

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan und ähnlichen Legierungen unter besonderer Berücksichtigung potentiometrischer Verfahren

Von Werner Hiltner und Luzia Seidel

(Eingegangen am 3. April 1935)

Die Möglichkeit, Nickel und Zink nebeneinander wie auch in Gegenwart von Mangan potentiometrisch zu bestimmen¹⁾, ließ es zweckmäßig erscheinen, dieses Verfahren bei der quantitativen Analyse von Legierungen anzuwenden, die solche Metalle als wesentliche Bestandteile enthalten. Dies sind Neusilber, Argentan, Nickelin, Packfong usw., die sich aus Kupfer, Nickel und Zink zusammensetzen und als Nebenbestandteile zumeist etwas Eisen und Blei enthalten. Eine ähnliche Zusammensetzung haben Konstantan und einige Legierungen, die als Widerstandsdraht Verwendung finden, jedoch als wesentlichen Bestandteil noch Mangan enthalten, während das Blei vollständig und auch das Zink zumeist fehlt.

Der hierbei einzuschlagende Weg wurde dadurch bestimmt, daß sich Kupfer sowohl als auch Kupfer und geringere Mengen Blei in einfacher, bequemer Weise sehr schnell und mit großer Genauigkeit elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Harnstoff abscheiden lassen. Nach der Elektrolyse salpetersaurer Lösungen von Neusilber, Argentan, Nickelin, Packfong usw. bleibt eine Lösung zurück, die noch Nickel und Zink sowie geringe Mengen Eisen enthält. Nickel und Zink können in dieser Lösung dann nach dem bekannten Verfahren¹⁾ mit KCN- bzw. Na₂S-Lösung potentiometrisch bestimmt

¹⁾ W. Hiltner u. W. Grundmann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 218, 1 (1934).

werden. Die potentiometrische Bestimmung von Zink mit Na_2S -Lösung wird jedoch durch die Gegenwart von Eisen gestört. Wir haben zunächst nicht versucht, das störende Eisen unschädlich zu machen, wie dies vielleicht auch möglich wäre, sondern gingen so vor, daß das Eisen zuvor aus der Lösung nach dem Acetatverfahren abgeschieden wurde. Dies ist insofern kein Nachteil, als die vorhandenen Eisenmengen außerordentlich gering sind und daher bequem nach diesem Verfahren aus der Lösung abgeschieden und filtriert werden können. — Bei der Analyse von Legierungen, die — wie z. B. Konstantan, Widerstandsdraht und dgl. — auch Mangan enthalten, kann das Kupfer ebenfalls durch Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung abgeschieden werden. Dabei geht allerdings eine beträchtliche Menge des Mangans an die Anode und scheidet sich dort als MnO_2 ab. Dies ist jedoch ohne Belang, da die Manganbestimmung in einer besonderen Einwaage neben den anderen Legierungsbestandteilen vorgenommen werden kann. Nach der Elektrolyse wäre dann das Eisen wieder nach dem Acetatverfahren abzuscheiden und im Filtrat das Nickel mit KCN -, das vielleicht ebenfalls vorhandene Zink mit Na_2S -Lösung potentiometrisch zu titrieren. — Die auf diesem Wege nach der am Schluß der Arbeit wiedergegebenen Arbeitsvorschrift erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 auszugsweise wiedergegeben.

Tabelle 1

Saxonia-Metall [Cu, Ni, Zn, (Pb, Fe)]

Einwaage g	% Cu		% Ni		% Zn	
	gef.	enth.	gef.	enth.	gef.	enth.
0,6005	52,02	52,2	33,29	33,4	12,37	12,3
0,6013	52,28	52,2	33,42	33,4	12,25	12,3

Neusilber [Cu, Ni, Zn, (Co, Fe)]

0,6006	60,44	60,4	15,86	15,9	23,46	23,6
0,5977	60,56	60,4	15,9	15,9	23,69	23,6

Konstantan [Cu, Ni, Mn, (Fe)]

0,6032	53,3	53,3	44,95	45,04		
0,6070	53,2	53,3	45,02	45,04		

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Widerstandsdraht [Cu, Ni (Fe, Co)]

Einwaage g	% Cu		% Ni (+ geringe Mengen Co)	
	gef.	enth.	gef.	enth.
0,6003	53,97	54,0	45,91	45,9
0,6053	54,04	54,0	46,01	45,9

Die potentiometrische Bestimmung des Mangans

Es war wünschenswert, auch das Mangan potentiometrisch in einfacher Weise zu titrieren. Liegen nur geringe Mangangenomen vor, wie dies bei der Art der von uns untersuchten Legierungen der Fall ist, so gelingt die potentiometrische Bestimmung mit großer Genauigkeit nach dem Silber-Persulfatverfahren, das in einer abgeänderten Form für die potentiometrische Manganbestimmung im Stahl¹⁾ mit gutem Erfolg angewendet wird. Nach diesem Verfahren wird das Mangan in Gegenwart von Silberionen als Katalysator mit Ammoniumpersulfat in saurer Lösung zum Permanganat oxydiert, der Überschuß an Persulfat durch Verkochen zerstört und das Permanganat schließlich mit Oxalsäure potentiometrisch titriert. Die Anwendung von Oxalsäure hat dabei den Vorteil, daß diese von schwächeren Oxydationsmitteln nicht angegriffen, durch Permanganat jedoch quantitativ oxydiert wird. Die Titration kann daher auch in salpetersaurer Lösung vorgenommen werden. — Wir haben einige Versuche unternommen, dieses Verfahren auch für die potentiometrische Manganbestimmung in Konstantan, Widerstandsdraht und dgl. anzuwenden und sind zu guten Ergebnissen gelangt, wie die in Tab. 2 auszugsweise wiedergegebenen Zahlen es zeigen.

Es ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift: 0,4–0,6 g der Legierung werden in 20 ccm halbkonz. Salpetersäure gelöst und die Stickoxyde durch Verkochen entfernt. Dann verdünnt man die Lösung auf etwa 100 ccm und versetzt sie mit einigen Gramm Harnstoff. Die warme Lösung wird dann bei einer Klemmenspannung von 2,5 Volt elektrolysiert. Das Kupfer

¹⁾ W. Hiltner u. C. Marwan, Ztschr. analyt. Chem. 91, 401 (1932).

Tabelle 2
Einwaage: 1 g

ccm 0,04 n-Oxalsäure	log. Titer	% Mn	
		gef.	enth.
Widerstandsdraht:			
10,25	0,4139	0,495	0,500
10,47	0,4139	0,506	0,500
10,34	0,4139	0,500	0,500
Konstantan:			
36,85	0,4139	1,78	1,77
36,50	0,4139	1,76	1,77
36,9	0,4139	1,78	1,77

wird an der Kathode als Metall, das Blei an der Anode als PbO_2 abgeschieden und ausgewogen. Enthielt die Legierung kein Blei, aber Mangan, so bedeckt sich die Anode mit MnO_2 . Diese Abscheidung wird nicht ausgewertet. Zur Reinigung der Anode vom Braunstein taucht man diese in Schwefelsäure, der man etwas Wasserstoffsperoxyd zugefügt hat.

Nach der Elektrolyse versetzt man die Lösung mit Natronlauge bis zum Auftreten einer schwachen Trübung, die man mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wieder fortnimmt. Dann gibt man 20 ccm 2 n-Natriumacetatlösung hinzu, erwärmt die Lösung, jedoch nicht bis zum Sieden, und läßt sie einige Zeit warm stehen. Dann wird von den abgeschiedenen basischen Ferrisalzen abfiltriert und der geringe Niederschlag mit etwas warmem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in etwas konz. Salzsäure unter Nachwaschen mit etwas verdünnter warmer Salzsäure vom Filter gelöst; im Filtrat wird das Eisen nochmals mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und das Eisen dann nach einem der bekannten Verfahren potentiometrisch bestimmt¹⁾.

Das Filtrat vom Eisenniederschlag wird in einem Meßkolben auf 250 oder 500 ccm aufgefüllt.

In 50 oder 100 ccm davon bestimmt man zunächst das Nickel. Man versetzt die Lösung mit 2 g Weinsäure und

¹⁾ W. Hiltner, Ausführung potentiometrischer Analysen (Julius Springer, Berlin 1935).

macht die dann stark ammoniakalisch (konz. Ammoniak). Dann wird mit 0,1 n-KCN-Lösung unter Verwendung des Elektrodenpaares Silbersulfid/stab. Silberelektrode¹⁾ bis zum Potentialsprung titriert.

In einer zweiten Menge von 150—250 ccm bestimmt man das Zink. Die Lösung, die nicht sauer reagieren darf (abstumpfen mit einem Überschuß an Natriumacetat — ein Überschuß an Natronlauge darf nicht vorhanden sein!) wird mit etwa 3 g neutralem Natriumtartrat, das in wenig Wasser gelöst ist, und soviel 0,1 n-KCN-Lösung versetzt, wie bei der vorhergegangenen Nickelbestimmung zur Komplexbildung des Nickels als $\text{Ni}(\text{CN})_4^{4-}$, als notwendig ermittelt wurde. Hierbei muß ein Überschuß an KCN-Lösung vermieden werden. Einige wenige Tropfen im Überschuß schaden jedoch nicht, wenn auch der Potentialsprung bei der Titration des Zinks dadurch verkleinert wird. In dieser Lösung wird dann das Zink potentiometrisch mit 0,1 n- Na_2S -Lösung titriert. Als Elektrodenpaar dient wieder das Paar Silbersulfid/stab. Silberelektrode¹⁾.

Die Manganbestimmung wird in einer gesonderten Einwaage vorgenommen.

Etwa 1 g der Legierung wird in 30 ccm halbkonz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und von einem eventuell vorhandenen Rückstand abfiltriert. Dann bringt man sie auf ein Volumen von etwa 150 ccm, gibt 10 ccm Silbernitratlösung (5 g auf 1000 ccm), 30 ccm Ammoniumpersulfatlösung (500 g auf 1000 ccm) und 8 bis 10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt sie zum Sieden. Dabei färbt sich die Lösung allmählich rot. Um das überschüssige Persulfat zu zerstören, zugleich aber eine Reduktion des Mangans zu vermeiden, kocht man die Lösung so lange, bis die Sauerstoffentwicklung beendet ist und die Lösung zu stoßen beginnt. Dann titriert man die etwa 70—90° C warme Lösung mit 0,04—0,02 n-Natriumoxalatlösung unter Verwendung von Platin als Indikatorelektrode (als Vergleichselektrode kann die Silberjodidelektrode verwendet werden) bis zum Potentialsprung.

¹⁾ W. Hiltner u. W. Grundmann, Ztschr. physik. Chem. A 168, 294 (1934).

Zusammenfassung

Es wird ein Weg gewiesen, auf dem die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan, Saxoniametall und Legierungen ähnlicher Zusammensetzung schnell und bequem durchgeführt werden kann.

Kupfer und Blei werden elektrolytisch bestimmt. Der Gehalt an Zink, Nickel, Mangan und Eisen wird mit Hilfe potentiometrischer Verfahren ermittelt.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.