

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jan Lasovský; Eduard Ružička

Spektrophotometrische Verfolgung der mit Cu^{2+} und Hg^{2+} Ionen verlaufenden
Reaktion

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 375--382

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119998>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to
digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain
these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped
with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics
Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra analytické chemie přírodovědecké fakulty University Palackého v Olomouci.
Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Ružička CSc.*

SPEKTROFOTOMETRISCHE VERFOLGUNG DER MIT Cu^{2+} UND Hg^{2+} IONEN VERLAUFENDEN REAKTION

JAN LASOVSKÝ, EDUARD RUŽIČKA
(Eingelangt am 31. Mai 1971)

Die mit Cu^{2+} sowie Hg^{2+} -Ionen verlaufende Reaktion von Phlorein wurde schon seinerzeit an Hand der polarographischen und amperometrischen Methode verfolgt.^{1,2} Da in den beiden Fällen die bei der Reaktion mit Phlorein herrschenden Verhältnisse genug kompliziert waren, wir bestrebt die vorangehenden Resultate mit Hilfe der spektrophotometrischen Messungen zu begläubigen.

Theoretischer Teil

Die Zusammensetzung sich bildender Komplexe wurde unter Benutzung der Methode von Molarverhältnissen^{3,4,5} sowie an Hand der Jobschen Methode äquimolaler Lösung^{4,5,6} festgestellt. Scheinbare Stabilitätskonstante eines Cu-Komplexes wurde auf numerische Weise von der Beziehung

$$A = f(C_{\text{Cu}})(C_{\text{X}}, \text{pH} = \text{konst.})$$

bestimmt. Man hat von der Zifferrechenmaschine „Minsk 22“ Gebrauch gemacht. Bei der Zusammensetzung dieses Programms hat man vorausgesetzt, dass es in der Lösung bloss zur Bildung eines einzigen Komplexes mit Komponentenverhältnis 1 : 1 kommt und dass bei den benutzten Wellenlängen wie der Komplex, so auch das Reagens absorbiert werden. Diese Voraussetzungen können mit Hilfe folgender Gleichungen (1–5) ausgedrückt werden:



$$\beta_{1,1} = \frac{[\text{CuX}]}{[\text{X}][\text{Cu}]} \quad (2)$$

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}] + [\text{CuX}] \quad (3)$$

$$C_{\text{X}} = [\text{X}] + [\text{CuX}] \quad (4)$$

$$A = \varepsilon[\text{X}] + \varepsilon[\text{CuX}] \quad (5)$$

Experimenteller Teil

Vorratslösungen wurden im Konzentrationsbereich 10^{-2} M unter Auflösung der entsprechenden Nitratmenge beider Kationen in einer 0,1 M Perchlorsäure zubereitet. Die Lösung von Cu^{2+} -Ionen wurde komplexometrisch auf Pyrokatechinviolett⁷ faktorisiert. Die Lösung von Hg^{2+} -Ionen wurde ebenfalls auf

komplexometrische Weise an Hand der Hg^{2+} -Indikationselektrode⁸ faktorisiert. Phloreinvorratslösung^{1,2} wurde in einer $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Konzentration durch Auflösung entsprechender Substanzmenge im 96%igen Äthanol hergestellt. Zur pH-Modifikation hat man Urotropin und Triäthanolaminopufferlösungen angewandt. Die Ionenstärke wurde mit Natriumperchlorat auf den Wert $0,1\mu$ eingestellt. Sämtliche benutzten Chemikalien waren analysenrein. Wenn nicht anders angeführt, gelten sämtliche Messungen für 20% Äthanol (Volumprozent). Benutzte Apparatur: Spektromom 202,

Laboratoriums-pH-Meter PHK-1 ($\pm 0,02$ pH).

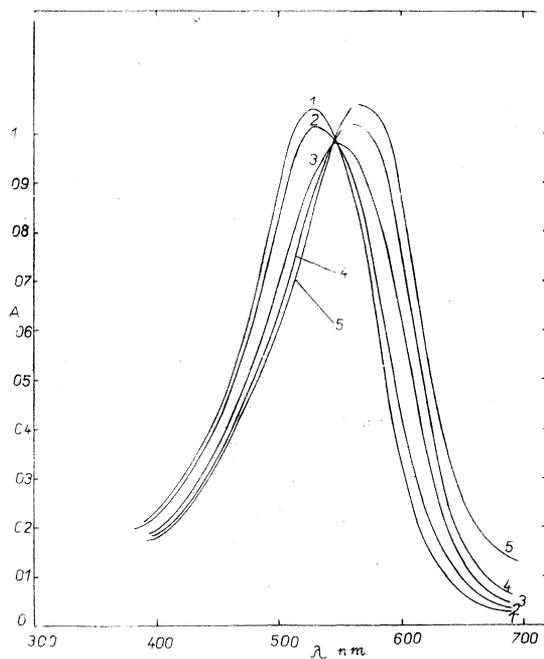


Abb. 1 Absorptionskurven des Gemisches von Phlorein und Cu^{2+} -Ionen.

Triäthanolaminpufferlösung
 $\text{pH} = (7,8 - 8,03)$, $\mu = 0,1$, $C_{\text{X}} = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$,
 $C_{\text{Cu}^{2+}}: 1 - 1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}, 2 - 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M},$
 $3 - 5 \cdot 10^{-3}\text{M}, 4 - 10^{-4}\text{M}, 5 - 10^{-5}\text{M}.$

A. Reaktion von Cu^{2+} -Ionen mit Phlorein

.Polarographisches und amperometrisches Studium das fastausschliesslich in einem schwachsauren Medium durchgeführt wurde hat die Vorzugsbildung eines mit Komponentenverhältnis 1:1 verfügbaren Komplexes bewiesen.

Im alkalischen oder schwachsauren Medium, aber im Vorhandensein eines grossen Cu^{2+} -Ionenüberschusses ist es zur Entwicklung mehrkerniger Produkte gekommen. Daher hat man versucht die obangeführte Reaktion an Hand einer spektrophotometrischen Methode zu lösen.

In Abbildung 1 sind Extinktionskurven eines $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ Gemisches der Phloreinlösung wie auch verschiedene Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen angeführt. In allen Kurven kann eine merkliche Verschiebung des Absorptionsmaximums in der Richtung zu längeren Wellenlängen beobachtet werden, die von der Komplexbildung abhängt.

Erfahrungsgemäß sind die in der Lösung bei Cu^{2+} -Ionenkonzentration herrschenden Verhältnisse von dem pH-Wert erheblich abhängig. Dieser Umstand wird durch die Entwicklung von Jobschen Kurven (Abb. 2–4) offensichtlich dokumentiert. Im schwachalkalischen wie auch neutralen Medium ist es möglich aus der Kurvengestalt auf die Existenz mehrerer Komplexe zu schliessen. Gehen wir aber zu den niedrigeren pH-Werten über, werden die Verhältnisse weit einfacher. Im schwachsauren Urotropinmedium (mit pH-Wert 5,91) ist die Interpretation der Jobschen Kurven ganz eindeutig. Es kommt bloss zur Bildung eines einzigen Komplexes mit einem Komponentenverhältnis 1:1,

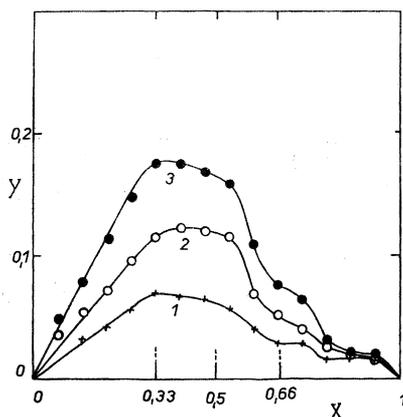


Abb. 2 Jobsche Kurven äquimolarer Lösungen. Triäthanolaminpufferlösung; $\mu = 0,1$, $\text{pH} = 8,04$, $C_0 = 7,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$, 30 % EtOH (Volumprozent), λ : 1 – 640 nm, 2 – 620 nm, 3 – 590 nm.

was auch mit den an Hand der polarographischen Methode² erzielten Schlussfolgerungen völlig identisch ist.

Scheinbare Konstanten wurden auf Grund der im schwachsauren Urotropin-puffermedium (pH-Werk 5,86) durchgeführten Messungen berechnet. Die Berechnung wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe der Ziffernrechenmaschine „Minsk 22“ durchgeführt. Resultate dieser numerischen Verarbeitung sind in Tab. 1 angeführt.

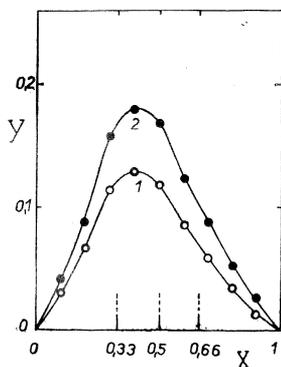


Abb. 3 Jobsche Kurven von äquimolaren Lösungen. Triäthanolaminpufferlösung; $\mu = 0,1$, $\text{pH} = 7,18$, $C_0 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 30 % EtOH (Volumprozent), λ : 1 - 620 nm, 3 - 590 nm.

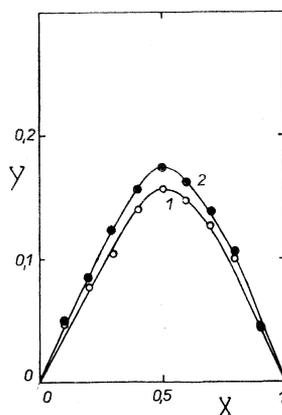


Abb. 4 Jobsche Kurven äquimolarer Lösungen. Urotropinpufferlösung; $\text{pH} = 5,91$, $\mu = 0,1$, $C_0 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 30 % EtOH (Volumprozent), λ : 1 - 610 nm, 2 - 590 nm.

B. Hg^{2+} -Ionenreaktion mit Phlorein

Das amperometrische sowie polarographische Studium der Hg^{2+} -Ionenkomplexation hat auf ihre bedeutsame Tendenz mehrkernige Produkte zu bilden hingewiesen. Diese blaufärbten Produkte bilden sich zum Unterschied von den Reaktionen der übrigen Kationen auch im Sauermedium, falls eine genügende Menge von Hg^{2+} -Ionen zur Verfügung steht ($C_{\text{Hg}} > 3 C_X$).

Wird diese Bedingung erfüllt, so kommt es zur Bildung einer charakteristischen Blaufärbung im ganzen erreichbaren pH-Bereich. Im Sauermedium wird die Reaktion durch progressive Bildung eines Niederschlags begleitet. Im neutralen wie auch im schwachalkalischen Medium äquimolarer Lösungen kommt es zur Bildung des Niederschlags überhaupt nicht. In solchem Fall besitzt die Lösung

einen violetten der Färbung anderer Kationen ähnlichen Stich. Die hier auf qualitative Weise beschriebene Schlussfolgerungen kann man mit einer spektrophotometrischen Messung belegen. In Abb. 5 sind Extinktionskurven eines Gemisches konstanter Phloresinmenge und variabler Hg^{2+} -Ionenmenge aufgezichnet. Der $C_{Hg} \leq C_X$ Bedingung entsprechende Kurven gehen den isobestischen Punkt ($\lambda_{iso} = 560 \text{ nm}$) durch. Die Kurve, für welche massgebend ist, dass $C_{Hg} = 3 C_{X_3}$ durchläuft diesen isobestischen Punkt nicht, was die Bildung von Produkten mit grösserer Anzahl koordinierter Metallionen bezeugt

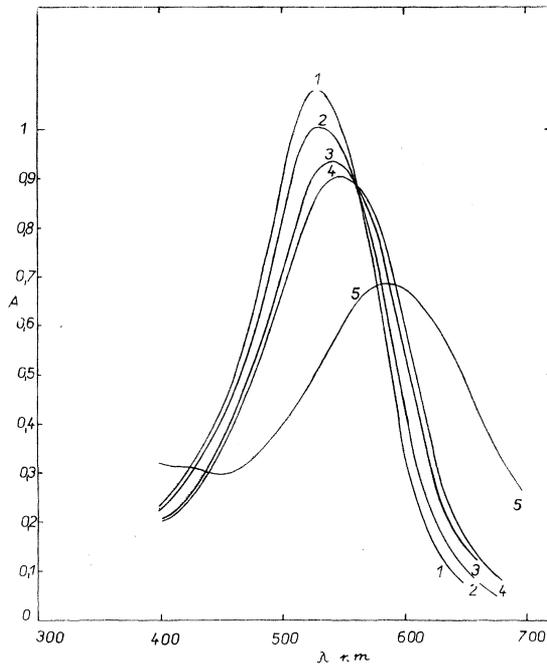


Abb. 5 Absorptionskurven eines Phloresin und Hg^{2+} -Ionengemisches. Triäthanolaminpufferlösung; $pH = (7,9 - 8,1)$, $\mu = 0,1$, $C_X = 5 \cdot 10^{-5} M$, $C_{Hg}: 1 - 0 M, 2 - 1,225 \cdot 10^{-5} M, 3 - 2,58 \cdot 10^{-5} M, 4 - 3,68 \cdot 10^{-5} M, 5 - 1,47 \cdot 10^{-4} M$.

Spektrophotometrische Messungen wurden durchwegs im Medium einer Triäthanolaminpufferlösung durchgeführt, das heisst in einem ungefähr neutralen Medium, in dem die Färbung für eine ziemlich lange Zeit stabil ist, um die Messung von Absorbanz der Lösungen zu ermöglichen.

In einem solchen Medium, dessen pH-Wert innerhalb des Bereiches von 7,7--8 fluktuiert, weist die Beziehung $A = f(C_X)$ (C_{H_2R} , pH = konst.) einen ausgeprägten Bruch in der Position auf, in welcher $C_X : C_{H_2R} = 1 : 3$.

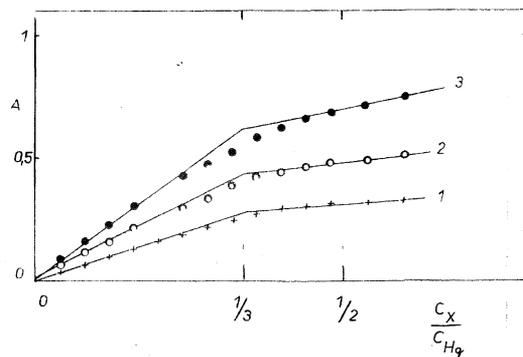


Abb. 6 Abhängigkeit $A = f(C_X)$ (C_{H_2R} , pH = konst.) Triäthanolaminpufferlösung, pH = 7,75, $\mu = 0,1$ $C_{H_2R} = 1,25 \cdot 10^{-3} M$, λ : 1 - 660 nm, 2 - 640 nm, 3 - 620 nm.

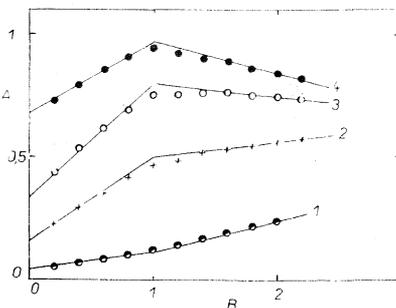


Abb. 7 Abhängigkeit $A = f(C_{H_2R})$ (C_X , pH = konst.) Triäthanolaminpufferlösung, pH = 7,98 $\mu = 0,1$ $C_X = 5 \cdot 10^{-5} M$ λ : 1 - 660 nm, 2 - 620 nm, 3 - 600 nm, 4 - 580 nm.

Dieses Resultat ist leicht zu begreifen schon nach der Durchführung der spektrophotometrischen Titration selbst. Das Phlorein wird schrittweise in überschüssige Hg^{2+} -Ionen zugegeben, was die Bildung von Produkten mit der grösstmöglichen Anzahl koordinierter Hg^{2+} -Ionen begünstigt (Abb. 6).

In Abb. 7 wird der Verlauf einer spektrophotometrischen Phloreintitration mit Hg^{2+} -Ionen abgebildet. In dieser Kurve ist ein Bruch in der Position (wann — bei der $C_{\text{Hg}}: C_X = 1:1$ gut bemerkbar).

Auf diese Weise hat man nachgewiesen, dass es in einem schwachalkalischen Medium (mit pH-Wert = 8) in Abhängigkeit von der Hg^{2+} -Ionenkonzentration zur Bildung (einer Mehrzahl von Produkten) mehrerer Produkte kommt. Spektrophotometrische wie auch amperometrische Messungen gestatten die bei der Komplexation von Hg^{2+} -Ionen herrschenden Verhältnisse mit Hilfe der Gleichungen 6—8 auszudrücken.



Dem Rechenzentrum der Palacký-Universität Olomouc sind wir für die Auswertung unserer Ergebnisse zu grossem Dank verpflichtet.

Tabelle 1.

$\lambda_{(\text{nm})}$	$\log \beta_{1,1}$	ϵ
460	6,51	$1,291 \cdot 10^4$
590	6,60	$8,976 \cdot 10^3$
600	6,50	$7,482 \cdot 10^3$
610	6,59	$6,007 \cdot 10^3$

$$\log \beta_{1,1} = (6,55 \pm 0,05)$$

SYMBOLENVERZEICHNIS

[Me]	Gleichgewichtskationenkonzentration
[X]	Gleichgewichtsphloreinkonzentration
[MeX]	Gleichgewichtskomplexkonzentration
C_{Me}	gesamte analytische Kationenkonzentration
C_X	gesamte analytische Phloreinkonzentration
A	Absorbanz
$\frac{\epsilon}{\epsilon}$	dekadischer Extinktionskoeffizient eines Komplexes
$\frac{\epsilon}{\epsilon}$	dekadischer Extinktionskoeffizient von Phlorein
$\beta_{1,1}$	scheinbare Stabilitätskonstante
Y	Jobsche Funktion
X	Molarphloreinbruch
B	bezeichnet das Verhältnis $\frac{C_{\text{Me}}}{C_X}$

LITERATURA

- [1] Ružička E., Lasovský J.: Mikrochim. Acta [Wien] 1969, 290.
- [2] Lasovský J., Ružička E., Smysl B.: Mikrochim. Acta [Wien] 1970, 71.
- [3] Yoe J. M., Jones A. L.: Ing. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).
- [4] Schläfer H. L.: Kompleksobrazovanie v rastvorach, ruský překlad, Moskva 1964.
- [5] Rossotti F., Rossotti H.: Opredelenie konstant ustoičivosti i drugih konstant rovnovézia v rastvorach, ruský překlad Izdatel'stvo „Mir“ Moskva 1965.
- [6] Job P., Ann. chim. (Paris) 9, 113 (1928).
- [7] Suk V., Malát M., Jeničková A.: Chem. listy 48, 1511 (1954).
- [8] Čihalík J.: Potenciometrie, nakladatelství ČSAV, Praha 1961.

SOUHRN ČESKÉHO TEXTU

SPEKTROFOTOMETRICKÉ SLEDOVÁNÍ REAKCE FLOREINU s Cu^{2+} a Hg^{2+} -ionty

JAN LASOVSKÝ, EDUARD RUŽIČKA

V tomto sdělení jsou vysvětleny poměry existující při reakci obou kationtů s floreinem.

U iontů Cu^{2+} se nám podařilo volbou vhodné pH-hodnoty vymezit oblast tvorby jednotného komplexu a vypočítat jeho zdánlivou konstantu stability pro dané prostředí.

Všechny závěry vyplývající ze spektrofotometrických měření shodují se dobře s dříve popsányými výsledky amperometrických, polarografických a potenciometrických měření^{1,2}.

ZUSAMMENFASSUNG

SPEKTROPHOTOMETRISCHE VERTOLGUNG DER MIT Cu^{2+} UND Hg^{2+} IONEN VERLAUFENDEN REAKTION

JAN LASOVSKÝ, EDUARD RUŽIČKA

In dieser Mitteilung sind bei der Reaktion beider Kationen mit Phlorein herrschende Verhältnisse erklärt. Bei den Cu^{2+} -Ionen ist es uns gelungen durch die Wahl eines geeigneten pH-Wertes das Bildungsgebiet eines Einheitskomplexes zu bestimmen und seine scheinbare Stabilitätskonstante für das gegebene Milieu zu berechnen.

Sämtliche aus den spektrophotometrischen Messungen resultierende Schulsolderungen sind mit den früher beschriebenen Resultaten der amperometrischen, polarographischen und potentiometrischen Messungen^{1,2} in guter Übereinstimmung.