

Dabei wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, die gestattet, Natrium und Kalium nebeneinander einwandfrei zu bestimmen.

4. Es sind mehrere Beleganalysen an Gesteinen, bezw. Silicaten, angegeben, welche die praktische Bedeutung und die Anwendungsmöglichkeiten der Methoden erläutern.

Die Anwendung von Zinnamalgam in der chemischen Analyse.

Von

Iw. Tananajew und E. Dawitaschwili.

[Eingegangen am 29. Mai 1936.]

Die Methode der Reduktion höherer Oxydationsstufen mit darauffolgender Titration der reduzierten Form wird in der Praxis der chemischen Analyse oft angewendet und umfaßt einen weiten Kreis von Reaktionen. Dieser Kreis wurde durch die Einführung der flüssigen Amalgame des Zinks, Cadmiums, Bleis und Wismuts in die Praxis noch mehr erweitert. In der Literatur sind zahlreiche Fälle für die Anwendung der flüssigen Amalgame anzutreffen¹⁾, die sich im Vergleich zu anderen Reduktionsmitteln durch besondere Vorzüge auszeichnen.

Die genannten flüssigen Amalgame werden in dem Fall angewendet, daß das zu reduzierende Ion oder Metall in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommt, z. B. Ferri-, Permanganat-, Cupri-Ionen und andere. Die Bestimmung des gegebenen Ions ist dann möglich, wenn das reduzierte Ion mit irgendeinem Oxydationsmittel (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) titriert werden kann.

Ausgehend von der Voraussetzung, daß sich die Grenzen der Anwendung flüssiger Amalgame sehr stark erweitern ließen, wenn das im Quecksilber gelöste Metall, bei der Reduktion in die Lösung übergehend, gleichfalls titriert werden könnte, fanden wir nach Untersuchung der Amalgame einer ganzen Reihe von Metallen, daß das Zinnamalgam am besten diesen Anforderungen genügt.

In der vorliegenden Mitteilung ist die Anwendung des Zinnamalgams für die Reduktion der Ionen von: FeIII, CuII, HgI, HgII, SbV, SbIII, AsV, AsIII, SnIV, PbII, MnO_4' und AgI beschrieben.

1. Das Potential des Zinnamalgams.

Um die Reduktion unter den denkbar günstigsten Bedingungen durchführen zu können, führten wir zuerst Messungen des Potentials

¹⁾ Eine Übersicht der Arbeiten mit Hinweis auf die Originalliteratur ist bei I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 2. Aufl. (1931) zu finden; vergl. diese Ztschrft. 85, 197 (1931), wo auch der benutzte Apparat abgebildet ist.

des Zinnamalgams aus in Abhängigkeit von der Konzentration des Zinns im Amalgam, dem Säuregrad der Lösung, der Konzentration des Stannochlorids in der Lösung und der Temperatur. Die Ergebnisse können folgendermaßen formuliert werden: Das Potential des Zinnamalgams schwankt von $-0,2$ bis $-0,3$ Volt. Das höchste Potential wird bei hohem Säuregrad (4—5 n-Salzsäure) geringer Konzentration des Stannochlorids in der Lösung und erhöhter Temperatur beobachtet. Unter den von uns unten als „normale“ bezeichneten Arbeitsbedingungen schwankt das Potential des Zinnamalgams in den angegebenen Grenzen.

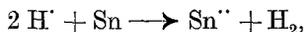
2. Darstellung des Amalgams und Technik der Reduktion.

Die zur Darstellung des Zinnamalgams nötige Menge granulierten Zinns wird unter Erwärmung in unter Salzsäure befindlichem Quecksilber gelöst. Als praktisch am vorteilhaftesten erwies sich 8%iges Amalgam.

Die Reduktion wird in dem Reduktor von K. Someya¹⁾ ausgeführt, in welchen das Amalgam und die zu untersuchende Lösung eingeführt werden.

In allen unten beschriebenen Fällen wird die Reduktion bei einem Säuregrad der Lösung von 1—2 n-Salzsäure, unter Erwärmung der Flüssigkeit im Reduktor auf 60—70° und Durchschütteln des Reduktorinhaltes während 5 Minuten ausgeführt. Diese Bedingungen bezeichnen wir als normale.

In allen Fällen erwies sich eine Reduktion während 5 Minuten als genügend. Eine längere Reduktionsdauer sowie auch ein höherer Säuregrad führen zu einer langsam ansteigenden Erhöhung der Ergebnisse, infolge der Reaktion:



die bei längerem Durchschütteln und in Abwesenheit des Oxydationsmittels verläuft.

Für eine Reduktion in der Kälte wird ein wesentlich größerer Zeitraum benötigt (bis zu 30 Minuten).

Die reduzierte Lösung wird in allen Fällen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Gegenwart von Diphenylamin oder mit KMnO_4 und unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln titriert. Reduziert wird in einer CO_2 -Atmosphäre.

3. Die Bestimmung von Eisen.

Bei einem Säuregrad von 1—2 n-Salzsäure kann dreiwertiges Eisen sehr leicht reduziert werden. Nach der Reduktion wird die Lösung im Reduktor mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung titriert. Es darf nicht vergessen werden,

¹⁾ Der Reduktor [siehe bei Kolthoff a. a. O., S. 337 und diese Ztschrift. 85, 197 (1931)] wurde von uns dahingehend abgeändert, daß sein oberer Teil mit einem Schliff versehen wurde; er konnte so leicht abgenommen werden, was bestimmte Bequemlichkeiten bei der Titration bietet.

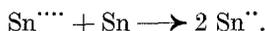
daß bei der Titration das doppelte Volumen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung verbraucht wird, entsprechend der Reaktion:



Eine besondere Bedeutung hat diese Methode für Eisen übrigens nicht.

4. Die Bestimmung von Zinn.

Vierwertiges Zinn wird von Zinnamalgam bis zur zweiwertigen Form reduziert:



In der Kälte verläuft die Reduktion bei hohem Säuregrad der Lösung (6 n) im Verlauf von 20—30 Minuten bis zu Ende. Die oben genannten normalen Bedingungen gestatten, die Reduktion in 5 Minuten zu beenden.

Die Reduktion des Zinns mit Hilfe von Zinnamalgam kann bei der Analyse von Legierungen Bedeutung gewinnen.

5. Reduktion bis zum Metall.

Bestimmung der Cu'' -Ionen. Kupfer wird von Zinnamalgam bis zum Metall reduziert:



Die Reaktion verläuft zunächst im Sinne folgender Gleichung:



Im weiteren wird dann Cu' bis zum Metall reduziert. Praktisch ist es vollkommen ohne Bedeutung, ob die Reduktion der Kupfer-Ionen zum Metall bis zum Ende verläuft oder nicht, da von dem Moment der völligen Entfärbung der Lösung (Reduktion bis zu den Cu' -Ionen) beginnend, bis zum Übergang der ganzen Kupfermenge in das Amalgam, das gleiche Volumen an $K_2Cr_2O_7$ -Lösung verbraucht wird, wie leicht aus den angeführten Gleichungen zu ersehen ist. Ein Kupfer enthaltendes Zinnamalgam stört die Reduktion frischer Kupferlösungen nicht.

Bestimmung des Quecksilbers. Sowohl einwertige, als auch zweiwertige Quecksilber-Ionen werden von Sn-Amalgam gleich leicht bis zum Metall reduziert. Als Untersuchungsobjekte dienen eine Lösung von $HgCl_2$ und Hg_2Cl_2 in festem Zustand. Im ersten Fall scheidet sich zuerst Hg_2Cl_2 ab, das sich dann unter Reduktion bis zum Metall schwärzt. Das Metall wird von dem Amalgam rasch aufgenommen. Im zweiten Falle wird das Kalomel unmittelbar bis zum Metall reduziert. Die Bestimmung von Quecksilber gibt gute Resultate, wie aus den Tabellen I und II (S. 178) zu ersehen ist.

Wie aus den Ergebnissen zu ersehen, wird Kalomel, ungeachtet seiner geringen Löslichkeit, von Zinnamalgam bei einem 2 n-Säuregrad in 5 Minuten reduziert.

Tabelle I.

Zugesetzt HgCl_2	Verbrauch an 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösung	Gefunden HgCl_2
<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>
0,3500	25,75	0,3496
0,5000	36,80	0,4996
0,6962	51,32	0,6966
0,7000	51,52	0,6994

Tabelle II.

Zugesetzt Hg_2Cl_2	Verbrauch an 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Lösung	Gefunden Hg_2Cl_2
<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>
0,2000	8,42	0,1988
0,2361	9,98	0,2356
0,3500	14,80	0,3474
1,000	42,40	1,0010

Bei Anwendung von Sn-, Zn- und Bi-Amalgam konnten wir in einer Lösung, ohne Anwendung anderer Analysenmethoden Kupfer, Eisen und Quecksilber bestimmen.

Die Bestimmung von SbIII und SbV-Ionen. Antimon wird von Sn-Amalgam leicht bis zum Metall reduziert, das in das Amalgam übergeht. Die Versuche wurden mit einer Lösung von SbIII angestellt, die durch Auflösung von metallischem Antimon in H_2SO_4 erhalten wurde, und mit einer SbV-Lösung, dargestellt durch Auflösen von $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Salzsäure. Bei der Reduktion der Lösungen unter normalen Bedingungen (5 Minuten) schwanken die Ergebnisse innerhalb 1%. Bei einer Reduktionsdauer von 15 Minuten sind die Resultate um 2—3% überhöht.

Die Bestimmung von Kupfer und Antimon kann ohne Anwendung anderer Methoden in einer Lösung mit Hilfe von Bi- und Sn-Amalgam durchgeführt werden, was wir auch für die Analyse von Bronzen und Weißmetall ausnutzten.

Die Bestimmung von AsIII- und AsV-Ionen. Die Reduktion Arsen enthaltender Lösungen unterscheidet sich im Grunde genommen in nichts von der des Antimons. In der Kälte ist die Reduktion bei einem Säuregrad = 4 n in 10—15 Minuten beendet. Unter normalen Bedingungen genügen 5 Minuten. Die Genauigkeit ist dieselbe, wie beim Antimon. Arsen wird auch in schwerlöslichen Verbindungen, z. B. As_2O_3 , reduziert.

Tabelle III.

Einwage As_2O_3	Verbrauch an 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Lösung	Gefunden As_2O_3
<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>
0,0400	12,20	0,0403
0,1000	30,10	0,0993
0,1500	45,30	0,1495

Die Reduktion wird unter normalen Bedingungen durchgeführt. Die Einwage an As_2O_3 wurde in trockenem Zustande eingebracht. Volumen der 1—2 n-Salzsäure etwa 20 *ccm*.

Die Bestimmung von Blei. Das normale Oxydations-Reduktionspotential des Bleis (— 0,12) unterscheidet sich wenig von dem des Zinns, doch verläuft die Reduktion bis zum Metall mit Hilfe von Sn-Amalgam unter normalen Arbeitsbedingungen quantitativ. Besonderes Interesse beansprucht die Bestimmung von Blei im PbSO_4 , das in den Reduktor in fester Form eingeführt wird.

Tabelle IV.

Einwage PbSO_4	Verbrauch an 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Lösung	Gefunden PbSO_4
<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>
0,1506	10,00	0,1516
0,2000	13,30	0,2016
0,2551	16,90	0,2565
0,5000	33,10	0,5018

Die Reduktion kann große Bedeutung bei der Analyse von Erzen und Legierungen, aus denen das Blei als PbSO_4 abgeschieden wird, erlangen.

Die Bestimmung von Silber. Ungeachtet dessen, daß in 2 n-HCl-Lösung die Konzentration der Ag^+ -Ionen bis 10^{-10} fällt, verläuft die Reduktion unter normalen Bedingungen (5 Minuten) ebenfalls. Für die Versuche wurde eine Lösung von Ag_2SO_4 benutzt. Konzentration der Salzsäure im Reduktor 2 n.

6. Die Reduktion des MnO_4^- -Ions.

Trotz des hohen Oxydations-Reduktionspotentials des MnO_4^- -Ions ist die Reduktion in der Kälte in 30 Minuten (6 n-HCl) beendet. Bei 60—70° und n-Salzsäure verläuft auch hier die Reduktion bis zu den Mn^{2+} -Ionen in 5 Minuten bis zum Ende. Anfänglich schlägt die Farbe nach

Grün um (MnO_4'') , hierauf fällt MnO_2 aus, welches ebenfalls wieder verschwindet, woraus man auf das Ende der Reaktion schließen kann. Wir führten auch Versuche zur Reduktion von festem Mangandioxyd aus, die unter normalen Bedingungen ebenfalls glatt verläuft. Bei der Reduktion in H_2SO_4 -Lösung wird eine Ausnahme von der allgemeinen Regel beobachtet: Die reduzierte Lösung läßt sich mit Permanganat nicht titrieren. Bei der Reduktion mit Sn-Amalgam muß man dies im Auge behalten und immer in salzsaurer Lösung arbeiten. In allen den Fällen, in denen das zu reduzierende Oxydationsmittel ein hohes Oxydations-Reduktionspotential besitzt, erhält man, nach Verschwinden des Oxydationsmittels in der Lösung, nicht Sn'' -, sondern Sn''' -Ionen, deren Reduktion in H_2SO_4 sehr langsam verläuft. In einer HCl-Lösung fällt diese Schwierigkeit weg. Auf das eigenartige Verhalten des Sn-Amalgams in H_2SO_4 -Lösung gründeten wir eine Methode zur getrennten Titration von Kupfer in Anwesenheit von Sn''' -Ionen, da für die Reduktion des Kupfers die Art der Säure im Zusammenhang mit seinem ungenügend hohen Oxydationspotential ($E_0\text{Cu}'' \longrightarrow \text{Cu} = 0,34$; $E_0\text{Sn}'' \longrightarrow \text{Sn}''' = 0,20$) ohne Belang ist.

7. Das Verhalten des Amalgams in Abwesenheit des Oxydationsmittels.

Ein Mangel des Sn-Amalgams besteht darin, daß es Sn'' -Ionen an die Lösung abgibt. Dieser Prozeß verläuft sehr langsam. In Abwesenheit von O_2 , bei n-Salzsäure und unter normalen Bedingungen (5 Minuten) wurden bei einem Blindversuch weniger als 0,1 cem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung verbraucht. In der Kälte ist dieser Fehler noch geringer.

Zur Zeit sind wir mit weiteren Versuchen zur Feststellung der Verwendbarkeit des Sn-Amalgams für die Bestimmung von Mo, W, V, U, Ti und anderer Ionen, sowie auch mit der Anwendung des Amalgams in alkalischer Lösung beschäftigt.

Zusammenfassung.

Es wird die Verwendung eines neuen, des Sn-Amalgams in der chemischen Analyse beschrieben. Die Vorzüge des Sn-Amalgams bestehen in der großen Geschwindigkeit der Reduktion (5 Minuten) und dem niedrigen Säuregrad der Lösung (n-Salzsäure). Mit Hilfe von Sn-Amalgam können Fe''' , Cu'' , Hg'' , Hg' , Sb''' , SbV , As''' , AsV , Pb'' , Sn''' , Ag' und MnO_4' -Ionen leicht bestimmt werden. Auch die in Wasser schwer löslichen Verbindungen: Hg_2Cl_2 , AgCl , As_2O_3 , PbSO_4 und MnO_2 lassen sich damit reduzieren.

Tiflis, Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.