

Über den Einfluß einiger Halogensalze auf die Farbe des Kupfer-Tetrammin-Komplexes

Ein Beitrag zur photometrischen Kupfer-Bestimmung

Von Dozent Dr. phil. ERIK ASMUS, Universität Marburg

In seinem Buch „Absolutkolorimetrie“ gibt Thiel eine Vorschrift zur Bestimmung von Kupfer¹⁾. Danach wird die Substanz, die nicht mehr als 30—40 mg Cu enthalten soll, ohne großen Säureüberschuß mit 25 cm³ Ammoniak ($d = 0,965$; ~ 8%) und 15 g Ammoniumnitrat, sowie 0,2 g Weinsäure versetzt und die Mischung nach völligem Lösen im Meßkolben mit dest. Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt.

Ammoniak und Ammoniumnitrat müssen nach dieser Angabe in so großer Menge angewandt werden, weil sie auf die Farbe des gebildeten $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplexes einen Einfluß haben; erst von einem gewissen Gehalt an diesen Reagentien ab wird sie konstant. Die Weinsäure dient dazu, in gewissen Fällen unerwünschte Ausscheidungen zu verhindern.

Über den Einfluß von Fremdionen auf die Tiefe der Farbe des Tetrammin-Komplexes findet man leider in der Vorschrift keine Angaben und so schien es gerechtfertigt, insbesondere weil sich bei der Untersuchung von Chlor-Ionen enthaltenden Lösungen gewisse Unstimmigkeiten zeigten, den Einfluß einiger Halogensalze auf das Analysenergebnis zu überprüfen. Im nachstehenden sei über Versuche mit KCl-, NaCl-, NH₄Cl- und NH₄Br-haltigen Lösungen berichtet.

Bei den Untersuchungen wurde von der Thieischen Vorschrift ausgegangen und unter Konstanthaltung der Ammoniak-, Ammoniumnitrat- und Weinsäure-Konzentration einerseits die Kupfer-, andererseits die Halogensalz-Konzentration verändert. Das Kupfer wurde als Kupfernitrat in die Lösung gebracht. Bis auf die Halogensalze, die jedes Mal in fester Form eingewogen wurden, lagen die übrigen Reagentien als Stammlösungen vor (hergestellt aus analysenreinen Präparaten), von denen bestimmte Mengen in die Meßkolben einpipettiert wurden.

Die photometrischen Messungen wurden mit dem Gerät „Leifo“ der Optischen Werke E. Leitz, Wetzlar, unter Verwendung der vom Verfasser²⁾ für das genannte Gerät abgewandelten Methode der abgestimmten Schichthöhe von A. u. W. Thiel durchgeführt. Gearbeitet wurde dabei mit dem Filter 600 das dem im Buche „Absolutkolorimetrie“ vorgeschriebenen Filter SF 9 entspricht. Zur Erzielung einer größeren Meßgenauigkeit wurde allerdings nur teilweise die vorgeschriebene abgestimmte Schichthöhe von 48,87 mm eingestellt. Bei Lösungen mit kleinem Cu-Gehalt wurde mit der größeren Schichtdicke von 60 mm, bei höheren Cu-Konzentrationen mit entsprechend geringeren Schichtdicken gearbeitet und das Meßergebnis auf die abgestimmte Schichthöhe umgerechnet. Zur weiteren Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde abweichend von dem oben²⁾ beschriebenen vereinfachten Verfahren die Nullstellung des Leifo für jede Cu-Konzentrationsbestimmung durch zehnmalige Messung ermittelt. Diese Maßnahme war wegen der beobachteten Änderung des Nullpunktes im Verlauf einer Meßreihe unbedingt erforderlich. Die Extinktion der blauen Lösungen wurde ebenfalls für jede Cu-Gehaltsbestimmung durch zehn Einzelmessungen bestimmt. Nur bei den Werten der mit NH₄Cl-Zusatz durchgeführten Meßreihe mit der geringsten Cu-Konzentration war zur Erzielung ausreichender Genauigkeit z. T. eine Mittelbildung aus 50 Einzelablesungen erforderlich.

Da im Rahmen dieser Untersuchung der absolute Kupfer-Gehalt der Lösungen ohne Interesse war, vielmehr nur die Frage untersucht werden sollte, inwieweit die photometrische Messung durch Anwesenheit von Alkalihalogeniden gefälscht wird, wurde die einpipettierte Cu-Menge nur aus der in Zusatzsalz-freier Lösung ermittelten Extinktion unter Zugrundelegung der Thieischen Zahlenwerte ermittelt.

¹⁾ Verlag W. de Gruyter, Berlin, 1939. S. 55.
²⁾ E. Asmus, Z. analyt. Chem. 126, 161 [1943].

Die Genauigkeit der Messung mit dem Leifo (diese lieferte Zahlenwerte, deren Fehler z. T. wesentlich unter 1% lag) ist am besten aus den Werten zu ersehen, die dem Versuchsprotokoll entnommen und in Tab. 1 zusammengestellt sind. Sie gelten für eine Lösung, die 36,30 mg Cu und 2,0 g NH₄Cl in 100 cm³ enthielt. Die eingestellte Schichthöhe betrug 20,0 mm.

	Nullpunktswinkel a_0 bzw. Winkel α bei 20,0 mm Schichtdicke	Mittel	Extinktionswert E	Cu-Gehalt mg/100 cm ³
a_0	44,0 44,0 44,0 43,7 43,6 44,0 43,9 43,9 43,7 43,6	43,8	0,319	0,780 37,15
α	16,7 16,8 16,7 16,8 16,7 16,9 16,8 16,8 16,7 16,8	16,7	1,079	

Tabelle 1

Das Ergebnis der Messungen wird durch die graphischen Darstellungen in den Bildern 1, 2 und 3 wiedergegeben. Man erkennt leicht, daß ein Alkalihalogenid-Zusatz im ganzen untersuchten Gebiet die Extinktion vergrößert, wodurch eine zu hohe Cu-Menge vorgetäuscht wird.

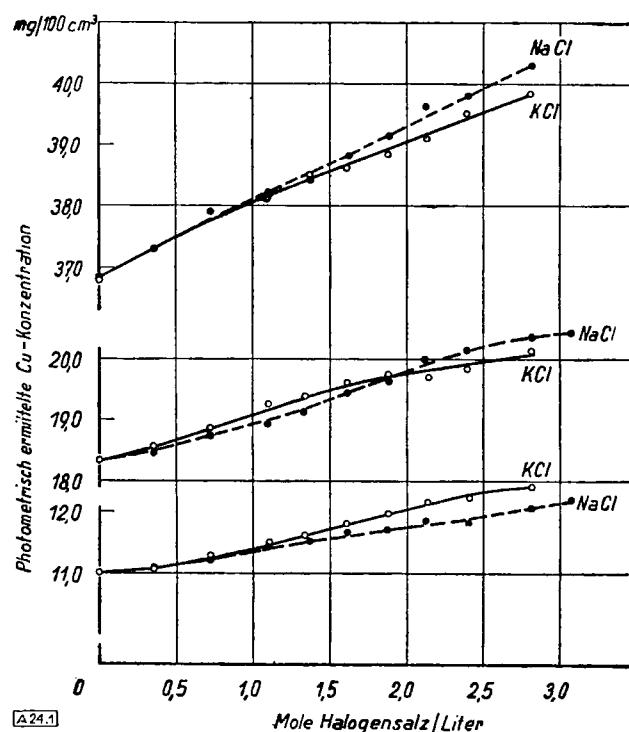


Bild 1
Einfluß des KCl- bzw. NaCl-Gehaltes auf die photometrisch ermittelte Kupfermenge

Der Grundtypus der in den Bildern 1, 2 und 3 dargestellten Kurven ist S-förmig, wobei sich bei NH₄Cl- und NH₄Br-Zusatz über den allgemeinen Anstieg bei den für geringe Cu-Gehalte geltenden Kurven noch ein sekundäres Maximum erhebt. Mit zunehmender Kupfer-Konzentration wird in allen Fällen das Kurvenbild nach links verschoben, so daß das bei NH₄Cl- und NH₄Br-Zusatz dem allgemeinen Anstieg überlagerte Maximum oberhalb eines gewissen Cu-Gehaltes nicht mehr auftritt.

Die Form der Kurven bedingt es, daß der durch den Alkalihalogenid-Zusatz entstehende prozentuale Fehler der Cu-Gehaltsbestimmung von der Kupfer-Konzentration abhängt und speziell bei NH₄Cl- und NH₄Br-haltigen Lösungen ein eigenartiges Verhalten zeigt. Im Bild 4 ist dieser Fehler für zwei je annähernd gleiche NH₄Cl- bzw. NH₄Br-Konzentrationen als Funktion des Kupfergehaltes dargestellt.

In der analytischen Praxis werden im allgemeinen Lösungen mit hohem Alkalihalogenid-Gehalt nicht vorkommen (es sei denn, daß stark salzaure Lösungen vorliegen, die durch Laugen-zusatz neutralisiert wurden) und daher wird der Fehler bei der Kupferbestimmung, der durch den allgemeinen Extinktionsanstieg bewirkt wird, von untergeordneter Bedeutung sein. Gefährlicher in dieser Hinsicht ist das überlagerte Maximum, da es z. T. schon bei recht geringen Salzkonzentrationen auftritt. Der durch dieses Maximum hervorgerufene Fehler ist in Bild 5 in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration dargestellt.

Man erkennt, daß bei kleinen Cu-Konzentrationen der Fehler mehr als 10% betragen kann und somit ganz außerhalb der bei colorimetrisch-photometrischen Messungen üblichen Fehlerbreite liegt.

Man ist zunächst geneigt, den beobachteten Extinktionsanstieg in Verbindung mit der Tatsache zu bringen, daß in stark halogen-ionenhaltigen Lösungen sich Kupferchloro- bzw. Kup-

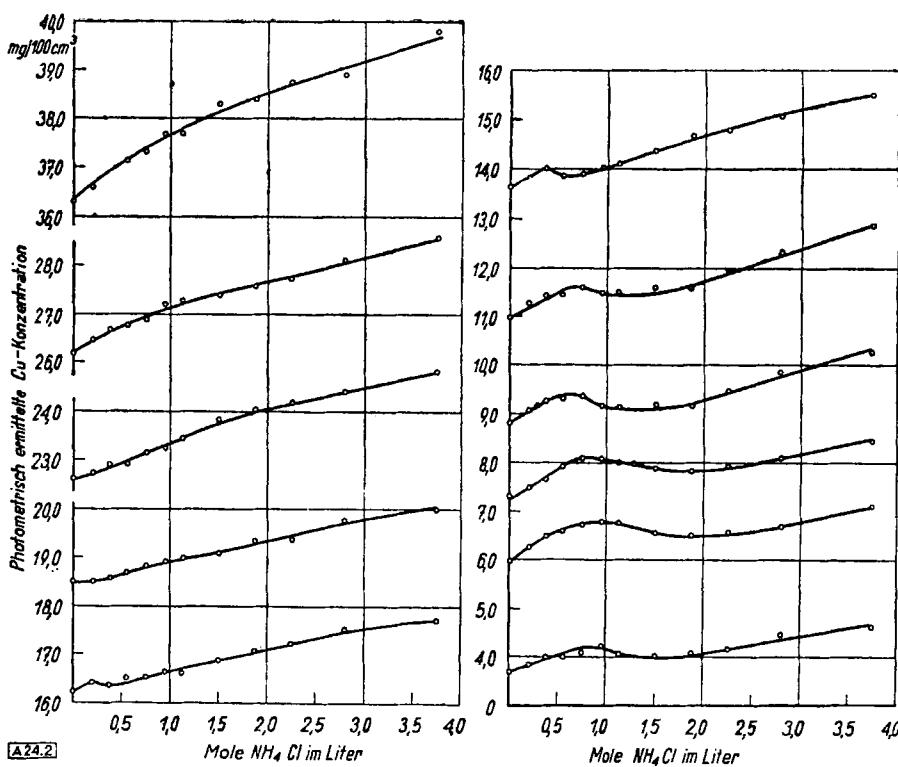


Bild 2
Einfluß des NH_4Cl -Gehaltes auf die photometrisch ermittelte Kupfermenge

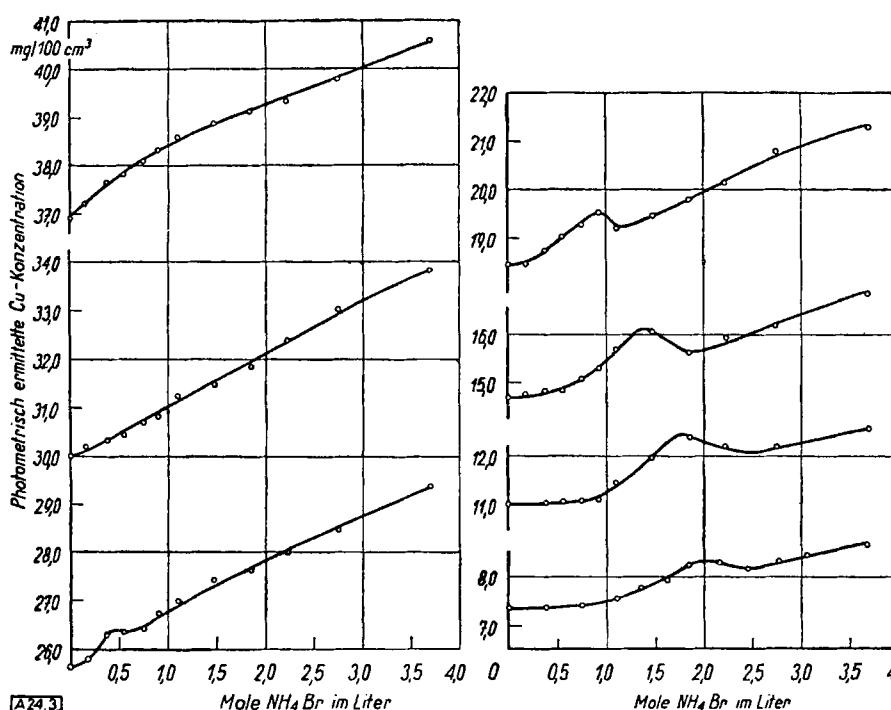


Bild 3
Einfluß des NH_4Br -Gehaltes auf die photometrisch ermittelte Kupfermenge

ferbromo-Komplexe bilden, die eine ausgeprägte Eigenfarbe besitzen. So sehen z. B. kupferhaltige Lösungen mit dem höchsten verwendeten NH_4Br -Zusatz vor der Zugabe von Ammoniak dunkel rotbraun aus. Wenn diese Komplexe, die z. T. in Konkurrenz mit dem Tetrammin-Komplex treten, Absorptionskurven besitzen, die im Gebiet der Durchlässigkeit des verwendeten Filters hohe Ordinatenwerte haben, so könnte man die Vergrößerung der Extinktion als durch Überlagerung der Absorptionskurven der konkurrierenden Kupfer-Komplexe zustande gekommen denken. Diese Möglichkeit scheidet jedoch aus, da weder die Kupferchloro-, noch die Kupferbromo-Komplexe das Licht bei $600 \mu\text{m}$ besonders stark absorbieren. Man ersieht diese Tatsache aus Bild 6, das den Verlauf der Extinktion dreier verschiedener Lösungen als Funktion der Wellenlänge im ganzen sichtbaren Gebiet für eine Schichtdicke von 50 mm darstellt.

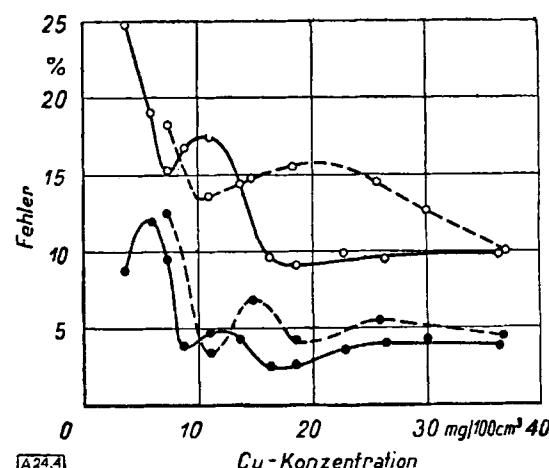


Bild 4
Prozentualer Fehler der Cu-Bestimmung in NH_4Cl - (ausgezogene Kurven) und NH_4Br -haltigen (gestrichelte Kurven) Lösungen. Die durch \circ dargestellten Werte gelten für Lösungen, die etwa 3,7 molar, die durch \bullet dargestellten für Lösungen, die etwa 1,1 molar an NH_4Cl bzw. NH_4Br sind

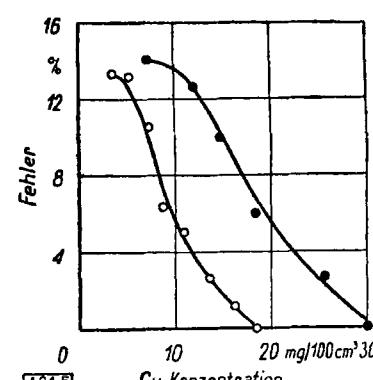


Bild 5
Prozentualer Fehler der Cu-Bestimmung bei Untersuchung NH_4Cl - (o) bzw. NH_4Br -haltiger (●) Lösungen im Gebiet des in den Bildern 2 und 3 dargestellten Maximums

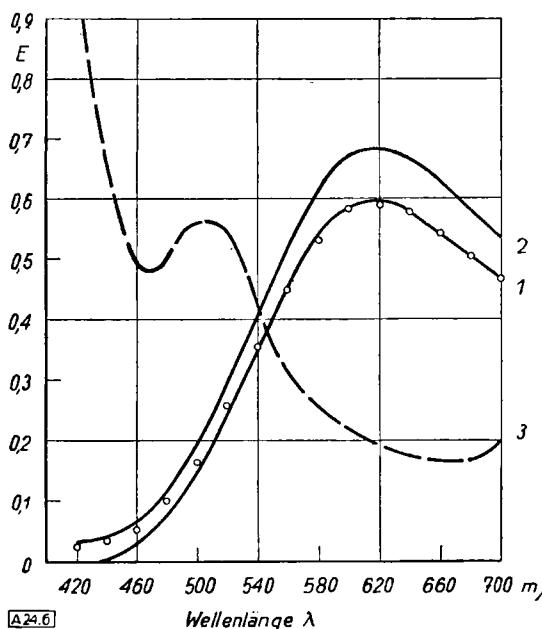


Bild 6

Extinktionsverlauf als Funktion der Wellenlänge für Lösungen, die einen Cu-Gehalt von 11,06 mg Cu in 100 cm³ haben. Kurve 1 und 2 gelten für blaue, Ammoniak enthaltende Lösungen, Kurve 3 für eine ammoniakfreie Lösung

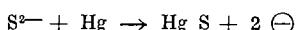
Sämtliche Lösungen haben gleiche Kupfer-Konzentrationen, wobei Lösung 1 und 2 (ausgezogene Kurven) nach der Thiel'schen Vorschrift angesetzt sind und infolge des Ammoniakgehaltes tiefblaue Farbe aufweisen. Lösung 3 dagegen (gestrichelte Kurve) enthält kein Ammoniak, wohl aber, ebenso wie Lösung 2, einen Gehalt von 40 g NH₄Br in 100 cm³ und sieht daher braunrot aus. Der Verlauf der Absorptionskurve der braunroten Lösung zeigt deutlich, daß die Erhöhung der Extinktion der blauen Lösungen durch Bromid-Zusatz nicht auf eine Überlagerung der Absorptionsspektren von Tetrammin- und Bromo-Komplex zurückzuführen ist. Die Extinktionserhöhung erstreckt sich vielmehr über das ganze gemessene Wellenlängengebiet und Kurve 2 läßt sich auf die für die halogen-ionsenfreie Lösung geltende Kurve 1 durch Division der Ordinaten durch einen konstanten Faktor (mit Ausnahme des kurzwelligen Bandenausläufers, wo sich die Absorption des Bromo-Komplexes anfängt bemerkbar zu machen) ausgezeichnet reduzieren. Die auf der Kurve 1 liegenden Kreise stellen die reduzierten Werte der Kurve 2 dar. Eine solche Reduktion läßt sich auch (in der Figur nicht dargestellt) in gleicher Weise an der Absorptionskurve einer blauen Lösung durchführen, die einen solchen NH₄Br-Gehalt aufweist, der nötig ist, um das sekundäre Maximum im Bild 3 zu erzeugen. Optisch ist also kein Unterschied zwischen dem allgemeinen Extinktionsanstieg und dem überlagerten Maximum in Bild 2 und 3 festzustellen.

Eingeg. am 15. Febr. 1947. [A 24].

Das polarographische Verhalten von Schwefel Analytische Anwendung — Reaktion mit Vulkanisations-Beschleunigern

Von Dr. G. PROSKE, Berlin

Bekanntlich ist der in wässrigen Lösungen enthaltene Luftsauerstoff polarographisch bestimmbar, indem man ihn z. B. in neutraler Lösung bei fast 0 Volt zu Wasserstoffsperoxyd und dieses bei etwa — 1,1 Volt zu Wasser reduziert. Bei der chemischen Verwandtschaft zwischen Sauerstoff und Schwefel war zu vermuten, daß auch dieser unter geeigneten Bedingungen polarographisch bestimmbar sein würde, zumal Sulfid-Ionen polarographisch oxydiert werden können gemäß dem Schema



Der Beginn der diesem Vorgang entsprechenden Stufe liegt bei — 0,70 Volt.¹⁾

In der Tat ist Schwefel polarographisch bestimmbar, und zwar bemerkenswerterweise etwa bei dem gleichen Potential, bei dem die anodische Oxydation von Sulfid-Ionen stattfindet. Vorher war ein geeignetes Lösungsmittel für den Schwefel zu finden, das mit Wasser mischbar ist oder zum mindesten selbst die Bildung von Ionen zuläßt.

Als geeignet erwiesen sich Aceton und ganz besonders Pyridin. Nach Langenbeck²⁾ lösen sich 1,35 g Schwefel in 100 ccm Pyridin bei 25° C. Für die Untersuchungen in Pyridin wurde folgender Zusatz-Elektrolyt verwendet:

12,5 g Eisessig
27,2 g Natriumacetat krist.
100 ccm Tyloselösung 2%ig
500 ccm Wasser

Bei Pyridin als Lösungsmittel kann der Luftsauerstoff leicht aus der Lösung entfernt werden, was beim Aceton auf Schwierigkeiten stößt. Bereits nach 5 Minuten Durchleiten von Stickstoff ist der Luftsauerstoff praktisch restlos entfernt und wird auch in 20 Minuten nicht merklich wieder aus der Luft aufgenommen.

Mit dem folgenden polarographischen Ansatz wurde nunmehr die Konzentrationsabhängigkeit der Schwefelstufe ermittelt:

20 ccm schwefelhaltige Pyridin-Lösung
6 ccm Acetat-Puffer (siehe oben)

¹⁾ Nach J. Heyrovsky: Polarographie, Springer-Verlag, 1941.

²⁾ W. Langenbeck, Kautschuk 12, 157 [1936].



Bild 1
Polarographische Schwefelstufe in Pyridin-haltiger Lösung

Man entfernt zunächst den gelösten Sauerstoff, erst danach wird das Anoden-Quecksilber zugegeben, um Reaktionen des Schwefels mit dem Quecksilber, die leicht auftreten, möglichst einzuschränken. In Bild 1 ist ein Beispiel einer Schwefelstufe in Pyridin dargestellt. Unsere polarographische Apparatur wies noch gewisse Mängel auf — zu wenig gedämpftes Galvanometer. — Mit einer einwandfreien Apparatur wird man daher noch bessere Kurven erhalten können.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Konzentrations-abhängigkeit sind in Bild 2 wiedergegeben.

Bis zu den größten untersuchten Schwefelkonzentrationen erwies sich die Abhängigkeit der Schwefelstufe von der Schwefelkonzentration als genau linear. Bei der Stufenauswertung wird nicht die höchste Stromspitze am Stufenende, die einem schwer zu beseitigenden Maximum zuzuordnen ist, verwertet, sondern der konstante Diffusionsstrom, der sich bei etwas höheren Spannungen kurzzeitig einstellt (vgl. Bild 1). Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode beträgt etwa ± 3%.

1. Analytische Anwendung

Nachdem sich diese Schwefel-Bestimmungsmethode in zahlreichen Einzeluntersuchungen als zuverlässig erwiesen hatte, wurde sie auf die im Zusammenhang mit anderen Arbeiten besonders interessierende Bestimmung von freiem Schwefel in Vulkanisaten angewendet. Selbstverständlich wird man