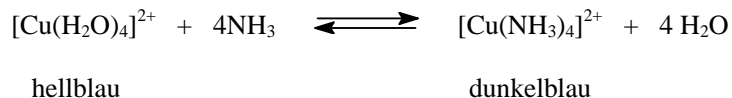


## Photometrische Bestimmung von Kupfer

### Einführung:

Kupfer(II)-Ionen bilden mit Ammoniak eine dunkelblaue Komplexverbindung:



In wässriger Lösung entsteht durch Ligandensubstitutionsreaktion aus dem hellblauen Hexaaquakupfer(II)-Komplex der dunkelblaue Tetraamminkupfer(II)-Komplex. Die charakteristische Färbung des Tetraamminkupfer(II)-Komplexes kann für die quantitative Bestimmung von Kupfer mittels Photometrie genutzt werden. Mit zunehmender Konzentration des Tetraamminkupfer(II)-Komplexes vertieft sich die blaue Farbe der Lösung.

Bei der Photometrie wird ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  durch eine Probe, die sich in einer Küvette befindet, gesandt. Ein Teil der Strahlung wird an der Oberfläche reflektiert ( $I_R$ ), ein Teil gestreut ( $I_S$ ) und ein anderer Teil absorbiert ( $I_A$ ). Der Rest ( $I_D$ ) wird durchgelassen. Es gilt:

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_D$$

Zur Charakterisierung von Lösungen interessiert vor allem ihr Absorptionsvermögen. Eine Aussage darüber ist aus der Untersuchung des durchgegangenen Lichtes  $I_D$  zu erhalten, wenn die Einflüsse von Streuung und Reflexion dabei eliminiert werden. Praktisch verfährt man so, dass man das Licht zum Vergleich sowohl die Untersuchungslösung als auch eine geeignete Blindlösung (meist das reine Lösungsmittel, in diesem Versuch VE-Wasser) passieren lässt.

Das in diesem Versuch verwendete Digital-Photometer LP1 W arbeitet nach der Einstrahlmethode. Vergleichslösung und Probelösung werden nacheinander vermessen und die Anteile von Streuung und Reflexion durch Differenzbildung bzw. automatische Kompensation beseitigt.

Das Verhältnis der Lichtintensitäten von austretendem und einfallendem Strahl wird als Durchlässigkeit oder Transparenz  $T$  bezeichnet:

$$T = \frac{I_D}{I_0}$$

Die Durchlässigkeit ist eine Funktion der Schichtdicke der durchstrahlten Lösung ( $s$ ), der Konzentration der farbigen Substanz (absorbiert Licht) ( $c$ ) und der Absorptionsintensität der farbigen Substanz ( $\varepsilon$ ).

Diese Zusammenhänge sind im Lambert-Beerschen Gesetz zusammengefasst:

$$-\lg \frac{I_D}{I_0} = E = \varepsilon \cdot c \cdot s$$

$E$  = Extinktion

$\varepsilon$  = Extinktionskoeffizient der farbigen Substanz

$c$  = Konzentration der farbigen Substanz

$s$  = Schichtdicke der Lösung

Nach dieser Gesetzmäßigkeit kann aus der zu messenden Extinktion einer Lösung die Konzentration des gelösten farbigen Stoffes ermittelt werden. Das Lambert-Beersche Gesetz ist nicht in jedem Falle

exakt gültig. Im Prinzip ist es ein Grenzesetz für verdünnte Lösungen ( $c < 10^{-1}$  mol/l). Es gilt nur, wenn zwischen den gelösten Teilchen untereinander bzw. mit dem Lösungsmittel keine Wechselwirkungen auftreten. Im Allgemeinen ist daher das Aufstellen einer Eichkurve erforderlich. Dabei trägt man die gemessenen Extinktion verschiedener Standardlösungen gegen die jeweilige Konzentration auf. Die Extinktion einer Lösung ist bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  des eingestrahnten Lichtes unterschiedlich, da das Absorptionsvermögen der farbigen Substanz wellenlängenabhängig ist ( $\varepsilon$  verändert sich mit der Wellenlänge).

Bei der photometrischen Bestimmung von Kupfer arbeitet man bei einer Wellenlänge von 695 nm.

*Aufgabe:*

Bestimmen Sie die Masse an Kupfer (in mg) in einer Analysenlösung auf photometrischem Wege mit dem Digital-Photometer LP1 W.

*Durchführung:*

Die Bestimmung der Masse an Kupfer in einer Analysenlösung erfolgt mittels einer Kalibriergeraden, die aus einer Verdünnungsreihe zu erhalten ist.

Zur Herstellung einer Verdünnungsreihe dient Kupfer(II)-sulfat-Lösung ( $c = 0,02$  mol/l). Jeweils 10, 14, 18, 22, 26 und 30 ml dieser Lösung werden in 100-ml-Maßkolben überführt, jeder Probe 12 ml Ammoniak-Lösung ( $c = 6$  mol/l) zugesetzt und auf 100 ml aufgefüllt.

Dann bestimmt man mit dem Digital-Photometer LP1 W bei 695 nm die Extinktionswerte dieser Lösungen. Vorher wird in die Messküvette VE-Wasser eingefüllt, die Messküvette in den Küvettenschacht gestellt und das Photometer auf Null gestellt.

Die erhaltenen Extinktionswerte der  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Lösungen trägt man in einem Diagramm gegen die Konzentration auf bzw. ermittelt mit Hilfe eines Auswerteprogramms die Funktion der Kalibriergeraden.

Die Analysenlösung wird analog der Herstellung der Eichlösungen vorbereitet. Aus der gemessenen Extinktion kann mit Hilfe der Gleichung der Eichgeraden die Konzentration der Lösung und damit die Masse an Kupfer bestimmt werden.

a) Extinktionsmessungen:

$\alpha$ ) zur Ermittlung der Kalibriergeraden

	ml $\text{CuSO}_4$ -Lösung ( $c = 0,02$ mol/l) in 100 ml					
	10	14	18	22	26	30
Extinktion 1						
Extinktion 2						
Extinktion 3						
Mittelwert						

β) zur Ermittlung der Masse an Kupfer in er Analysenlösung

	Analysenlösung
Extinktion 1	
Extinktion 2	
Extinktion 3	
Mittelwert	

b) Auswertung:

Mit Hilfe eines geeigneten Computerprogramms (Excel, Origin) wird mittels linearer Regression die Eichgerade der Form  $y = mx+n$  bestimmt und grafisch dargestellt, wobei als Abszissenwerte das Volumen der Kupfersulfat-Lösung und als Ordinatenwerte die jeweilige Extinktion eingegeben werden muss. Als Gütekriterium dient der Regressionskoeffizient (Korrelationskoeffizient), der nahe 1 liegen sollte.

Die Ermittlung des Gehaltes an Kupfer der Analysenlösung erfolgt nach Umstellen der Geradengleichung mittels der Beziehungen:

$$c = \frac{n}{V} \quad \text{und} \quad n = \frac{m}{M}$$

- Beispiel:

Nach Eingabe der 6 Wertepaare ( $E$  vs.  $V$ ) wurde folgende Geradengleichung erhalten:  $y = 0,0197 x + 0,0015$ . Der Regressionskoeffizient betrug 0,9998. Nach Umstellung der Geradengleichung ergibt sich:  $x = (y - 0,0015) : 0,0197$ . Für  $y$  wird die für die Analysenlösung Gemessene Extinktion von 0,476 eingesetzt. Daraus ergibt sich für  $x$ , d. h. für das Volumen ein Wert von 24,09 ml.

- Berechnung:

Zunächst wird berechnet, wieviel mg Kupfer in 1 ml der Kupfer(II)-sulfat-Lösung ( $c = 0,02$  mol/l) enthalten sind:

$$c = \frac{n}{V} \text{ umgestellt, liefert } n = c \cdot V.$$

Eingesetzt ergibt sich für die Stoffmenge  $n = 0,02 \text{ mol/l} \cdot 0,001 \text{ l} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 0,02 \text{ mmol}$ .

Aus  $n = \frac{m}{M}$  folgt  $m = n \cdot M$ . Für  $n$  wird die soeben berechnete Stoffmenge, für  $M$  die Molmasse von Kupfer, eingesetzt. Somit ergibt sich:  $m = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 63,54 \text{ g/mol} = 0,0012708 \text{ g} = 1,2708 \text{ mg}$ . Das heißt 1 ml der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ( $c = 0,02$  mol/l) enthalten 1,2708 mg Cu.

Der Gehalt der Analysenlösung ergibt sich dann durch Multiplikation mit dem oben ermittelten Volumen:  $24,09 \text{ ml} \cdot 1,278 \text{ mg/ml} = 30,79 \text{ mg}$ .

Die Analysenlösung enthielt somit 30,79 mg Kupfer.