

CCA-212

542.924.2:546.726:546.593:545.822

Die Anwendung der totalen Dekomposition des Kaliumhexacyanoferrats (II) in der quantitativen Analyse. II.* Die photometrische Bestimmung der Mikromengen der Auri-Ionen

V. Karas-Gašparec und T. Pinter

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

Eingegangen am 26. Mai 1961.

Die katalytische Einwirkung der Auri-Ionen auf die totale Dekomposition des Hexacyanoferrat(II)-Ions in schwach sauren wässrigen Lösungen in Anwesenheit von Phenanthrolin als empfindlichen gefärbten Komplexbildner wurde zur quantitativen Bestimmung der Mikromengen der Auri-Ionen verwertet. Die Bestimmung basiert auf der Messung der Extinktion des roten Komplexes $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$. Die Intensität der Farbe ist — unter ganz bestimmten Bedingungen — direkt proportional mit der Menge der vorhandenen Auri-Ionen. Mittels dieser Methode kann man Aurum in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ — $9 \cdot 10^{-5}$ M/l der gesamten Reaktionsmischung bestimmen. Der wahrscheinliche Fehler der Eichgerade für die Konzentrationsbestimmung beträgt 0,0278.

EINLEITUNG

Die Zersetzung von K-Hexacyanoferrat (II) in sauren wässrigen Lösungen tritt ein, wenn man diesen Lösungen Mikromengen derjenigen Metallionen zusetzt, welche eine grosse Affinität gegenüber der Cyan-Ionen, wie Hg^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} und andere zeigen. Diese Zersetzung kann total oder partiell erfolgen. Wenn die Zersetzung auf der Stufe $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ stehen bleibt, (X ist eine monovalente neutrale Atomgruppe oder Molekel) spricht man von der partiellen Zersetzung^{1,2}. Die totale Zersetzung führt zur Bildung von Fe^{++} -Ionen, welche entweder mit Sauerstoff und noch unzersetzten Hexacyanoferrat (II)-Ionen reagieren^{3,4,5}, oder mit zugesetzten α, α -Bipyridil oder 1,10-Phenanthrolin rot gefärbte Komplexe bilden.⁶

Das Aurum gehört auch zu den Metallen deren Kations katalytisch auf die totale als auch auf die partielle Dekomposition von K-Hexacyanoferrat (II) einwirken. Wenn auch die katalytische Einwirkung von Auri-Ionen *cca* zehnmal schwächer ist als diejenige der Mercuri-Ionen^{2,7} so ist uns dennoch gelungen auf dem Prinzip der totalen Zersetzung eine photometrische Methode aufzubauen über welche wir hier berichten.

Von den photometrischen Methoden, welche sich auf die partielle Dekomposition von Hexacyanoferrat (II) basieren, wurden bisher die Verfahren nach I. Kraljić⁸ und D. Pavlović² ausgearbeitet. Bei den erwähnten Methoden wird die katalytische Einwirkung von Auri-Ionen auf die Bildung des violetten $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]^{3+}$ Komplexes ausgewertet. Nach Kraljić kann man Auri-Ionen in den Grenzen von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $6,6 \cdot 10^{-5}$ M/l bestimmen, nach Pavlović hingegen in den Grenzen von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ M/l.

* I. Croat. Chem. Acta 30 (1958) 141.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparate und Reagenzien

Zur Bestimmung der Extinktion des roten Ferrophenanthrolinkomplexes bedienten wir uns des visuellen Photometers von Pulfrich. Wir arbeiteten mit einem Filter S—50. Als Vergleichsprobe diente Wasser. Die Schichtdicke der Küvette betrug 1 cm, das pH der Lösung wurde mit einer Glaselektrode gemessen. Die Temperatur hielten wir konstant mit Höepplers Ultrathermostat. Hierbei variierte die Temperatur um $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Die Zeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Alle Reagenzien waren Merck *p. a.* Vom $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde jeden Tag eine frische Lösung $1 \cdot 10^{-3}$ M/l bereitet. Die $1 \cdot 10^{-3}$ M/l Lösung des $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Bedarf mit redestilliertem Wasser verdünnt. Der 0,2 M/l Acetatpuffer hatte den pH-Wert 3,5. Die wässrige $6 \cdot 10^{-3}$ M/l Lösung von 1,10-Phenanthrolin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ wurde durch Erwärmung auf 60°C hergestellt. Nachher wurde die Lösung mit redestilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

Beschreibung der Versuche

Bei jeder Bestimmung wurde in eine speziell gereinigte Eprouvette eine genau abgemessene Menge von HAuCl_4 gegeben. Darauf wurde der Acetatpuffer pH 3,5 und schliesslich die vorgeschriebene Menge von K-Hexacyanoferrat (II) zugefügt. Die Eprouvetten wurden dann in den Ultrathermostat bei gewünschter Temperatur eingetaucht. Nach ganz bestimmter Zeit wurden die Proben herausgenommen und schnell auf Zimmertemperatur mittels fliessendem Wasserleitungswasser abgekühlt. Nach 5 Minuten wurden sie photometriert.

Prüfung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Reaktionsempfindlichkeit

Zuerst wurde das pH der Proben mit 0,2 M/l Acetatpuffer von 2,0 bis 4,0 variiert. Die Änderung des pH-Wertes wurde auch mit 0,01 N/l HCl bewirkt. Aus den Experimenten ersieht man klar, dass die Empfindlichkeit der Reaktion von dem pH-Wert der Lösung abhängt. Die Empfindlichkeit wächst bis pH 2,3 und bleibt dann bis pH 4,0 fast unverändert. Darum haben wir alle Experimente mit Acetatpuffer pH 3,5 ausgeführt.

Der Einfluss der veränderten K-Hexacyanoferrat (II) Konzentration auf die Grösse der Extinktion ist bei kleinen Konzentrationen von K-Hexacyanoferrat (II) klein. Er steigt aber bei grösseren Konzentrationen dieses Stoffes. Ist einmal die Menge des K-Hexacyanoferrat (II) auf $1,5 \cdot 10^{-3}$ M/l auf 15 ml der ganzen Lösung gestiegen, dann ist der weitere Zusatz fast ohne Einfluss. Deshalb bedienten wir uns bei unseren Experimenten stets eines Zusatzes von 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M/l K-Hexacyanoferrat (II) Lösung auf 10 ml der Reaktionsmischung.

Bei der Prüfung des Einflusses der Erwärmungszeit und der Temperatur des Wasserbades auf die Empfindlichkeit der Reaktion wurde als optimale Temperatur 50°C bestimmt. Wir empfehlen die Probe nicht länger als 30 Minuten bei dieser Temperatur zu belassen, weil bei längerer Erwärmung auch der Blindversuch eine schwach positive Reaktion zeigt.

Nach allen diesen Vorbereitungen gingen wir zur Aufnahme der Eichkurve über. Mit den früher gefundenen optimalen Bedingungen kann man das Rezept für die Aufnahme der Eichkurve wie folgt angeben: 5 ml HAuCl_4 verschiedener Konzentration; 1 ml 0,4 M/l Acetatpuffer pH 3,5; 2 ml $6 \cdot 10^{-3}$ M/l 1,10-Phenanthrolin; 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M/l K-Hexacyanoferrat (II), Temperatur: 50°C . Dauer der Erwärmung: 30 Minuten.

Die Eichgerade (mit 40 Analysenresultaten) ist auf Abb. 1. dargestellt. Auf der Ordinate ist die Extinktion der dreissigsten Minute als Funktion der bekannten Au^{3+} Konzentration aufgetragen. Die Nullkonzentration bedeutet den Extinktionswert des Blindversuches. Die grösste Konzentration von Au welche die Eichgerade noch umfasst, ist $9 \cdot 10^{-5}$ M/l der ganzen Lösung.

Eichdiagramm für Aurum nach Gl. (1)

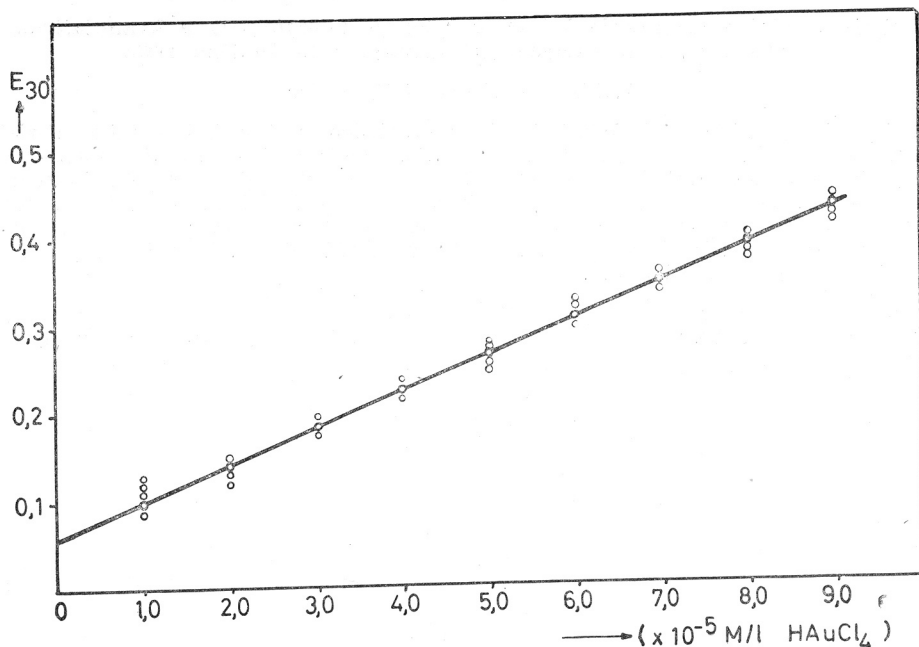


Abb. 1. Die Eichgerade zur photometrischen Bestimmung der Mikromengen der Auri-Ionen.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate haben wir aus den Versuchen die Gleichung der Eichgeraden berechnet. Die Gleichung *explicite* nach Konzentration c ausgedrückt (was zu analytischen Zwecken am besten ist) lautet

$$c_{\text{ber.}} = \left[\frac{E_{\text{exp.}}}{0,0417} - 1,29 \pm 0,0278 \right] \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

Der wahrscheinliche Fehler der Konzentrationsbestimmung auf die ganze Eichgerade verteilt beträgt $\pm 0,0278$. Hätten wir ihn nur für kleine Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ M/l berechnet dann wäre sein Wert etwas grösser ausgefallen. Für grössere Konzentrationen von $4 \cdot 10^{-5}$ bis $9 \cdot 10^{-5}$ M/l würde er dagegen einen kleineren Betrag aufweisen. Aus dem wahrscheinlichen Fehler 0,0278 berechnet man die Standard-Deviation zu $\sigma = 0,0412$. Wir sind der Meinung, dass es am besten ist die Bestimmungen im Konzentrationsintervall von $4 \cdot 10^{-5}$ bis $9 \cdot 10^{-5}$ M/l Au^{3+} auszuführen.

LITERATUR

1. S. Ašperger und D. Pavlović, *J. Chem. Soc.* 1955, 1449.
2. D. Pavlović, *Dissertation*, Zagreb 1959.
3. T. Pinter und H. Dresner, *Microchim. Acta* 4 (1955) 476.
4. T. Pinter, D. Taškovića, und V. Karas, *Bioch. Z.* 325 (1954) 239.
5. M. N. Orlova und K. B. Jatsymirskii, *Izvest. Vysshik. Ucheb. Zavedenii Khim. i Khim. Tekhnol.* 3 (1960) 630.
6. V. Karas und T. Pinter, *Croat. Chem. Acta* 30 (1958) 141.
7. V. Karas-Gašparac, *Dissertation*, Zagreb 1960.
8. I. Kraljić, *Bull. sci. Conseil acad. RPF Yougoslavie* 3 (1957) 103.

IZVOD

Primjena totalne razgradnje kalijevog heksacijanoferrata (II) u kvantitativnoj analizi. II. Fotometrijsko određivanje mikrokoličina zlata*V. Karas-Gašparec i T. Pinter*

U području od $1 \cdot 10^{-5}$ do $9 \cdot 10^{-5}$ M/l ukupne reakcione smjese, katalitički efekt zlata na raspad K-heksacijanoferrata (II) u vodenim otopinama daje se pratiti fotometrijskim mjerenjem ekstinkcije crvenog reakcionog produkta $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Ispitivana je ovisnost reakcije o koncentraciji K-heksacijanoferrata (II) i H^+ , zatim o temperaturi i vremenu grijanja. Ta je metoda dosta selektivna, jer je poznato da osim zlata još samo Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pt^{4+} , Pd^{4+} , daju analogni učinak. Vjerojatna pogreška baždarnog pravca iznosi 0,0278.

ZAVOD ZA KEMIJU
MEDICINSKI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 26. svibnja 1961.