

Quantitative Analyse

Gewichtsanalytische Bestimmungen X

11. Bestimmung von Kupfer als Kupfer(I)-thiocyanat

Grundlage: Kupfer(II)-Ionen werden in neutralem oder schwach schwefelsaurem Medium mit schwefliger Säure in Gegenwart von Thiocyanat-Ionen zu Kupfer(I)-Ionen reduziert und als Kupfer(I)-thiocyanat gefällt. Das Kupfer(I)-thiocyanat wird gewogen.



Ausführung: Die Probelösung wird in einem 600-ml-Becherglas auf ein Volumen von etwa 300 ml gebracht und vorsichtig mit Ammoniak-Lösung (1+1) versetzt, bis gerade der tiefblaue Kupfer-tetrammin-Komplex entsteht. Anschlie-

Trübung mehr entstehen. Die Lösung muß am Schluß noch nach Schwefeldioxid riechen. Ist alles Kupfer ausgefällt, so erscheint die überstehende Lösung farblos.

Man läßt den Niederschlag mindestens 3 Std., am besten über Nacht, stehen und prüft dann nochmals auf Vollständigkeit der Fällung. Den Niederschlag filtriert man über einen G4-Glasfiliertiegel und wäscht mit kaltem Wasser, das etwas schweflige Säure enthält, bis im Filtrat keine Thiocyanat-Ionen mehr nachweisbar sind (mit überschüssiger Eisen(III)-chlorid-Lösung prüfen). Abschließend spült man noch etwa viermal mit jeweils 3 ml kaltem dest. Wasser und trocknet bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz (etwa 2 Std. lang).

$$\frac{\text{Cu}}{\text{CuSCN}} = \frac{63,54}{121,62} = 0,5224;$$

lg Faktor = 0,71804 — 1

Üblicher Kupfergehalt in einer Probe: 10 bis 100 mg.

Bemerkungen: Die Lösung darf keine größeren Mengen von Oxydationsmitteln wie Nitrat, Eisen(III) und andere höherwertige Ionen enthalten, die die schweflige Säure unwirksam machen würden, so daß die Kupfer(II)-Ionen nicht vollständig reduziert würden.

Bend wird 5%ige Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, bis die Farbe der Lösung von Blau nach Hellgrün umschlägt. Die Lösung ist dann schwach sauer; eventuell zwischendurch ausgefallenes Kupfer(II)-hydroxid muß sich mit der Säure eben wieder klar gelöst haben. Es werden nun 40 ml 3%ige schweflige Säure zugesetzt, und die Lösung wird auf 30 °C erwärmt. Unter ständigem Rühren fügt man tropfenweise eine 5%ige Ammonium- oder Kaliumthiocyanat-Lösung bis zu einem geringen Überschuß hinzu. Zunächst fällt dabei ein grünlicher Niederschlag von Kupfer(I)-Kupfer(II)-thiocyanat; dieser wird aber dann durch Rühren und durch weiteres Zugeben von Fällungsreagens als reines Kupfer(I)-thiocyanat weiß, mit einem Stich ins Violette. Man rührt so lange, bis sich der Niederschlag gut absetzt und die überstehende Lösung klar wird. Bei der erneuten Zugabe von einigen Tropfen Thiocyanat-Lösung darf keine

Der Säuregehalt der Lösung darf nicht zu hoch sein, da mit zunehmender Wasserstoffionen-Konzentration die Löslichkeit des Kupfer(I)-thiocyanats größer wird.

Ein größerer Überschuß an Thiocyanat-Lösung muß vermieden werden, da sich Kupfer(I)-thiocyanat darin zum Teil komplex löst.

Während des Waschens besteht die Gefahr, daß der Kupfer(I)-thiocyanat-Niederschlag durch Luftsauerstoff oxydiert wird. Es muß deshalb der Waschflüssigkeit etwas schweflige Säure zugesetzt werden.

Nach dieser Methode kann Kupfer von fast allen Metallen getrennt werden, wenn diese in ihrer niedrigsten Wertigkeitsstufe vorliegen, ausgenommen Silber und Quecksilber(I). Blei und Erdalkalien müssen vorher als Sulfate abgeschieden werden. Bei Gegenwart von Wismut, Antimon und Zinn setzt man 2 g Weinsäure zu, um diese Metalle komplex in Lösung zu halten und um Hydrolyse und das Ausfallen von Oxihydraten dieser Elemente zu vermeiden.

Zur Entfernung von Kupfer(I)-thiocyanat aus den Tiegel behält man sie mit warmer, konz. Salpetersäure.

Uhlmann