

CCA-240

542.924:546.726:547.836.3:545.822

## Die Anwendung der totalen Dekomposition des Kaliumhexacyanoferrats(II) in der quantitativen Analyse. III.\* Die photometrische Bestimmung des 1,10-Phenanthrolins und des 2,2'-Bipyridyls

V. Karas-Gašparec und T. Pinter

Institut für Chemie der Medizinischen Fakultät, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

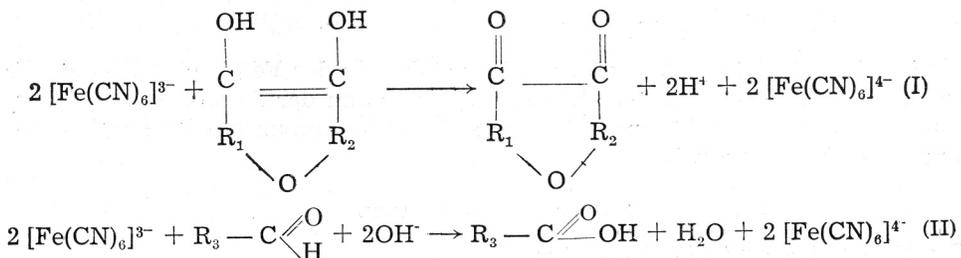
Eingegangen am 25. Januar 1962.

Die totale Zersetzung der schwach saueren, wässrigen Lösungen des Hexacyanoferrat(II)-Ions in Anwesenheit eines Katalysators und des empfindlichen Reagens auf die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridyl, wurde für die quantitative Bestimmung dieser Komplexbildner verwendet. Phenanthrolin und Bipyridyl können so in dem Konzentrationsbereich von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M/l der gesamten Reaktionsmischung bestimmt werden. Auch kann man mit dieser Methode die Wasserstoffionen-Konzentration im engen Bereich von 2,5 bis 4,5 pH oder von 1 bis 2 pH bestimmen.

### EINLEITUNG

Sowohl unsere bisherigen, als auch die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dekomposition des Hexacyanoferrat(II)-Anions mannigfacher Verwendung fähig ist. Man kann nicht nur, wie in der vorliegenden Untersuchung, die benutzten Reagentien selbst mit dieser Methode bestimmen, sondern man kann z. B. auch durch die Reduktion des Hexacyanoferrats(III) indirekt die angewandten Reduktionsmittel bestimmen. Man kann mit Vitamin C das Hexacyanoferrat(III) reduzieren und die äquivalente Menge des durch die Reduktion entstandenen Hexacyanoferrats(II) mit Mercuri-Ionen zersetzen und das entstandene Ferrophenanthrolin-Komplex photometrisch bestimmen. Ganz analog können auch verschiedene reduzierende Zucker bestimmt werden.<sup>1</sup>

Die Reaktionen verlaufen quantitativ entweder nach I in saurem oder nach II. in alkalischem Medium.



\* II. *Croat. Chem. Acta* 33 (1961) 69.

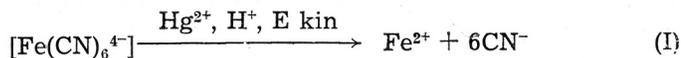
Eine notwendige Bedingung zur Erzielung analytisch brauchbarer Resultate ist in den oben angeführten Fällen die vollständige Zersetzung der vorhandenen Hexacyanoferrat(II)-Menge. In der folgenden Mitteilung sind unsere in dieser Hinsicht gelungenen Versuche beschrieben. Die vollständige katalytische Zersetzung des Hexacyanoferrat(II) bildet die Grundlage der von uns empfohlenen neuen photometrischen ferrocyanometrischen Methode, deren Brauchbarkeit wir an den Beispielen des Phenanthrolins und des Bipyridyls in dieser Mitteilung, und des Hexacyanoferrats (III), des Hexacyanoferrats (II) und des Aquopentacyanoferrats (II) in der nächsten Mitteilung demonstrieren werden.

Bei der Bestimmung von 2,2'-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin handelt es sich um die Zersetzung der diesen Stoffen äquivalenten Menge des Hexacyanoferrats (II) und nicht um seine vollständige Zersetzung. Wie man sieht, stehen bei dieser Methode zwei Wege zur Verfügung. Man misst entweder die Zersetzung einer äquivalenten Menge des Hexacyanoferrats (II) oder man bestimmt die Reduktionsmittel mit Hilfe einer vollständigen Zersetzung des durch die Reduktion entstandenen Hexacyanoferrats (II).

1,10-Phenanthrolin (Phen) und 2,2'-Bipyridyl (Bipy) werden als Komplexbildner in der Analyse sowohl in der Tüpfelanalyse, als auch zum kolorimetrischen Nachweis und Bestimmung der verschiedenen Metallionen, namentlich der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verwendet. Kleine Mengen dieser Stoffe können auch mit den Methoden des Hochfrequenztitration<sup>2</sup>, durch UV-Spektrometrie<sup>3</sup> oder kolorimetrisch nach Kolthoff<sup>4</sup> bestimmt werden.

In diesem Zusammenhange schien es uns sehr interessant, Versuche anzustellen, und das pH einer Lösung mit dieser Methode zu bestimmen. Die Versuche fielen im engen Bereiche von pH 2,5 bis 4,5 positiv aus. So sind wir hier im Stande, alle bei der katalytischen Zersetzung des Hexacyanoferrat (II)-Ions verwendeten Katalysatoren<sup>5,6,7</sup> und Reagentien mit ein und derselben Methode zu bestimmen. Diese Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration verdient natürlich nur deshalb Beachtung, weil sie eine weitere Methode der kinetischen (katalytischen) Bestimmung dieser Ionenkonzentration darstellt<sup>8,13</sup>.

Phen und Bipy reagieren in saurem Medium mit den freien  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen unter Bildung rot gefärbter Komplexe<sup>9,10,11</sup>. Dieselben Endprodukte entstehen in Anwesenheit dieser Stoffe bei der totalen Dekomposition des Hexacyanoferrat (II)-Ions<sup>12</sup>, was man durch folgende Gleichungen darstellen kann:



Der  $\text{Fe}(\text{Bipy})_3^{2+}$ -Komplex ist weniger stabil als der  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ -Komplex<sup>12</sup> und er hat eine etwas lichtere Farbe. Das Maximum der Absorption zeigt der Bipyridylkomplex bei 520 m $\mu$ , während sich das Maximum des Phenanthrolin-komplexes bei 510 m $\mu$  befindet.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### Die Reagentien und die Apparatur

Alle verwendeten Reagentien waren *p. a.* Die  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l K-Hexacyanoferrat (II) und die  $0,25 \cdot 10^{-3}$  M/l  $\text{HgCl}_2$  Lösungen waren immer frisch bereitet, während das

bei anderen verwendeten Lösungen unnötig war. Zur Extinktionsmessung diente ein visuelles Pulfrich-Photometer mit Küvetten von 1 cm Schichtdicke. Wir verwendeten das Filter S-50 und den Ultrathermostat nach Höppler.

#### *Arbeitsvorschrift.*

Bei allen unseren Versuchen variierten wir nur einen Bestandteil, während wir alle anderen Komponenten konstant hielten. Immer wurde in die Epruvette zuerst eine bestimmte Menge der Phen- oder Bipy-Lösung gegeben, dann die vorgeschriebenen Mengen Azetatpuffer pH 3,5 und  $\text{HgCl}_2$  Lösung, ein ganz bestimmtes Volumen der Hexacyanoferrat (II) Lösung, und schliesslich so viel redestiliertes Wasser, dass das Endvolumen immer 10 ml betrug. Nachdem die Proben die bei den Versuchen angegebene Zeit im Ultrathermostat gestanden hatten, wurden die Extinktionen gegenüber Wasser als Vergleichslösung gemessen. Der Blindversuch zeigte eine vernachlässigbar kleine Extinktion. Bei den pH-Bestimmungen variierten wir den pH-Wert des zugesetzten Puffers.

#### *Über den Einfluss der Variation verschiedener Faktoren auf den Extinktionswert*

In einigen Versuchsreihen prüften wir die Einflüsse, welche eine Variation der Bedingungen bei der Phen- und Bipy-Bestimmung auf die Extinktion des  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ - und des  $\text{Fe}(\text{Bipy})_3^{2+}$ -Komplexes ausübte. Zu diesem Zweck änderten wir das pH der Lösungen, sowie die Temperatur, die Erwärmungsdauer und die Konzentrationen der Reaktanten, K-Hexacyanoferrat (II) und  $\text{HgCl}_2$ .

Verschiedene pH-Werte unserer Proben von 1 bis 6 pH erzielten wir durch die Änderung des Zusatzes des 1 M Azetat-puffers. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass der Extinktionswert der 30-ten Minute von pH 1,25 bis 3,95 fast unverändert blieb. Erst die pH-Werte von 4,8 bis 5,6 hatten eine rapide Verminderung der Extinktionswerte zur Folge.

Die Prüfung des Einflusses der Erwärmungstemperatur und der Erwärmungsdauer auf die Extinktionswerte ergab, dass  $E_{\text{max}}$  bei dem  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ -Komplex (bei 50°C) binnen einer Stunde erreicht wurde, während die Extinktion des  $\text{Fe}(\text{Bipy})_3^{2+}$ -Komplexes schon nach 20 Minuten seinen Höchstwert zeigte. Es ist bemerkenswert, dass sich der höchste Wert  $E_{20} = 0,29$  nur verhältnismässig wenig von dem Anfangswert  $E_5 = 0,21$  unterscheidet. Auch ist die Verminderung dieser Werte bei längeren Erwärmungszeiten unbedeutend:  $E_{60} = 0,24$ . Zur Deutung dieser Tatsachen müssen neue Experimente angestellt werden. Sie berühren aber nicht im geringsten die analytische Brauchbarkeit unserer Methode für die Bestimmung sehr kleiner Mengen dieses Stoffes.

Unsere Versuche zeigen ferner, dass die  $E_{30}$ -Werte bei Temperaturen über 60°C zu fallen beginnen.

Die Prüfung des Einflusses der wachsenden  $\text{HgCl}_2$  Konzentrationen auf die Grösse der gewonnenen Extinktionen führte zu dem Resultat, dass am Anfang die Vergrößerung der  $\text{HgCl}_2$ -Konzentrationen eine ziemlich grosse Steigerung des  $E_{15}$ -Wertes verursachte, dass aber später ein weiterer Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  zu einer viel kleineren Vergrößerung der Extinktion führte. Man muss bemerken, dass sich bei relativ grossen Zusätzen von  $\text{HgCl}_2$  ein weisser Niederschlag von Hg-Hexacyanoferrat (II) in den Proben bildete.

Analog angestellte Versuche zur Prüfung des Einflusses der wachsenden K-Hexacyanoferrat (II) Konzentrationen auf die  $E_{15}$ -Werte ergaben, dass bei den für unsere Versuche geeigneten Konzentrationen von K-Hexacyanoferrat (II) die  $E_{15}$ -Werte praktisch unabhängig von dessen Konzentration waren. Nach allen diesen Vorversuchen führten unsere weiteren zahlreichen Versuche zu folgender Arbeitsvorschrift.

#### *Arbeitsvorschrift für die Aufstellung der Eichgeraden zur quantitativen photometrischen Bestimmung des Phen und des Bipy*

Für das Phen bei konstanter Temperatur von 50°C und konstanter Erwärmungsdauer von 30 Minuten, hatten die Proben von konstanten Endvolumen 10 ml folgende

**Zusammensetzung:** 6 ml Phen von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $15 \cdot 10^{-4}$  M/l; 1 ml  $\text{HgCl}_2$   $1 \cdot 10^{-3}$  M/l; 2 ml des 0,2 M Azetatpuffers, pH 3,5; 1 ml des K-Hexacyanoferrat (II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l.

Die Proben für die Bestimmung des Bipy hatten eine analoge Zusammensetzung: 6 ml Bipy von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $15 \cdot 10^{-4}$  M/l; 1 ml  $\text{HgCl}_2$ ,  $0,25 \cdot 10^{-3}$  M/l, 2 ml. des 0,2 M Azetatpuffers, pH 3,5; 1 ml K-Hexacyanoferrat (II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l. Die Erwärmungsdauer betrug 25 Minuten. Temperatur  $50^\circ\text{C}$ .

Für jede Phen- oder Bipy-Konzentration wurden fünf unabhängige Versuche ausgeführt. Die Zahlenwerte dieser Bestimmungen zeigen die Eichgeraden der Abb. 1. und 2.

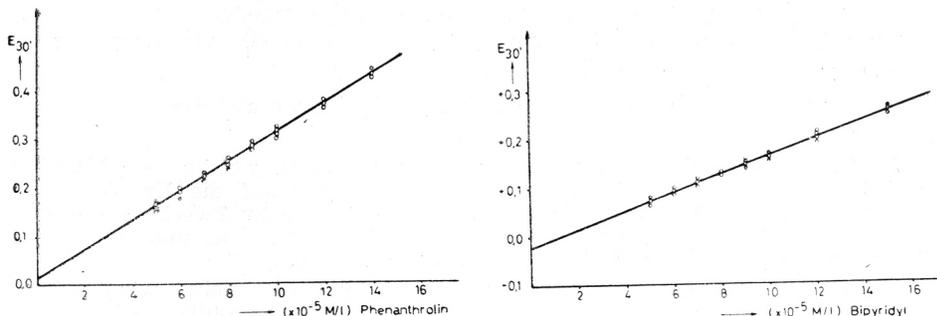


Abb. 1. Eichgerade zur photometrischen Bestimmung von Mikromengen des Phenanthrolins  
Abb. 2. Eichgerade zur photometrischen Bestimmung von Mikromengen des Bipyridyls

Die Gleichung der Eichgeraden für das Phenanthrolin, die nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen wurde, lautet:

$$E_{30,50}^{\circ\text{C}} = 0,0303 x_1 + 0,0082 \quad (1)$$

$x_1$  bedeutet die gesuchte Phenanthrolin-Menge mit  $10^5$  multipliziert. Die entsprechende Gerade für das Bipyridyl lautet:

$$E_{25,50}^{\circ\text{C}} = 0,0185 x_2 - 0,022 \quad (2)$$

$x_2$  bedeutet die gesuchte Bipyridyl Menge mit  $10^5$  multipliziert.

Der wahrscheinliche Fehler für die Bestimmungen nach (1) beträgt  $\pm 0,0114$  und für die Bestimmungen nach (2) weist er einen Wert von  $\pm 0,00321$  auf.

Schliesslich wollen wir noch unsere Versuche zur pH Bestimmung der Proben erwähnen.\* Unsere Versuche zeigen, dass es am besten ist, die Eichgeraden unter folgenden Bedingungen aufzunehmen: 2 ml des Azetatpuffers mit verschiedenen pH Werten; 1,5 ml der K-Hexacyanoferrat (II) Lösung  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l; 2 ml Phen  $6 \cdot 10^{-3}$  M/l; 1 ml  $\text{HgCl}_2$  mit  $50 \mu\text{g Hg}^{2+}$ ; redestilliertes Wasser bis 10 ml.

Aus den in der Abb. 3. dargestellten Versuchsergebnissen kann man entnehmen, dass man für die pH-Bestimmungen entweder den Kurvenabschnitt zwischen den pH-Werten von 2,5 bis 4,5 oder zwischen den Werten von pH 1 bis 2 nehmen kann, sofern man den ungefähren pH-Wert kennt. Der Fehler beträgt 0,01 bis 0,03 pH Einheiten. Es ist selbstverständlich, dass man diesen Resultaten einen recht kleinen praktischen Wert beimessen kann. Theoretisch sind diese Versuche jedoch nicht ohne Interesse.

\* Bei der Ausführung dieser Versuche waren uns stud. med. Marija Horvat und Vlasta Linarić behilflich.

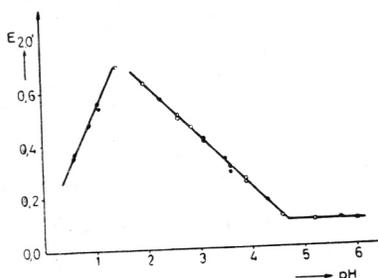


Abb. 3. Eichgeraden zur photometrischen Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration.

#### LITERATUR

1. V. Karas, I. Jugoslavenski Kongres za čistu i primijenjenu kemiju, Zagreb, 1960. *Sinopsisi*, A. 517.
2. E. S. Lane, *Analyst* **80** (1955) 675.
3. P. J. Secrest, J. A. Pawley und C. A. Luchessi, *Appl. Spectroscopy* **13** (1959) 141.
4. I. M. Kolthoff, D. L. Leussing und T. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2173.
5. V. Karas-Gašparec, *Disertacija*, Zagreb 1960.
6. V. Karas-Gašparec und T. Pinter, *Croat. Chem. Acta* **30** (1958) 141.
7. V. Karas-Gašparec und T. Pinter, *Croat. Chem. Acta* **33** (1961) 69.
8. E. A. Moelwin-Hughes, *Physical Chemistry*. Pergamon Press, London, 1957 S. 1214.
9. F. Blau, *Monatsh.* **19** (1898) 647, *C. Z.* **1889**, 629.
10. K. A. Hofmann, *Lieb. Ann.* **312** (1900) 1; *Z. anorg. Chem.* **12** (1896) 146.
11. Parker und Gruffin, *Canad. J. Research* **17B** (1939) 66.
12. T. Pinter und V. Karas-Gašparec, *Croat. Chem. Acta* **28** (1956) 107.
13. J. Eggert, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* IV. Aufl. Leipzig, 1937 S. 559.

#### IZVOD

### Primjena totalne razgradnje kalijevo g heksacijanoferata(II) u kvantitativnoj analizi. III. Fotometrijsko određivanje 1,10-fenantrolina i 2,2'-bipiridila

V. Karas-Gašparec i T. Pinter

Totalni raspad kiselih vodenih otopina K-heksacijanoferata(II) iskorišten je u prisutnosti katalizatora i osjetljivih reagensa na fero-ione, 1,10-fenantrolina i 2,2'-bipiridila za kvantitativno određivanje navedenih spojeva. Ovom se metodom mogu odrediti navedeni reagensi ako su prisutni u količini od  $5 \cdot 10^{-5}$  do  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M/l ukupne reakcione smjese. Vjerojatna pogreška baždarnog pravca za određivanje fenantrolina iznosi  $\pm 0,0114$ , a za određivanje bipiridila  $\pm 0,0032$ . U uskom području od 2,5 do 4,5 pH ili od 1 do 2 pH može se ovom metodom odrediti i koncentracija vodikovih iona sa točnošću od 0,01 do 0,03 pH jedinica.

ZAVOD ZA KEMIJU  
MEDICINSKI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 25. siječnja 1962.