

43. Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums II

von P. Urech.

(7. II. 39.)

Die Bestimmung des Kupfers.

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Kupfers gibt es über 20 Vorschläge, die für den vorliegenden Fall Berücksichtigung verdienen. Am bekanntesten ist wohl die Verwendung der intensiv blauen Färbungen, die Kupfer(II)-ionlösungen mit Ammoniak geben, und deren Farbstärke von dem jeweiligen Kupfergehalt abhängt. Die Methode ist jedoch zur Bestimmung kleinerer Kupfer(II)-ionmengen nicht geeignet, und man bedient sich für Kupfergehalte über 0,05 % in Aluminium und Legierungen der einfachen und sehr genauen elektrolytischen Methode. Für kleinere Gehalte ist man auf die kolorimetrischen Methoden angewiesen. Gute Erfahrungen wurden bei der Bestimmung kleiner Kupfermengen durch Verwendung der rotbraunen kolloidalen Lösung von Kupfer(II)-ferrocyanid gemacht. Die Methode ist deshalb auch vom Analysenkomitee des „Bureau International des Applications de l'Aluminium“, Paris, als Schiedsmethode aufgenommen worden¹⁾. Die Farbkraft ist etwa 15mal so gross wie derjenige des Ammoniakkomplexes. Für Raffinal, dessen Kupfergehalt in der Grössenordnung von 0,001 % und darunter liegt, hat sich nach unserer Erfahrung die Kupferferrocyanid-Methode als den gesteigerten Ansprüchen nicht genügend erwiesen. Als besser geeignet haben wir daher, insbesondere für extrem kleine Kupfergehalte, die Bestimmung nach *Geilmann* und *Brünner*²⁾ mittelst Benzoinoxim gefunden. Die hohe Empfindlichkeit des Benzoinoximreagenses gestattet bei einer Bestimmung mit 10 g Einwage (bei Gegenwart von ca. 0,001 % Kupfer) mehrere kolorimetrische Bestimmungen auszuführen, während bei der erwähnten Kupferferrocyanid-Methode die ganze Einwage für eine kolorimetrische Bestimmung benützt werden muss. Die Benzoinoxim-Methode hat nun wiederum den Nachteil, dass man in alkoholischer Lösung arbeiten muss, dass die Kupferverbindung gerne ausflockt, und dass sie eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber dem Ammoniakzusatz (es muss in ammoniakalischer Lösung gearbeitet werden) aufweist.

Auf der Suche nach einem geeigneten Kupferionreagens, welches gestattet, das einfache Verfahren der kolorimetrischen Titration anzuwenden, sind wir auf das von *Callan* und *Henderson*³⁾ verwendete

¹⁾ Chemische Analysen-Methoden (Schiedsmethoden) für Aluminium und Aluminiumlegierungen. Bearbeiter der deutschen Ausgabe: Dr. P. Urech. Verlag: Aluminium-Zentrale G. m. b. H., Berlin.

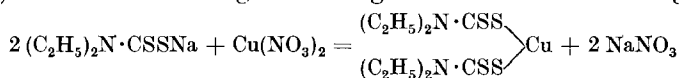
²⁾ Glastechnische Berichte 7, 328 (1929).

³⁾ Analyst 54, 650 (1929); vgl. Z. anal. Ch. 81, 138 (1930).

Natrium-diäthyl-dithiocarbamat gestossen. Das Reagens gibt mit Spuren Kupferion enthaltenden Lösungen eine schön gelbbraune Färbung. Die Reaktion gelingt sowohl in neutraler als auch in saurer oder alkalischer Lösung. Cyanide verhindern die Reaktion infolge Komplexbildung. Das Reagens wird hergestellt durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diäthylamin bei Gegenwart von Alkali. Es ist leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung ist sehr beständig und kann wochenlang unverändert aufbewahrt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so gross, dass weniger als 0,01 mg Kupfer in 100 cm³ Lösung noch eine deutlich gelbbraune Färbung erzeugen, wogegen bei einem Gehalt von 0,1 mg Kupfer in 100 cm³ Lösung bereits eine tiefbraune Färbung entsteht.

Andere Metallionen geben mit dem Reagens ebenfalls Farbreaktionen. So entsteht mit Eisenion ebenfalls eine braune Färbung, mit Bleiion und Zinkion eine weisse Trübung. In unserem Falle sind jedoch diese Schwermetallionen nicht vorhanden, da wir durch ein einfaches Anreicherungsverfahren das Kupferion zunächst als Sulfid mit Natriumsulfid in alkalischer Lösung, oder mit Natriumthiosulfat in saurer Lösung abtrennen. Das abfiltrierte Kupfersulfid wird in einem Porzellantiegelchen vorsichtig verascht und mit Salpetersäure wieder gelöst. Diese Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 25 cm³ gebracht, und von dieser Lösung können nun je nach Kupfergehalt mehr oder weniger kolorimetrische Bestimmungen ausgeführt werden. Die Färbung des Kupfer-diäthyl-dithiocarbamates bleibt mindestens eine Stunde unverändert bestehen. Die Methode stellt eine der empfindlichsten für die Bestimmung des Kupferions dar und wurde auch zur Bestimmung kleinster Mengen Kupfer in Geweben von *W. Hiltner*¹⁾ mit Erfolg verwendet.

Die, der Methode zugrunde liegende Reaktion ist folgende:



Die kolorimetrische Titration von reinen Kupfersalzlösungen von bekanntem Gehalt ergab folgende Werte:

Tabelle I.

Vorgelegt		Gefunden		Fehler in %
cm ³ Lösung	mg Kupfer	cm ³ Typlösung (1 cm ³ = 0,01 mg Cu ^{**})	mg Kupfer	
0,5	0,005	0,46	0,0046	— 8
1,0	0,01	1,0	0,01	—
1,5	0,015	1,35	0,0135	— 10
2,0	0,02	1,95	0,0195	— 2,5
2,5	0,025	2,45	0,0245	— 2
3,0	0,03	2,9	0,029	— 3,3

¹⁾ Z. anal. Ch. **110**, 241 (1937).

Kupferbestimmungen in Raffinal im Vergleich mit der Benzoinoxim-Methode, führten zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle II.

Raffinal Herkunft	Einwage	Gefunden % Kupfer	
		Benzoinoxim-Methode	Kol. Titration m/ Natrium-diäthyl-dithiocarbamat
R III	10 g	0,0057	0,0058
210 E			0,0060
R III	10 g	0,00090	0,00089
13 E			0,00091
R III	10 g	0,00060	0,00059
17 E			0,00062

Die absolutkolorimetrische Messung von Kupfer-diäthyl-dithiocarbamat-Lösungen ergab die in Fig. 1 ersichtliche Eichkurve.

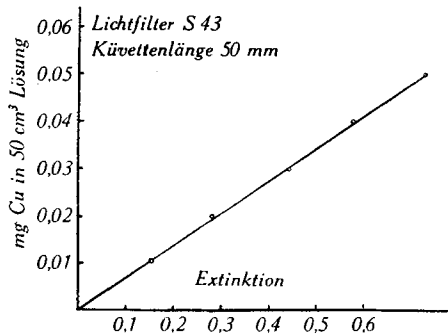


Fig. 1.

Eichkurve zur absolutkolorimetrischen Bestimmung von Kupfer in Aluminium mit Natrium-diäthyl-dithiocarbamat.

Versuche mit Raffinal ergaben nach den verschiedenen Methoden folgende Werte:

Tabelle III.

Raffinal Bezeichnung	Einwage	Anreicherungsverfahren	Gefunden % Kupfer		
			Benzoinoxim-Methode	Natrium-diäthyl-dithiocarbamat	
				Kol. Titration	Absolutkolorimetrisch
A III,	20 g	Natriumthiosulfat	0,00125	0,0013	0,00125
307	20 g	Natriumsulfid	0,0013	0,0012	0,0012
R III,	20 g	Natriumthiosulfat	0,0006	0,0008	0,0009
25 E	20 g	Natriumsulfid	0,0007	0,0008	0,00075

Durch systematisches Variieren der Versuchsbedingungen kam man zu folgender Arbeitsvorschrift für Reinaluminium und Raffinal:

10 g (für Reinaluminium genügen unter Umständen schon 5 g) Drehspäne werden portionenweise in ein Becherglas von 1 Liter Inhalt eingetragen, welches 25 g Natriumhydroxyd, in 150 cm³ Wasser gelöst, enthält. Nach vollständiger Lösung des Metalles versetzt man mit einigen Tropfen 30-proz. Wasserstoffperoxyd und kocht auf. Man kühlt die Lösung ab, giesst vorsichtig unter gutem Umrühren 150 cm³ Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,6) hinein und kocht wieder auf. Man gibt nochmals einige Tropfen 30-proz. Wasserstoffperoxyd hinzu, dann 25 cm³ 10-proz. Natriumthiosulfatlösung, verdünnt auf ca. 700 cm³, gibt etwas Filterschleim zu und kocht während 30 Minuten, bis der Niederschlag sich zusammengeballt hat. Jetzt filtriert man durch ein Weissbandfilter und wäscht mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Filter und Niederschlag werden in einem kleinen Porzellantiegel verascht, vorsichtig geglüht (bei zu starkem Glühen geht das Kupferoxyd in die Glasur des Tiegels und kann nicht mehr herausgebracht werden) und der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht. Man spült in ein Messkölbchen von 25 cm³ Inhalt und füllt bei Raumtemperatur zur Marke auf.

Kolorimetrische Titration.

2 Becher von 150 cm³ Inhalt, von möglichst gleichen Dimensionen und optischen Eigenschaften, werden zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt. Man gibt in jeden Becher 3 cm³ konz. Ammoniaklösung und 10 cm³ Kupferreagens (0,1-proz. wässrige Lösung von Natrium-diäthyl-dithiocarbamat). In den einen Becher misst man einen aliquoten Teil der zu prüfenden Kupfersalzlösung ab, z. B. 5 cm³, worauf die Färbung sofort erscheint. In den anderen Becher lässt man so lange von einer Kupfertypplösung (1 cm³ = 0,01 mg Cu) zutropfen, bis die Farbtintensität in beiden Bechern gleich ist. Aus der verbrauchten Menge Kupfertyp-Lösung berechnet man den Prozentgehalt des eingewogenen Metalls an Kupfer.

Neuhausen am Rheinfl, den 30. Januar 1939.

Forschungslaboratorium der A. I. A. G.

44. Vitamin E und verwandte Verbindungen¹⁾

von P. Karrer.

(7. II. 39.)

Der Nachweis der Existenz eines Antisterilitäts- oder Fruchtbarkeitsvitamins ist in den Jahren 1922/23 von *H. M. Evans* und *Bishop*²⁾ durch biologische Versuche erbracht worden. Dieses Vitamin erhielt die Bezeichnung Vitamin E. Da der biologische Nachweis

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft Basel am 26. Januar 1939.

²⁾ *Science* **56**, 650 (1922); *Am. J. Physiology* **63**, 396 (1922); *J. Am. Med. Ass.* **81**, 889 (1923).