

# Spektrophotometrisches Studium und analytische Nutzbarmachung der Reaktion des $\beta$ -Resorcyldenthiosemicarbazons mit Kupfer(II)

<sup>a</sup>S. STANKOVIANSKY, <sup>a</sup>A. BEŇO, <sup>b</sup>J. ČÁRSKY und <sup>a</sup>E. KOMIŇÁKOVÁ

<sup>a</sup>*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava I*

<sup>b</sup>*Institut für Chemie der Medizinischen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava I*

Eingegangen am 4. November 1970

*Gewidmet Herrn Prof. RNDr. J. Kubis aus Anlaß seines 60. Geburtstages*

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion des  $\beta$ -Resorcyldenthiosemicarbazons mit Cu(II) im sauren Medium einem Studium unterzogen. Durch diese Reaktion entsteht ein grünes Chelat mit ausgeprägten Absorptionsmaxima bei 300 und 374 nm, das im pH-Intervall 2,5–3,8 beständig ist. Das Verbindungsverhältnis dieses Reagens mit Kupfer beträgt 1 : 1. Mittels der Papierelektrophorese wurde festgestellt, daß das Chelat den Charakter eines einwertigen Kations aufweist.

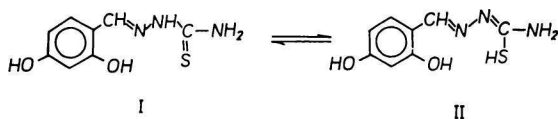
Die Ergebnisse der untersuchten Reaktion wurden für eine empfindliche spektrophotometrische Kupferbestimmung nutzbar gemacht. Mit Hilfe der ausgearbeiteten Methode vermag man 5  $\mu\text{g}$  Cu in 25 ml bei Benutzung einer 1 cm Küvette zu bestimmen. Die Bestimmung von 75  $\mu\text{g}$  Kupfer wird durch Kationen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Tl(I), Sn(II), Bi(III), Sb(III), As(III, V) und Al(III) nicht gestört. Störende Einflüsse einiger Kationen werden mittels Citronensäure und NaF maskiert. Dann übt auch ein 100facher Überschuß von Pb(II), Mn(II), Mo(VI) und W(VI), ein 50facher Überschuß von  $\text{UO}_2^{2+}$ , ein 25facher Überschuß von Cd(II) und Zn(II), und ein 10facher Überschuß von Ni(II), Fe(III) und Cr(III) keinen störenden Einfluß aus. Kationen von Ag(I), Hg(I, II), Co(II) und Pd(II) stören diese Kupferbestimmung bereits im Verhältnis von 1 : 75.

In this paper the reaction of  $\beta$ -resorcyldenthiosemicarbazone with copper(II) in acid medium is studied spectrophotometrically. A green chelate with marked absorption maxima at 300 and 374 nm and stable in the pH interval from 2.5 to 3.8 is formed in this reaction. The linking ratio of the agent to copper is 1 : 1. It has been found by paper electrophoresis that the chelate has the character of univalent cation.

The results of the investigation of the above reaction were used for a sensitive spectrophotometric determination of copper. By using a 1 cm cell, the developed method makes the determination of 5  $\mu\text{g}$  Cu in 25 ml possible. The cations of alkaline metals, alkaline earths, Tl(I), Sn(II), Bi(III), Sb(III), As(III, V), and Al(III) do not interfere with the determination of copper present in the amount of 75  $\mu\text{g}$ . The interfering effect of some

cations can be masked with citric acid and NaF. In this case, the 100-fold excess of Pb(II), Mn(II), Mo(VI), and W(VI), the 50-fold excess of  $\text{UO}_2^{2+}$ , 25-fold excess of Cd(II), and Zn(II), and 10-fold excess of Ni(II), Fe(III), and Cr(III) do not interfere with the determination. On the other hand, the cations of Ag(I), Hg(I, II), Co(II), and Pd(II) present in the ratio 1 : 75 interfere with the determination of copper.

$\beta$ -RTSC\* reagiert mit den Kationen mehrerer Metalle unter Entstehung farbiger Lösungen oder Niederschläge der entsprechenden Chelate [1–3]. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte hängt vom pH-Wert des Reaktionsmediums ab. Diese Tatsache geht aus der Fähigkeit des Reagens hervor, tautomere Formen zu bilden und sowohl als einbasische (Form I) als auch als zweibasische (Form II) Säure aufzutreten (Schema 1).



In der Arbeit [3] wurden die Reaktionsprodukte des  $\beta$ -RTSC mit Cu(II) vor allem am basischen Medium untersucht, wo im Reagens zwei Protonen durch ein Metallion ersetzt werden. Es wurden die kristallischen Monoammo- und Monopyridinokupfer-(II)-chelate isoliert und analysiert, in denen das Verhältnis Reagens und Kupfer 1 : 1 beträgt.

$\beta$ -RTSC als analytisches Reagens wurde bereits für die spektrophotometrische Bestimmung von Kobalt [4], die polarometrische Bestimmung von Kupfer, Kobalt und Nickel [5], die gravimetrische Bestimmung von Cadmium [6] und Nickel [7] benutzt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns auf das spektrophotometrische Studium der Reaktion von  $\beta$ -RTSC und Cu(II) im sauren Medium eingestellt, wo sich diese Reaktion als analytisch bedeutsam erwiesen hat. Dabei lag es in unserem Bestreben, eine Mikromethode für die Bestimmung von Kupfer und dessen direkte Bestimmung in verschiedenen Legierungen und Gesteinen auszuarbeiten, aus denen nach der Mineralisierung keinerlei Begleitelemente entfernt würden. Auf diese Weise würde man das Kupfer direkt in der erhaltenen Lösung nach deren Zubereitung auf jene Bedingungen zu bestimmen in der Lage sein, unter denen der Reaktionsverlauf ein optimaler ist.

Unter den neueren organischen Reagenzien, die für die spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer im sauren Medium Anwendung finden, werden in der Literatur die folgenden angeführt: Morpholin-3-oxapentamethyldithiocarbama- [8], Picolinaldoxidim [9], Derivate des Picolinaldehyd-2'-hydroxyanils [10,] 6,7-Dihydro-5,8-dimethyldibenzo[1,10]phenanthrolin [11], 6,7-Dimethyl-2,3-di-2-pyridyl, chinoxalin [12], 3,3'-Äthylen-4,4'-diphenyl-2,2'-bichinoly [13], Pikramin R [14]-2-Chinolyhydraxon [15], 2-Amino-1,1,3-tricyano-1-propen [16] und 6-Methylpicolinamidoxidim [17].

\*  $\beta$ -RTSC =  $\beta$ -Resorcyldithiosemicarbazon.

## Experimenteller Teil

### Geräte

Die Ultraviolettabsorptionsspektren des Reagens und des Cu-Chelats wurden mittels des Registrier-Spektrophotometers Spectrophotometer 450 (Perkin—Elmer) aufgezeichnet. Sämtliche übrigen Messungen wurden auf dem Universal-Spektrophotometer VUS 1 (Zeiss, Jena) ausgeführt. Die pH-Werte der benutzten Pufferlösungen wurden mit Hilfe des pH-Meters PHM 22 (Radiometer, Copenhagen) unter Benutzung der Glaselektrode G 200B und der Bezugslektrode SKK Typ K 400 gemessen. Die Glaselektrode wurde mittels einer Phosphat-Pufferlösung mit einem pH-Wert 6,5 standardisiert.

### Verwendete Lösungen und Chemikalien

Die Standardlösungen des Reagens und des Cu(II) in einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  M wurden durch Auflösen der entsprechenden Mengen von  $\beta$ -RTSC in spektral reinem Methanol, und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in redestilliertem Wasser zubereitet. Die Herstellung des  $\beta$ -RTSC und die Kontrolle dessen Reinheit wird in der Arbeit [3] beschrieben. Der Faktor der Cu(II)-Lösung wurde komplexometrisch gegen Murexid sowie elektroanalytisch ermittelt. Die weiteren verwendeten Lösungen des  $\beta$ -RTSC und Cu(II) wurden durch Verdünnen der Stammlösungen hergestellt. Der pH-Wert des Reaktionsmediums wurde bei der spektrophotometrischen Untersuchung der studierten Reaktion mit Hilfe von Britton—Robinsonschen Pufferlösungen mit pH 1,6—6,5 aufrechterhalten. Bei der spektrophotometrischen Bestimmung des Kupfers mittels  $\beta$ -RTSC in Legierungen und bei der Untersuchung störender Einflüsse wurde eine Citrat-Pufferlösung mit einem pH-Wert  $\sim 3$  verwendet. Sämtliche bei der Untersuchung verwendeten Lösungen enthielten 20 Vol. % Methanol. Die in dieser Arbeit benutzten Chemikalien besaßen den Reinheitsgrad „p. a.“ (Lachema, Brno).

Die Standardproben der Legierungen mit einem Cu-Gehalt von 2—90% wurden erhalten: von der Maschinenfabrik in Považská Bystrica, Nr. 1 (93,08% Cu, 3,72% Sn, 3,11% Zn, 0,04% Pb) und Nr. 2 (57,74% Cu, 36,90% Zn, 2,92% Al, 2,48% Ni, 0,06% Fe, 0,02% Pb, 0,03% P), vom Forschungsinstitut für Erze, Prag, Nr. 3 (12,52% Cu, 4,58% Sb, 26,57% Fe, 6,31%  $\text{SiO}_2$ , 3,34% Zn, 0,20% Bi, 0,17% Pb, 0,37% As) und vom Forschungsinstitut für Schweißtechnik in Bratislava, Nr. 4 (5,42% Cu, 11,08% Sb, 0,42% Pb, 0,02% Bi, Rest Sn) und Nr. 5 (1,54% Cu, 5,18% Zn, 2,32% Mg, 0,37% Mn, 0,23% Si, 0,20% Fe, 0,19% Cr, Rest Al).

### Spektrophotometrisches Studium der Reaktion des $\beta$ -RTSC mit Cu(II)

Beim spektrophotometrischen Studium der Reaktion des  $\beta$ -RTSC mit Cu(II) wurden die Absorptionskurven des Reagens und des Cu-Chelats im sauren Medium gemessen. Weiter wurde die Zeitabhängigkeit der Stabilisierung des Reaktionsgleichgewichts bei 20°C und die Absorbanzabhängigkeit des Cu-Chelats vom pH bei dessen charakteristischen Wellenlänge untersucht.

Für die Beurteilung des Charakters des entstandenen Chelats, weiter für die Untersuchung des Verbindungsverhältnisses und die Berechnung der entsprechenden Konstanten wurden die Jobschen Kurven der äquimolaren Gemische der reagierenden Komponenten gemessen [18, 19], ferner wurden die Kurven der Abhängigkeit  $A = f(c_L)$  bei

konstantem pH und  $c_M$  (Methode der spektrophotometrischen Titrationsen) [20] sowie die Kurven der Abhängigkeit  $A = f(c_M)$  gemessen, falls  $c_L \gg c_M$ ,  $pH = \text{const}$  (Tangentenmethode).

Die Ladung des Cu-Chelats wurde mittels Papierelektrophorese (auf Whatman 1) gemäß dem in der Arbeit [21] beschriebenen Verfahren ermittelt. Die Elektrophorese dauerte 2 Std. bei einem Potentialgefälle von 12 V/cm. Als Grundelektrolyt wurde eine Britton—Robinsonsche Pufferlösung mit pH 3 benutzt, die 20% Methanol enthielt. Die Lage des Fleckes des Cu-Chelats auf dem Papier nach Beendigung der Elektrophorese wurde mit Hilfe einer UV-Detektionslampe festgestellt.

### *Spektrophotometrische Kupferbestimmung mittels $\beta$ -RTSC*

In 5 ml der zu analysierenden Lösung mit einem Gehalt an 5—150  $\mu\text{g}$  Cu(II) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$ ) in einem 25 ml Meßkölbchen wurden 10 ml Citrat-Pufferlösung mit pH 3,1 und 5 ml einer  $5 \cdot 10^{-3}$  M methanolischen Lösung des Reagens zugegeben. Hierauf wurde dieses Gemisch mit der genannten Pufferlösung auf das Volumen von 25 ml aufgefüllt und schließlich durchgemischt. Nach 10minütigem Stehenlassen wurde die Absorbanz bei 374 nm gemessen (Küvettdicke 1 cm). Als Vergleichslösung wurde ein Gemisch des Reagens, der Pufferlösung und des Wassers im Verhältnis 1 : 3 : 1 benutzt. Die Kupferkonzentration in der Probe wurde mit Hilfe der analytischen Kurve oder des Wertes der Molabsorptivität ermittelt.

Beim Analysieren der Standardproben von Cu-Legierungen wurde folgendermaßen vorgegangen:

Eine Einwaage von 0,1—0,5 g der Probe wurde in der Wärme in konzentrierter  $\text{HNO}_3$  aufgelöst, diese Lösung wurde abermals bis zur Trockene abgedampft und der Abdampfrückstand sodann in der Wärme in verdünnter  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Die erhaltene Lösung (falls es erforderlich sein sollte, das Sn zu beseitigen, wird sie filtriert) wird mit Wasser so verdünnt, daß der Kupfergehalt in der Lösung 1—30  $\mu\text{g}/\text{ml}$  beträgt. Der weitere Vorgang verlief in gleicher Weise wie beim Analysieren von reinen Proben.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Die Absorptionskurve des Cu-Chelats des  $\beta$ -RTSC im Wellenlängenintervall 230—450 nm weist drei charakteristische Maxima bei 250, 300 und 374 nm auf (Abb. 1). Der Vergleich dieser Kurve mit der Absorptionskurve des alleinigen Reagens macht augenscheinlich, daß das Maximum bei 374 nm analytisch aussichtsreich ist, wo das Reagens eine nur geringfügige Absorbanz aufweist.

Das Gleichgewicht der untersuchten Reaktion in einem äquimolaren Gemisch ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) stabilisiert sich bei einer Temperatur von  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  nach einer 30minütigen Einwirkung der reagierenden Stoffe (Abb. 2).

Die Ergebnisse der Untersuchung der Abhängigkeit der Absorbanz vom pH-Wert bei der konstanten Wellenlänge 374 nm weist auf die Tatsache hin, daß das Chelat im pH-Intervall 2,5—3,8 beständig ist (Abb. 3). Das Sinken der Absorbanz bei  $pH < 2,5$  steht mit der Dissoziation des Chelats, deren Anstieg bei  $pH > 3,8$  mit der tautomeren Veränderung des Reagens und mit der damit verbundenen Strukturveränderung des Chelats [3] (Schema 1) im Zusammenhang.

Durch eine Untersuchung der dem Studium unterzogenen Reaktion mittels der Jobschen Methode (Abb. 4) wurde festgestellt, daß im pH-Bereich 2,5—3,8 ein Chelat mit einem Bindungsverhältnis von 1 : 1 entsteht. Das gleiche Ergebnis

wurde auch bei der Untersuchung der Reaktion vermittelt spektrophotometrischer Titrations und der Tangentenmethode erzielt. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden weiterhin für die Berechnung des Wertes der Molabsorptivität ( $a = 1,236 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mMol}^{-1}$ ) und der Scheinkonstanten der Stabilität des Cu-Chelats ( $\gamma_{11} = 2,88 \pm 0,15 \cdot 10^6$ ) benutzt. Diese Werte wurden als Durchschnittswerte der aus sämtlichen drei benutzten Methoden erhaltenen Ergebnisse berechnet. Die Mittelwerte der berechneten Gleichgewichtskonstante und der Konstante der Stabilität werden in Tabelle 1 angeführt.

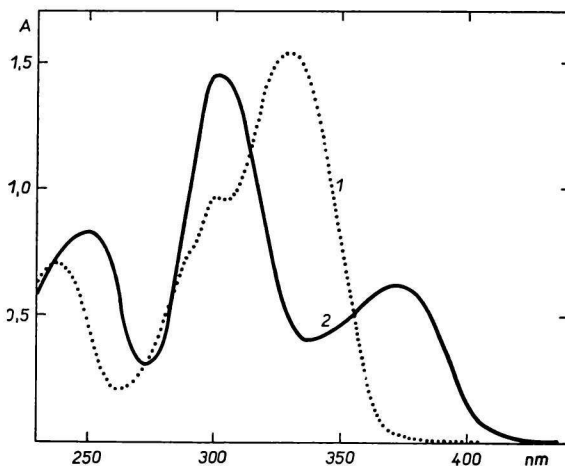


Abb. 1. Absorptionskurven von  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösungen des  $\beta$ -RTSC (1) und des Cu-Chelats (2) bei pH 2,5;  $d = 1 \text{ cm}$ .

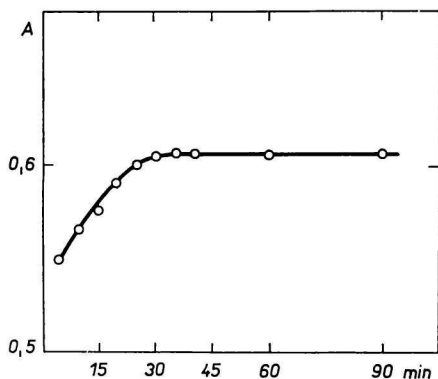


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Änderung der Absorbanz bei 374 nm.  
 $c_L$  und  $c_M = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $20^\circ \text{C}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ .

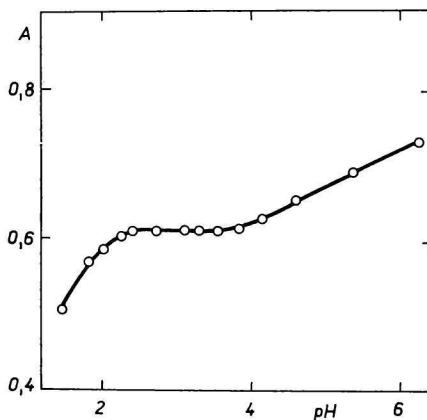


Abb. 3. Abhängigkeit der Absorbanz des Cu-Chelats des  $\beta$ -RTSC vom pH-Wert.  
 $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda = 374 \text{ nm}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ .

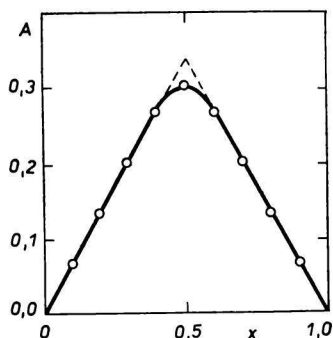


Abb. 4. Jobb'sche Kurve nach einer 30minütigen  
Einwirkung der reagierenden Stoffe.  
pH = 3,5,  $\lambda = 374 \text{ nm}$ ,  $x = c_M/c_M + c_L$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  
 $c = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Tabelle 1

Dissoziationskonstante des  $\beta$ -RTSC und Konstanten des Cu-Chelats

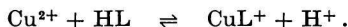
Gleichgewicht	Konstante	log der Konstante
$\frac{[H][L]}{[HL]}$	$K_a$	-8,32 <sup>a</sup>
$\frac{[CuL][H]}{[Cu][HL]}$	$k_{11}$	2,85 <sup>b</sup>
$\frac{[CuL]}{[Cu][L]}$	$\beta_1$	11,17 <sup>c</sup>

a) Spektrophotometrisch und potentiometrisch bestimmt [22].

b) Gleichgewichtskonstante, berechnet aus der Scheinkonstante gemäß der Beziehung  $k_{11} = \gamma \cdot [H]$ .

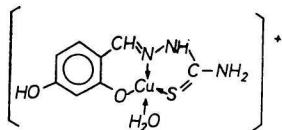
c) Nach dem Einsetzen in die Gleichung  $\log \beta_1 = \log k_{11} + pK_a$  erhaltener Wert.

Ausgehend von der Annahme, daß  $\beta$ -RTSC im sauren Medium (pH 2,5–3,8) bei der Reaktion mit Metallkationen als einbasische Säure auftritt, sowie aus dem festgestellten Bindungsverhältnis mit Cu(II) vermag man diese untersuchte Reaktion durch folgende Gleichung auszudrücken



Die Entstehung eines einwertigen kathodischen Chelats wurde durch die Ergebnisse der Elektrophorese bestätigt. Die Ladung des Chelats wurde aus dem Wert der relativen Beweglichkeit ( $U = 0,4$ ; pH 3,1) ermittelt, der gegen den Standard der Beweglichkeit (Tetraäthylammoniumjodid) und aus der Elektroosmose (Antipyrin) [21] ausgewertet wird.

In der Strukturformulierung kann man das Cu-Chelat des  $\beta$ -RTSC unter die asymmetrischen bicyclischen Komplexverbindungen [23] einreihen, wobei das Reagens als Dreifunktionsligand (die OH-Gruppe, der *tert.* Stickstoff und das Schwefelatom) in Erscheinung tritt. Unter der Voraussetzung, daß die Koordinationszahl des Zentralatoms des Chelats 4 beträgt, wird die vierte Bindung durch ein Wassermolekül komplettiert. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann man das entstandene Cu-Chelat durch die Formel in Schema 2 formulieren.



Die Ergebnisse des Studiums der Reaktion des  $\beta$ -RTSC mit Cu(II) deutet auf die Möglichkeit deren Nutzbarmachung für die spektrophotometrische Bestimmung des Kupfers hin. Dies erscheint deshalb als vorteilhaft, da das Reagens im sauren Medium eine beträchtliche Selektivität der Reaktion mit Metallkationen erreicht. Die analytische Kurve als die Abhängigkeit  $A = f(c_{\text{Cu}})$  weist im Konzentrationsbereich  $3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Cu(II) einen linearen Verlauf auf, wodurch man imstande ist, noch  $5 \mu\text{g}$  Cu/25 ml (1 cm Küvette) mit einem Fehler zu bestimmen, der kleiner als 1% ist, falls die Genauigkeit des Ablesens der Absorbanzwerte  $\pm 0,002$  Einheiten beträgt. Die Ergebnisse der Kupferbestimmung in den einzelnen Proben werden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

 Ergebnisse der Kupferbestimmung in Standardlegierungen mit Hilfe von  $\beta$ -RTSC

Probe	% Cu		Fehler in %	
	Standard	festgestellt	absoluter	relativer
1	93,08	93,06	0,02	0,02
2	57,74	56,47	0,27	0,47
3	12,52	12,54	0,02	0,16
4	5,42	5,37	0,05	0,92
5	1,54	1,55	0,01	0,65

Aus dem Studium der störenden Einflüsse auf die Kupferbestimmung mittels  $\beta$ -RTSC geht hervor, daß diese Bestimmung durch die Anwesenheit von Kationen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, des Sn(II), Bi(III), Al(III), Sb(III) und As(III, V) nicht gestört wird. Im Medium von Britton—Robinsonschen Pufferlösungen wird diese Bestimmung durch folgende Kationen gestört: Ag(I), Hg(I, II),

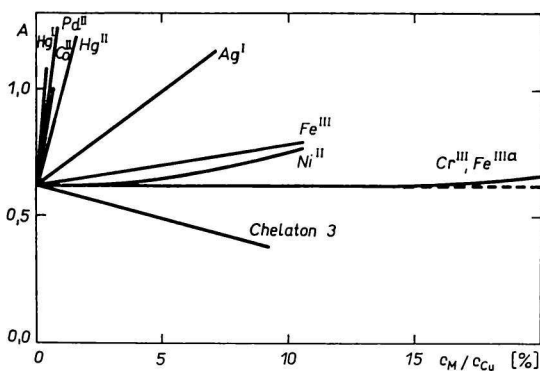


Abb. 5. Einfluß fremder Kationen auf die Cu(II)-Bestimmung mittels  $\beta$ -RTSC,  
 $c_{\text{Cu}} = 3,15 \mu\text{g/ml}$ .

a) Fe(III) maskiert mit NaF.

Für das Chelaton 3 gilt das Konzentrationsverhältnis  $c_{\text{R}}/c_{\text{Cu}}$ .

Tl(I), Pb(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Fe(III), Cr(III), Mo(VI) und W(VI). Falls diese angeführten Kationen maskiert werden, dann ist es möglich, 75  $\mu\text{g}$  Cu(II) in Anwesenheit eines 100fachen Überschusses von Pb(II), Mn(II), Mo(VI) und W(VI); eines 50fachen Überschusses von  $\text{UO}_2^{2+}$ ; eines 25fachen Überschusses von Cd(II) und Zn(II); eines 10fachen Überschusses von Ni(II), Fe(III) und Cr(III) zu bestimmen. Als bestgeeignete Maskierungsreagenzien erwiesen sich Citronensäure und NaF. Aus diesem Beweggrund werden die eigentlichen Kupferbestimmungen in Gegenwart anderer Kationen in einer Citrat-Pufferlösung mit einem pH-Wert  $\sim 3$  bewerkstelligt. Auch unter diesen Bedingungen werden die Bestimmungen jedoch durch die Anwesenheit von Ag(I), Hg(I, II), Co(II) und Pd(II) bereits im Verhältnis von 1 : 75 (Cu) gestört. Eine Maskierung mit Chelaton läßt sich nicht nutzbar machen, weil durch dessen Anwesenheit die Absorbanz des Cu-Chelats (Abb. 5) herabgesetzt wird.

Eine mathematisch-statistische Einschätzung der Ergebnisse der Kupferbestimmung in Proben von Standardlegierungen stellte unter Beweis, daß die Werte der Kriterien  $t_{\text{ber.}}$  niedriger als  $t_{\text{tab.}}$  sind [24], woraus hervorgeht, daß die Fehler der Bestimmungen zufällige sind und diese Methode nicht durch systematische Fehler belastet ist. Unter dieser Voraussetzung gibt die Größe  $t_{\text{tab.}} \cdot s_{\bar{x}}$  den absoluten Fehler an, um welchen sich der Mittelwert vom richtigen Wert unterscheiden kann (Tabelle 3).

Tabelle 3

Werte der Kriterien, charakterisierend die Kupferbestimmung in Standardlegierungen mittels  $\beta$ -RTSC

Probe	$n$	$s$	$s_{\bar{x}}$	$t_{\text{ber.}}$	$t_{\text{tab.}}$	$t_{\text{tab.}} \cdot s_{\bar{x}}$
1	10	0,237	0,0570	0,266	2,262	$\pm 0,13$
2	6	0,307	0,1258	2,156	2,571	$\pm 0,32$
3	6	0,158	0,0643	2,320	2,571	$\pm 0,18$
4	6	0,100	0,0417	1,197	2,571	$\pm 0,11$
5	10	0,051	0,0161	1,116	2,262	$\pm 0,03$

$n$  — Anzahl der Meßwerte.

$s$  — mittlerer Fehler.

$s_{\bar{x}}$  — Schätzwert des mittleren Fehlers des Mittelwerts.

$t$  — Kriterien, charakterisierend die Bestimmung.

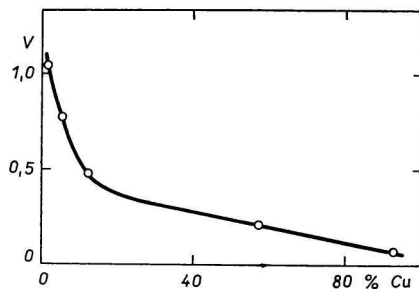
$t_{\text{tab.}} \cdot s_{\bar{x}}$  — absoluter Fehler des Mittelwerts vom richtigen Wert.

Zwecks besserer Beurteilung der Genauigkeit der ausgearbeiteten Methode wird aus den statistischen Messungen die Abhängigkeit des Variationskoeffizienten  $V$  ( $V = s_{\bar{x}} \cdot 100/\bar{x}$ ) [24] vom Kupfergehalt in den Legierungen zum Ausdruck gebracht (Abb. 6). Aus dem Verlauf dieser Abhängigkeit geht hervor, daß die genauesten Ergebnisse der Bestimmung dann erzielt werden, wenn der Kupfergehalt in den Legierungen größer als 10% beträgt.

Die Nutzarmachung des  $\beta$ -RTSC als Reagens für die spektrophotometrische Kupferbestimmung verfügt im Vergleich mit anderen neueren Reagenzien, die im Einführungsteil dieser Arbeit erwähnt werden, über den Vorteil, daß dieses Reagens



Abb. 6. Abhängigkeit des Variationskoeffizienten  $V$  vom Kupfergehalt.



hinsichtlich der Herstellung weniger anspruchsvoll ist und sich für die Cu(II)-Bestimmung im sauren Medium selektiv verhält. Dadurch wird es ermöglicht, niedrige Kupferkonzentrationen auch in Gegenwart anderer Metallkationen zu bestimmen. Nach dem Ausfällen von Ag(I) und Hg(I) als Chloride wird diese Bestimmung unter den untersuchten Kationen auch nach einer Maskierung nur noch von Hg(II), Co(II), Pd(II) und teilweise durch größere Gehalte an Ni(II), Fe(III) und Cr(III) gestört.

#### Literatur

1. Guha S. S., Sircar G., Satyabady Satpathy, *J. Indian Chem. Soc.* **31**, 450 (1954).
2. Rusina R., *Chem. Zvesti* **15**, 869 (1961).
3. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. Zvesti* **15**, 131 (1961).
4. Rusina R., *Chem. Zvesti* **15**, 873 (1961).
5. Stankoviansky S., Rusina R., Jantulová A., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)* **7**, 535 (1963).
6. Stankoviansky S., Čársky J., Beňo A., Dolníková E., *Chem. Zvesti* **22**, 50 (1968).
7. Stankoviansky S., Čársky J., Beňo A., *Chem. Zvesti* **23**, 589 (1969).
8. Bayer W., *Mikrochim. Acta* **1967**, 721.
9. Doadrig A., Marone C. B., *An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim.* **63**, 557 (1967).
10. Kiyoharu Isagai, Karuyo Isagai, *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect.* **88**, 1292 (1967).
11. Ackerman G., Augerman W., *Talanta* **15**, 79 (1968).
12. Trussel F. C., McKenzie W. F., *Anal. Chim. Acta* **40**, 350 (1968).
13. Uhlemann E., Weiblinger K., *Anal. Chim. Acta* **41**, 161 (1968).
14. Bogdanova V. I., Dedkov I. M., *Zav. Lab.* **34**, 688 (1968).
15. Sims G. G., Ryan D. E., *Anal. Chim. Acta* **44**, 139 (1969).
16. Ritchie K., Harris J., *Anal. Chem.* **41**, 163 (1969).
17. Pemberton J. R., Harvey D., *Talanta* **16**, 542 (1969).
18. Job P., *Ann. Chim. (Paris)* [10], **9**, 113 (1928).
19. Job P., *Ann. Chim. (Paris)* [11], **6**, 97 (1936).
20. Yoe J. H., Jones A. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 111 (1944).
21. Jokl V., *J. Chromatogr.* **13**, 451 (1964).
22. Stankoviansky S., Beňo A., nichtveröffentlichte Ergebnisse.
23. Hovorka V., Holzbecher Z., Zátka V., Vlácil F., *Chem. Listy* **46**, 656 (1952).
24. Eckschlagler K., *Chyby chemických rozborů. (Fehler chemischer Analysen.)* S. 81, 112. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1961.

Übersetzt von K. Ullrich