösung etwa verdoppelt wurde.

Der Widerstand der Lösung wurde mit einem Konduktometer der Firma Radelkis Typ OK-102 bei Raumtemperatur gemessen. Die Kupferronlösung wurde der Lösung in Portionen von 1 bis 2 Zehntelmilliliter zugefügt, die sodann durch Einleitung von Stickstoffgas vermischt wurde. Nach 2 bis 3 minutigem Mischen und Einstellen der Gaseinleitung wurde der Widerstand ermittelt. Nach 2 bis 3 Minuten war die Leitfähigkeit der Lösung bereits praktisch konstant.

Die Leitfähigkeit nimmt in Abhängigkeit vom zugefügten Reagenzvolumen monoton zu (Abb. 2). Im Äquivalenzpunkt ist ein schwacher Knick wahrzunehmen, sodann steigt die Leitfähigkeit in etwas schnellerem Tempo an. Der Knickpunkt stimmt mit dem durch amperometrische Titration ermittelten Äquivalenzpunkt überein. Die konduktometrische Indikation des Endpunktes wurde in Anwesenheit von Kalzium und Magnesium nicht untersucht.

Wir versuchten die konduktometrische Titration auch in schwach schwefelsaurem Medium durchzuführen. Wir hofften nämlich, daß sich die Leitfähigkeit der Lösung auf Wirkung des Kupferronüberschusses vermindern wird und daß infolgedessen im Äquivalenzpunkt ein schärferer Knickpunkt auftritt. Die Abscheidung des Niederschlages verläuft aber in schwefelsaurer Lösung sehr langsam; dadurch wird die Veränderung der Leitfähigkeit der

Lösung so verzögert, daß die Titration praktisch nicht durchgeführt werden konnte.

Für die oszillometrische Titration wurde ebenfalls eine schwach saure, nicht gepufferte Lösung verwendet. Der untersuchten Lösung wurden verschiedene Mengen Schwefelsäure zugefügt, die Konzentration der Schwefel-

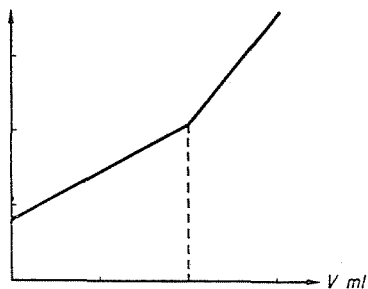


Abb. 2. Die Leitfähigkeit als Funktion des Volumens des zugefügten Reagenzes

F. A. B.

säure schwankte zwischen 0,002 und 0,05 n. Die Titration erfolgte mit Hilfe eines Oszillotitrators Typ OK-302. Die mit Kaliumaluminiumsulfat und mit Kupferron aufgenommenen Empfindlichkeitsdiagramme zeigten, daß unter Anwendung konzentrierterer Lösungen bessere Ergebnisse zu erwarten sind. Es gelang uns jedoch nicht eine gut auswertbare Kurve zu erzielen. Auch die Titration des Aluminiums mit Kupferron in Anwesenheit von Komplexon III war erfolglos. Die Ursache dieses negativen Ergebnisses ist in der langsamen Niederschlagabscheidung zu suchen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reaktion zwischen Aluminium und Kupferron in Acetatpufferlösung amperometrisch indiziert werden kann. Die Titration läßt sich auch in Anwesenheit von Kalzium- und Magnesiumionen durchführen. Die konduktometrische oder oszillometrische Indikation des Endpunktes ist jedoch nur kaum oder überhaupt nicht geeignet.

Zusammenfassung

Verfasser haben die Möglichkeit der Titration des Aluminiumions mit Kupferron untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Titration in Acetatpufferlösung am besten amperometrisch durchführbar ist. Kalzium- und Magnesiumionen stören die Titration nicht.

Literatur

1. PRODINGER, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Vierte Auflage. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart. 1957. p. 60—77.
2. FLAGG, J. F.: Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis. Interscience Publ. New York. 1948. p. 133—141.
3. CHENG, K. L.: Chemist-Analyst **50**, 126 (1961).
4. KOLTHOFF, I. M., LIBERTI, A.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1885 (1948).
5. ELVING, P. J., OLSON, E. C.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2697 (1957).
6. Усаченко, Ю. И., Беклерова, Г. Е.: Зав. Лаб. **21**, 779 (1955).
7. KOLTHOFF, I. M., LIBERTI, A.: Analyst **74**, 635 (1949).
8. Пешкова, В. М., Галлаи, З. А.: Вестник МГУ No **10**, 73 (1954).
9. OLSON, E. C., ELVING, P. J.: Anal. Chem. **26**, 1747 (1954).
10. ELVING, P. J., OLSON, E. C.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 4206 (1956).
11. ELVING, P. J., OLSON, E. C.: Anal. Chem. **27**, 1817 (1955).
12. CORVIN, J. F., MAYER, H. V.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 302 (1946)
13. РОПОВ, А. И., WENDLANDT, W. W.: Anal. Chem. **26**, 883 (1954).
14. RIOLO, C. B., SOLDI, T.: Ann. Chim. **48**, 422 (1958).
15. PROSZT J., GYÖRBIÓ K.: Magyar Kém. Folyóirat **58**, 117 (1952).
16. RINGBOM, A., WILKMAN, B.: Acta Chim. Scand. **3**, 22 (1949).
17. Крюкова, Т. А., Снякова, С. И., Арефьева, Т. В.: Полярнографический анализ. Госхимиздат. Москва. 1959. p. 532.
18. Im Druck.

Dr. Nándor LOHONYAI } Budapest, XI.,
Zsuzsa SZABÓ-ÁKOS } Gellért-tér 4. Ungarn