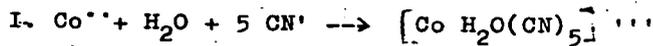


Dijl

000178

Potentiometrische Co-Titration.

Zur Titration wurde folgende Reaktion benutzt:



Damit ist das Prinzip der Methode gegeben. Man versetzt die Co-Lösung mit überschüssiger KCN-Lösung und titriert den Überschuss mit Silbernitratlösung zurück.

Bei der Ausführung ergab sich als Hauptschwierigkeit die saure Reaktion der Co-Lösungen, die bei der Zugabe der KCN-Lösung ein Entweichen von $(\text{CN})_2$ verursacht. Eine genaue Neutralisation ist schwierig und zeitraubend. Ein weiterer Übelstand ist die Neigung des Kobaltocyan-Komplexes zur Oxydation, wodurch beträchtliche Fehler entstehen können. Beide Schwierigkeiten wurden durch einen Zusatz von Seignettesalzlösung und Natronlauge behoben, wonach die Titration in alkalischer Tartratlösung ausgeführt wird. Es ergab sich folgende Arbeitsweise:

Ein 20 bis 30 mg Co enthaltendes Quantum der Co-Lösung wird mit 10 cm³ normaler Seignettesalzlösung und darauf mit 2 n-Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Nunmehr werden 50 cm³ n/10 KCN-Lösung zugegeben und der Überschuss des KCN mit n/10 Silbernitratlösung zurücktitriert. Der Äquivalenzpunkt wird elektrometrisch unter Verwendung des "Pehavi"-Kompensators ermittelt. Als Bezugselektrode diente eine Kalomelelektrode, als Indikatorelektrode ein versilbertes Platinblech. Es wird in bekannter Weise "auf Sprung" titriert, d.h., nach Zugabe von je 1 cm³ der Silberlösung wird das Potential, das sich fast momentan einstellt, gemessen und notiert. Am Äquivalenzpunkt springt die Differenz zweier aufeinander folgender Messungen plötzlich auf ein scharfes Maximum. Die Titration wird dann mit der gleichen Menge Co-Lösung mit kleineren Intervallen in der Zugabe der Silberlösung wiederholt. Es ergab sich z.B. folgende Messungsreihe:

Grobtitration

cm ³ Ag'-Lsg.	abgelesene Millivolt	Differenz
5,0	600	10
6,0	590	11
7,0	579	13
8,0	566	17
9,0	549	23
10,0	526	22
11,0	504	39
12,0	465	153 max.
13,0	312	48
14,0	264	

Feintitration

12,0	476	
12,1	470	6
12,2	464	6
12,3	451	13
12,4	440	11
12,5	425	15
12,6	406	19
12,7	376	30
12,8	337	39 max.
12,9	318	19
13,0	311	7

Der Äquivalenzpunkt liegt mithin bei 12,75 cm³

Berechnung: Bei der der Analyse vorausgegangene Einstellung der CN-Lösung wurde gefunden, daß 10 cm³ derselben 4,77 cm³ n/10 Ag. Lsg. entsprechen.

12,75 cm³ Ag-Lösg. entsprechen also 26,72 cm³ CN-Lösg. Vom Co wurden also verbraucht: 50 - 26,72 = 23,28 cm³ Also gilt:

$$23,28 \cdot \frac{58,94}{5} \cdot 0,0954 = \underline{\underline{26,2}} \text{ (mg Co)}$$

worin 58,94 das Atomgewicht des Kobalt und 0,0954 der Titer der CN-Lösung ist.

Da zur Analyse 20 cm³ einer Lösung, die im Liter 5 g Masse enthielt verwendet wurden, gibt die erhaltene Zahl gleichzeitig den Prozentgehalt an Co an. Bei Benutzung einer genau n/10 KCN-Lösung vereinfacht sich die Rechnung entsprechend.

Der erhaltene Wert deckt sich genau mit dem auf derselben Lösgewichtsanalytisch gefundenen.

Beschreibung der Apparatur (vgl. beiliegende Skizze)

Als Titrationsgefäß diente ein solches mit Abflusshahn zur bequemen Entleerung. Damit die Bürette nicht in unbequemer Höhe angebracht werden muß, wurde mittels Gummischlauch ein enges am oberen Ende zur Spitze verjüngtes Z-förmig gebogenes Glasrohr am der Ausflussöffnung der Bürette befestigt. Ein schnelllaufender elektrischer Rührer sorgte für fast momentane Verteilung der in die Probelösung einfallenden Tropfen. Der zur elektrolytischen Verbindung der Probelösung mit der Kalomelektrode dienende Heber wurde aus zwei entsprechend zugeschnittenen T-Stücken (9 mm Weite) mit Hilfe von Gummischläuchen zusammengesetzt. Die offenen Enden wurden vorher durch fest eingestampften Filtrierpapierbrei verschlossen. Außer Gebrauch wird der Heber aus der Flüssigkeit hochgezogen, zu welchem Zweck er nicht zu fest im Kork sitzen darf. Im Gebrauch sollen die Enden des Hebers nur eben in die Flüssigkeit eintauchen. Es muß also das Niveau der Probelösung und die Flüssigkeit in der Kalomelektrode etwa gleiche Höhe haben. Der Heber wird nie ganz aus dem Kork herausgezogen um ein Vertauschen der beiden Enden und damit ein Verschleppen von KCl-Lösung in die Probelösung (Bildung von AgCl) unmöglich zu machen.

Dauer der Titration: Beide Titrationen (Grob- und Feintitration) lassen sich bequem in 15 Minuten erledigen.

Beeinflussung durch fremde Bestandteile: Ob die Kobaltlösung schwefelsauer, salzsauer oder salpetersauer ist hat keinen Einfluss auf das Resultat. Freies Ammoniak stört. Größere Mengen von Eisen müssen vorher entfernt werden. Kleinere Mengen können in Rechnung gestellt werden. Nickel wird mittitriert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß 1 Atom Nickel nur 4 CM hindet. Durch steigende Mengen von Fremdelektrolyten wird der Potentialsprung verflacht aber seine Lage selbst nicht verändert. Der Äquivalenzpunkt bleibt praktisch immer gut erkennbar.

Beseitigung der Störungen durch Ni, Fe, NH₃.

1.) Ni. Bei Einstellbehälter- oder Lagerbehälterproben wird

000181

- 4 -

ein Fehler durch Ni am einfachsten dadurch behoben, Titerstellung mit einer Betriebslösung mit bekanntem Co-Gehalt vornimmt. Bei Co-Metall muß der Ni-Gehalt in einer besonderen Probe gewichtsanalytisch ermittelt werden. Hierzu kann die Methode von Feigl und Kapulitzas (Z.anal. Ch. 82 (1930)S.417) empfohlen werden.

2.) Fe . Störungen durch Eisen sind nur in Kübelproben (aus der Kieselgur) zu gewärtigen. Es bleibt in diesem Falle nur übrig, das Eisen durch Ammoniak abzuscheiden.

3.) NH₃ . Vorläufig erscheint es am sichersten, die NH₃-haltige Lösung mit Na-Lauge alkalisch zu machen und das NH₃ durch Kochen auszutreiben. Sodann wird der entstandene Niederschlag durch Säuren wieder in Lösg. gebracht und nunmehr wie oben angegeben weiter verfahren.-