

## Photometrische Bestimmung von Kupfer

### Einführung:

Kupfer(II)-Ionen bilden in wässriger Lösung einen blass blauen Hexaaquakupfer(II)-Komplex. Die Wasserliganden sind recht schwach gebunden und können daher leicht gegen andere Liganden ausgetauscht werden. Durch Zugabe von Ammoniak kommt es zu einer Ligandensubstitution und zur Bildung des dunkelblauen Tetraamminkupfer(II)-Komplexes:



Die charakteristische Färbung des Tetraamminkupfer(II)-Komplexes kann für die quantitative Bestimmung von Kupfer(II)-Ionen 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:

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_D \quad (1)$$

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:

$$T = \frac{I_D}{I_0} \quad (2)$$

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

Diese Zusammenhänge sind im Lambert-Beerschen Gesetz zusammengefasst:

$$-\lg \frac{I_D}{I_0} = E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3)$$

$E$  = Extinktion

$\varepsilon$  = Extinktionskoeffizient der farbigen Substanz

$c$  = Konzentration der farbigen Substanz

$d$  = 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 Grenzgesetz 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 Kalibrierkurve erforderlich. Dabei werden die gemessenen Extinktionen verschiedener Standardlösungen gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen. Die Extinktion einer Lösung ist bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  des eingestrahnten Lichtes unterschiedlich, da das Absorptionsvermögen der farbigen Substanz wellenlängenabhängig ist ( $\epsilon$  verändert sich mit der Wellenlänge).

Bei der photometrischen Bestimmung von Kupfer wird bei einer Wellenlänge von 695 nm gearbeitet.

#### Testatfragen:

1. Was für ein Reaktionstyp liegt vor?
2. Welche Wechselwirkungen können zwischen Materie und Licht auftreten? Wie lautet das Lambert-Beersche Gesetz? Welcher Zusammenhang liegt zwischen absorbiertem Licht und der Farbe eines Stoffes vor?
3. Wozu dient eine Kalibriergerade? Wie funktioniert die lineare Regression?

#### Aufgabe:

Bestimmen Sie die Masse an Kupfer (in mg) in einer Analysenlösung auf photometrischem Wege mithilfe eines Digital-Photometers.

#### 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 einen 100-mL-Maßkolben überführt, jeder Probe 12 mL Ammoniak-Lösung ( $c = 6$  mol/L) zugesetzt, auf 100 mL aufgefüllt und gut geschüttelt.

Zunächst erfolgt mit dem Digital-Photometer die Null-Messung, dafür wird nur VE-Wasser in die Küvette gefüllt und vermessen. Dann werden mit dem Digital-Photometer LP1 W bei 695 nm die Extinktionswerte dieser Lösungen bestimmt.

Die erhaltenen Extinktionswerte der  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Lösungen werden in einem Diagramm gegen die Konzentration aufgetragen, danach erfolgt die Ermittlung der Gleichung der Kalibriergeraden (lineare Regression). Dies erfolgt mit Hilfe eines Auswerteprogramms, z.B. Excel oder Origin. Das Programm gibt dabei die Standardabweichungen der Parameter der Kalibriergeraden aus, sowie das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  (Vorgabe:  $R^2 \geq 0,9995$ ).

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

zur Ermittlung der Kalibriergeraden

	ml CuSO <sub>4</sub> -Lösung (c = 0,02 mol/L) in 100 mL					
	10	14	18	22	26	30
Extinktion 1						
Extinktion 2						
Extinktion 3						
Mittelwert						

zur Ermittlung der Masse an Kupfer in er Analysenlösung

	Analysenlösung
Extinktion 1	
Extinktion 2	
Extinktion 3	
Mittelwert	

*Auswertung:*

Mit Hilfe eines geeigneten Computerprogramms (Excel, Origin) wird mittels linearer Regression die Kalibriergerade 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 größer gleich 0,9995 sein muss. Mithilfe der Regressionsgeraden kann das Volumen von Kupfer(II)-sulfat Lösung in der Probe ermittelt werden.

- *Beispiel:*

Nach Eingabe der 6 Wertepaare ( $E$  vs.  $V$ ) wurde folgende Geradengleichung erhalten:

$$y = 0,0197x + 0,0015$$

Der Regressionskoeffizient betrug 0,9998. Die gemessene Extinktion von 0,476 wird für  $y$  eingesetzt und die Gleichung wird nach  $x$  aufgelöst. Daraus ergibt sich für  $x$  ein Volumen von 24,09 mL.

- *Berechnung:*

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

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

Die Konzentration  $c$  der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ist bekannt und beträgt 0,02 mol/L. Das Volumen  $V$  wurde durch die lineare Regression berechnet, in diesem Beispiel sind es 24,09 mL. Die molare Masse  $M$  von Kupfer steht im Periodensystem und beträgt 63,54 g/mol. Durch Einsetzen in die beiden Gleichungen kann  $m$  berechnet werden und beträgt 30,61 mg.

Die Analysenlösung enthielt 30,61 mg Kupfer.

**Arbeiten Sie für die Kalibrierung zu zweit!**