

CHELATOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KUPFER NACH SEINER SEPARIERUNG DURCH EXTRAKTION

J. ADAM und J. JÍROVEC

Institut für geologische Wissenschaften, Karlsuniversität, Prag 2

Eingegangen am 9. Dezember 1971

Es wurde eine chelatometrische Methode zur Bestimmung von Kupfer nach dessen Separierung durch Extraktion in eine Chloroformlösung von Phenylelessigsäure aus einem schwachsauren (Urotropin-) Medium ausgearbeitet. Eisen und Aluminium, die gleichfalls extrahiert werden, können mit Fluorid maskiert werden, Zink kann aus der organischen Phase mit verdünntem Urotropin ausgewaschen werden. Das Kupfer wird nach der Reextraktion mit Ammoniak mittels chelatometrischer Titration bestimmt.

Die chelatometrische Kupferbestimmung mittels der ursprünglichen Schwarzenbachschen Titration unter Verwendung von Murexid als Indikator ist nicht mit Schwierigkeiten verbunden, die Interferenzen der übrigen, im alkalischen Medium titrierten Elemente sind allerdings erheblich. Durch die von Amin¹ beschriebene Methode zur Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen wird die Frage der Bestimmungsselektivität durch Fällen des Kupfers als Sulfid mittels Thioacetamids gelöst, worauf nach Lösen des Sulfids in Säure das Kupfer chelatometrisch bestimmt wird. Das ganze Verfahren ist aber ziemlich zeitraubend. Von Jančík und Körbl² wird Kupfer mittels Chloroforms aus dem Medium von Urotropin, Bromid und Pyridin extrahiert; im Extrakt wird dann das Kupfer chelatometrisch bestimmt. Pyridin und Chloroform müssen vor der Titration durch Verdampfen entfernt werden, wodurch sich das ganze Verfahren ziemlich unangenehm gestaltet. Die Methode eignet sich für die Bestimmung großer Kupfermengen neben relativ geringen Mengen der Begleitelemente.

Vor kurzem wurde von Adam, Přibil und Veselý³ die Verwendungsmöglichkeit der Phenylelessigsäure (HL) als vorteilhaftes Reagens zur Fällung einer Reihe von Ionen beschrieben. Viele dieser Phenylacetate sind in einigen organischen Lösungsmitteln unter Entstehen markant farbiger Lösungen gut löslich. Diese Tatsache wurde von Adam und Přibil⁴ zur photometrischen Kupferbestimmung verwendet. Nach Feststellung, daß sich das als Phenylacetat extrahierte Kupfer unter anderen Reagentien auch mit Ammoniak sehr leicht reextrahieren läßt, ergab sich die Möglichkeit einer hochselektiven Kupferbestimmung mit Hilfe der chelatometrischen Titration. Die Beschreibung der angeführten Methode wird vorgelegt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Lösungen. Es wurden eine 1M Chloroformlösung der Phenylelessigsäure, ein 1M Puffer mit pH 10 ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), eine 5 mg Cu/1 ml enthaltende Lösung, desweiteren Lö-

sungen mit einem Gehalt von 5 mg Fe/1 ml, 5 mg Al/1 ml, 5 mg Ni/1 ml, 5 mg Co/1 ml, 5 mg Mn/1 ml und $5 \cdot 10^{-2}$ M Zinksulfatlösung hergestellt. Sämtliche Lösungen wurden auf übliche Weise durchwegs aus analysereinen Präparaten bereitet.

ERGEBNISSE

Einfluß der Urotropinkonzentration auf die Kupferextraktion

Kupfer wird in Gegenwart von HL im Urotropinmedium beim pH > 4,5 quantitativ in Chloroform extrahiert. Der Extrakt ist grün gefärbt. Eine teilweise Extraktion kann bereits beim pH-Wert von 3,5 beobachtet werden. In Tabelle I sind die durch Titration auf Grund nachfolgenden Verfahrens gefundenen Werte verzeichnet.

TABELLE I

Einfluß der Urotropinmenge auf die Kupferextraktion

V, ml ^a	pH ^b	gefunden Cu, mg	V, ml ^a	pH ^b	gefunden Cu, mg
0	3,22	0,25	5,0	4,98	50,55
0,5	3,91	22,91	10,0	5,26	50,55
1,0	4,07	43,91	20,0	5,63	50,68
2,0	4,53	50,41			

^a 30%iges Urotropin, ^b nach der Extraktion.

100 ml Lösung mit einem Gehalt von 50,68 mg Cu wurden in einen 250 ml-Scheidetrichter gegossen. Zur Lösung wurden 10 ml 1M-HL in Chloroform und 0 bis 20 ml einer 30%igen Urotropinlösung zugegeben. Nach einminütigem intensivem Schütteln des Scheidetrichterinhalt und nach Abtrennen der organischen Phase wurde die Extraktion zweimal stets mit 5 ml 1M-HL wiederholt und die organischen Anteile wurden verbunden, worauf die wäßrige Phase noch zweimal mit 5 ml Chloroform gewaschen wurde. Den in einem anderen Scheidetrichter befindlichen vereinigten Extrakten wurden 80 ml Wasser und 20 ml ammoniakalischer Puffer mit einem pH-Wert 10 zugegeben. Nach einminütigem Schütteln waren die Phasen getrennt. Der wäßrigen Phase wurde verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) bis zur Entfärbung der Lösung und ein Überschuß an $5 \cdot 10^{-2}$ M-ÄDTE zugeben. Mittels Urotropin wurde der pH-Wert auf 4,5 bis 5,5 eingestellt, worauf nach Zugabe von Xylenolorange mit $5 \cdot 10^{-2}$ M-ZnSO₄ rücktitriert wurde.

Einfluß der HL-Konzentration auf die Kupferextraktion

Das minimale Molverhältnis Cu : HL muß zwecks quantitativen Verlaufs der Kupferextraktion nachgewiesenermaßen 1 : 2 betragen. Weitere Erhöhung der HL-Menge bis zum untersuchten Verhältnis 1 : 20 erwies sich, wie aus Tabelle II ersichtlich ist, ohne Einfluß.

Es wurde so vorgegangen, daß 10 ml $5 \cdot 10^{-2} M$ - Cu^{2+} mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und mit einer gewogenen HL-Menge versetzt wurden, worauf der pH-Wert mit Urotropin auf ≈ 5 eingestellt wurde. Dann wurde die das gefällte Kupfer(II)-phenylacetat enthaltende Lösung stets mit 10 ml Chloroform dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden weiter mittels des bereits beschriebenen Verfahrens verarbeitet.

TABELLE II

Einfluß der Phenyllessigsäuremenge auf die Kupferextraktion

HL, mg	Mol- verhältnis HL : Cu	Verbrauch an 0,05M-ÄDTE	HL, mg	Mol- verhältnis HL : Cu	Verbrauch an 0,05M-ÄDTE
68	1 : 1	4,62	680	10 : 1	9,94
136	2 : 1	9,84	1 360	20 : 1	9,96
272	4 : 1	9,96			

Einfluß von Kationen

Eine Übersicht über das Verhalten der einzelnen Kationen bei der Reaktion mit HL ist in der früheren Mitteilung³ angeführt. Ähnlich wie beim Kupfer entstehen feste, in organische Lösungsmittel extrahierbare Phenylacetate in Gegenwart von Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , VO^{2+} , Au^{3+} und Platinmetallen. Der Einfluß von Eisen und Aluminium kann, wie im weiteren angeführt wird, durch Fluoride, der Einfluß von Zink durch seine Reextraktion mit verdünntem Urotropin eliminiert werden. Das Verhalten der übrigen Phenylacetate ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung. Die übrigen geprüften Kationen hatten keinen negativen Einfluß auf die Kupferbestimmung, selbst wenn sie in Mengen bis 500 mg zugegen waren. Es waren dies Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Ge^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{+} , Tl^{3+} , Se^{IV} . Einige weitere Elemente, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Sn^{4+} , schieden sich, ob im Urotropinmedium der Phenyllessigsäure oder bei der Säurezersetzung der Proben, in Form unlöslicher Verbindungen aus, die durch Filtrieren getrennt wurden.

Die Extraktion von Eisen und Aluminium kann durch Zugabe von Ammoniumfluorid verhindert werden, wobei 5 bis 50 ml 10%ige Fluoridlösung ohne Einfluß auf die Kupferbestimmung und -extraktion sind. Unter den angeführten Bedingungen können bis 2,5 mg Kupfer neben 500 mg Eisen oder Aluminium verläßlich bestimmt werden. In Tabelle III sind einige Ergebnisse dieser Kupferbestimmungen angeführt.

Als Störelement erwies sich Zink, das sich im Medium von Urotropin und HL als weißes, in Chloroform lösliches Phenylacetat vorfindet. Die Extrahierbarkeit

des Zinkphenylacetats ist, wie Tabelle III zeigt, von der Urotropinkonzentration in der Lösung ziemlich abhängig.

TABELLE III
Einfluß der Urotropinmenge auf die Extraktion des Zinkphenylacetats

30% Urotropin ml	gegeben Zn mg	gefunden mg Zn	
		in der wäßrigen Phase	im Reextrakt
0	9,75	9,65	—
5	9,75	8,40	1,23
10	9,75	2,95	6,82
20	9,75	—	9,68
0	32,50	32,5	—
5	32,50	29,6	2,93
10	32,50	6,85	26,02
20	32,50	—	32,56

Die Versuche wurden nach folgendem Verfahren durchgeführt: 9,75 mg Zn (ggf. 32,5 mg Zn) wurden im Scheidetrichter mit 10 ml 1M-HL in Chloroform versetzt, worauf nach Zugabe von 0, 5, 10 und 20 ml 30%ige Urotropinlösung das Volumen der wäßrigen Phase mit Wasser genau auf 50 ml ergänzt wurde. Nach einminütigem Schütteln des Scheidetrichterinhalt wurden beide Phasen getrennt und die Extraktion wurde zweimal stets mit 5 ml 1M-HL wiederholt. Dann wurde die wäßrige Phase noch zweimal mit 5 ml Chloroform gewaschen. Nach Einstellen des pH-Wertes der wäßrigen Phase mittels festen Urotropins und nach Zugabe von Xylenorange wurde das Zink mit $5 \cdot 10^{-2}$ M-ÄDTE titriert. Den vereinigten organischen Phasen im Schütteltrichter wurden 100 ml 1%ige Urotropinlösung zugegeben, worauf nach einminütigem Schütteln und Trennen der Phasen die organische Phase noch mit 50 ml Wasser gewaschen wurde. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden unter Verwendung von Xylenorange mit ÄDTE-Lösung titriert.

Aus der angeführten Feststellung, daß Zinkphenylacetat nur aus Lösungen mit größerer Urotropinkonzentration extrahiert werden kann, bot sich die Möglichkeit seiner Reextraktion aus dem Chloroformextrakt mit Wasser oder verdünnter Urotropinlösung. Diese Möglichkeit wurde in der Weise nachgeprüft, daß dem eine veränderliche Zink- und Kupfermenge enthaltenden Extrakt 100 ml 1%ige Urotropinlösung zugegeben wurden. Durch einminütiges Schütteln des Scheidetrichterinhalt wurde praktisch das gesamte Zink aus der organischen Phase gewaschen und das Kupfer wurde nach Reextraktion mit Ammoniak auf bereits beschriebene Weise bestimmt. Die Ergebnisse solcher Bestimmungen sind in Tabelle IV angeführt.

TABELLE IV

Einfluß des Zinks auf die Kupferbestimmung

Gegeben mg Zn	mg Cu		Gegeben mg Zn	mg Cu	
	gegeben	gefunden		gegeben	gefunden
10	25,34	25,34	25	101,36	101,15
10	101,36	100,76	50	25,34	25,41
25	25,34	25,17	50	101,36	100,83

Einfluß von Anionen

Wie festgestellt wurde, haben die laufend verwendeten Anionen, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} und HCO_3^- im untersuchten Konzentrationsbereich von 10 bis 250 mg Cu in 50 ml keinen Einfluß auf die Kupferbestimmung. Substanzen vom Typ der Komplexe und Oxyssäuren wirken sich bereits in unter 10 mg/50 ml liegenden Mengen störend aus.

Praktische Anwendungsmöglichkeiten

Die beschriebene Methode zur chelatometrischen Kupferbestimmung wurde bei der Bestimmung dieses Elements in Legierungen mit hohem Kupfergehalt überprüft.

Arbeitsgang. Ungefähr 0,5 g Probe wurden in 10 ml Scheidewasser gelöst und die Lösung wurde fast bis zur Trockene verdampft. Der Abdampfrückstand wurde in 50 ml Wasser gelöst und die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben filtriert, worauf der Niederschlag am Filter mit 50 ml heißer 2,5%iger Chlorwasserstoffsäure gewaschen wurde. Nach dem Erkalten wurde der Meßkolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Für die einzelnen Bestimmungen wurde stets ein Anteil von 25 ml Vorratslösung genommen.

Dem aliquoten Anteil von 25 ml Probe im 250 ml-Scheidetrichter wurden 10 ml 10%ige Ammoniumfluoridlösung zugegeben und mit Wasser auf ein Volumen von ca. 100 ml ergänzt. Dann wurden 10 ml 1M-HL in Chloroform und nach kurzem Schütteln 10 ml 30%ige Urotropinlösung zugegeben. Nach einminütigem intensivem Durchschütteln und Trennen der Phasen wurde die organische Phase in einen anderen Scheidetrichter gegossen und die Extraktion zweimal mit 5 ml 1M-HL und schließlich zweimal mit 5 ml Chloroform wiederholt, worauf die organischen Anteile vereinigt wurden. Falls die Probe mehr als 1% Zink enthielt, wurden die vereinigten Kupferextrakte mit 100 ml Wasser mit einem Gehalt von 3 ml 3%iger Urotropinlösung gewaschen. Enthielt die Probe weniger als 1% Zink, war das Waschen mit verdünntem Urotropin überflüssig und den vereinigten Extrakten wurden 75 ml Wasser und 25 ml ammoniakalischer Puffer (pH 10) zugegeben. Nach einminütigem Schütteln und Abtrennen der Phase wurde die wäßrige Phase in den Titrierkolben geschüttet, mit Schwefelsäure (1 : 1) gerade bis zur Entfärbung der blauen Lösung angesäuert, worauf nach Zugabe von $5 \cdot 10^{-2}$, ggf. $2 \cdot 10^{-2}$ M-ÄDTE (je nach der vorausgesetzten Kupfermenge) und nach Einstellen des pH-Wertes mit festem Urotropin auf $\approx 5,5$ mit einer Zinksulfatlösung von derselben Konzentration unter Verwendung von Xylenolorange titriert wurde.

Das beschriebene Verfahren wurde durch Kupferbestimmung in mehreren Legierungen von bekannter Zusammensetzung überprüft (Standardsubstanzen NHKG).

Probe 1: Cu 88,30%, Al 8,61%, Zn 0,20%, Fe 2,79%, Mn 0,10%; gefunden Cu 88,20% (Mittelwert von fünf Bestimmungen); Probe 2: Cu 58,4%, Zn 39,20%, Pb 1,02%, Al 0,33%, Mn 0,01%, Sn 0,48%, Fe 0,40; gefunden Cu 58,39% (Mittelwert aus fünf Bestimmungen), Probe 3: Cu 85,05%, Al 9,74%, Fe 3,49%, Mn 1,44%, Zn 0,28%; gefunden: Cu 84,93% (Mittelwert aus fünf Bestimmungen).

LITERATUR

1. Amin A. M.: *Chemist Analyst* 44, 66 (1955).
2. Jančík F., Körbl J.: *Talanta* 1, 55 (1958).
3. Adam J., Přibil R., Veselý V.: *Talanta* 19, 825 (1972).
4. Adam J., Přibil R.: *Talanta*, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.