

*Preparation of complexes:* To an aqueous solution (70 ml volume) of 3.24 g (0.01 mol) of  $K[Co(Gly)_2CO_3] \cdot H_2O$  1.47 g (0.01 mol) of (*S*)-(+)-glutamic acid were added and the mixture was heated at 58°C for 4 hours. It was then cooled and concentrated to a small volume and poured on a Dowex 2 X 8 (50 × 4 cm) column (particles 50–100 mesh,  $Cl^-$  cycle). Elution was carried out with water and with lithium chloride solutions of various concentrations (Table I).

## REFERENCES

1. Dunlop J. H., Gillard R. D.: *J. Chem. Soc.* 1967, 1469.
2. Shibata M., Nishikawa H., Nishida Y.: *Inorg. Chem.* 7, 9 (1968).
3. Jursík F., Petrù F., Hájek B.: *Proc. 3rd Symp. on Coordn. Chem., Debrecen 1970*, p. 212. Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
4. Jursík F.: *J. Chromatog.* 35, 126 (1968).
5. Shibata M., Nishikawa H., Hosaka K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 236 (1967).

Translated by Z. Procházka.

## SELEKTIVE KUPFERELEKTRODE

J. VESELÝ

*Geologisches Zentralinstitut, Prag 1*

Eingegangen am 24. September 1970

Die in der letzten Zeit beobachtete Entwicklung der selektiven Ionenelektroden brachte mehrere Elektrodentypen, die die direkte potentiometrische Messung der  $Cu^{2+}$ -Ionenaktivität ermöglichen. Es sind dies vor allem Elektroden, deren Funktion von einige Kupferchalkogenide enthaltenden<sup>1–3</sup> Kristallen, ggf. Preßtabletten besorgt wird. Von anderen Materialien wurden bisher zur Konstruktion von Kupferelektroden flüssige Ionenaustauscher<sup>4</sup> und Kupferchelate<sup>5</sup> herangezogen.

Eine selektive Kupferelektrode aus dem Sulfidgemisch von  $CuS + Ag_2S$  wurde von Ross<sup>2</sup> beschrieben und Elektroden mit solchen Funktionsschichten werden kommerziell von der Firma Orion (USA) erzeugt. Sie dienen bisher zu chelatometrischen Titrationsbestimmungen<sup>6,7</sup> und im nichtwässrigen Medium<sup>8</sup>. Von Veselý, Grégr und Jindra wurden vor einiger Zeit reine Metallchalkogenide, sowie ihre verschiedenen festen Lösungen und ternäre Verbindungen<sup>3,9</sup> zur Konstruktion selektiver Elektroden eingesetzt. Auf Grund dieser Arbeiten wird im Institut "Monokrystal", Turnov (ČSSR) kommerziell eine selektive Kupferelektrode erzeugt, deren Funktionsschicht auf dem Monokristall des Kupfer(I)-selenids mit der annähernden Zusammensetzung  $Cu_{1,8}Se$  beruht. Die Grundeigenschaften dieser Elektrode werden in der vorliegenden Arbeit behandelt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Apparatur und Chemikalien

Die potentiometrischen Messungen wurden mit dem Apparat PHM4 und mit der GKE vom Typ K 4018 (Radiometer, Dänemark) durchgeführt. Bei der Kupferelektrode handelte es sich um den handelsüblichen Typ "Crytur 29-17" (Monokristall, Turnov ČSSR). Zur pH-Messung diente die Glaselektrode vom Typ G 202B (Radiometer, Dänemark). Die Temperatur aller gemessenen Lösungen betrug  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Das für die Einstellung der Ionenstärke der Lösung benützte Natriumnitrat wurde darüberhinaus mit Hilfe einer mit Dowex A-1 (Dow Chem. Comp., USA) beschickten Austauscherkolonne gereinigt. Bei der Herstellung der Lösungen gelangte redestilliertes, deionisiertes Wasser zur Anwendung.

Der Kupfergehalt der Kupfer(II)-nitratlösung wurde titrimetrisch mit ÄDTE gegen Glycinythymolblau (Fa. Lachema, Brno, ČSSR) als Indikator bestimmt.

Zur Messung diente das Element

$\text{Hg}; \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{KCl} (\text{ges.}) | \text{Meßlösung} || \text{Cu}_{1,8}\text{Se} || 0,001\text{M CuCl}_2 | \text{AgCl} (\text{s}); \text{Ag}^+$ , dessen Potential sich nach der Gleichung

$$E = \text{Konst.} + (2,303RT/2F) \cdot \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (1)$$

richtet, wo  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  die Kupfer(II)-Ionenaktivität,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $F$  die Faradaysche Konstante bezeichnen.

## ERGEBNISSE

## Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom pH-Wert

Die Abhängigkeit des Kupferelektrodenpotentials vom pH-Wert wurde bei Lösungen mit verschiedener  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration untersucht. Die Ionenstärke der Lösungen war konstant,  $\mu = 1$  ( $\text{NaNO}_3$ ) und der pH-Wert wurde mittels Zugaben sehr kleiner Volumina von destilliertem  $1\text{M-HNO}_3$  und  $1\text{M-NaOH}$  eingestellt. Die durch Volumänderung verursachten  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationsänderungen wurden vernachlässigt. Die Lösungen mit dem pH-Wert 1 wurden abgedunstet hergestellt. Die experimentell gewonnene Abhängigkeit des Kupferelektrodenpotentials vom pH-Wert ist in Abb. 1 veranschaulicht.

Bei höheren pH-Werten hydrolysieren die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionenlösungen in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration und der Ionenstärke des Mediums. Die Hydrolyse ist mit einem Absinken der  $\text{Cu}^{2+}$ -Aktivität und damit auch mit einem Absinken des Elektrodenpotentials verbunden. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, macht sich dieser Effekt in der  $0,1\text{M Cu}^{2+}$ -Lösung beim  $\text{pH} > 4,5$  und in der  $10^{-3}\text{M Cu}^{2+}$ -Lösung beim  $\text{pH} > 6,3$  geltend. Auch durch die Gesamtionenstärke wird der pH-Wert, bei dem ein deutliches Abscheiden von Hydrolysenprodukten erfolgt, beeinflusst. So erfolgt beispielsweise bei  $\mu = 0,3$  ein beachtliches Absinken der  $\text{Cu}^{2+}$ -Aktivität in der  $0,1\text{M Cu}^{2+}$ -Lösung beim  $\text{pH} > 4,9$ , also bei einem um 0,4 Einheiten höheren pH-Wert als bei  $\mu = 1$  ( $\text{NaNO}_3$ ).

Wie aus Abb. 1 des weiteren ersichtlich ist, ist das Elektrodenpotential im sauren Medium und bei niedriger  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration nicht nur von dieser Konzentration sondern auch vom pH-Wert abhängig. Mit sinkendem pH-Wert beobachtet man ein Anwachsen des Potentials, das sich umso markanter äußert, je kleiner die  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungskonzentration ist. Diese Abhängigkeit des Kupferelektrodenpotentials vom pH-Wert wird durch die Löslichkeit des Elektro-

denkristalls verursacht, die zwar im neutralen Medium sehr klein ist, sich jedoch mit sinkendem pH-Wert zufolge HSe- und H<sub>2</sub>Se-Bildung schnell erhöht. Durch die Cu<sup>2+</sup>-Ionen aus dem Elektrodenkristall wird die zu messende Aktivität der Kupfer(II)-Ionen und damit auch das Elektrodenpotential erhöht.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, konnte, wiewohl der Potentialunterschied zwischen den Lösungen bereits keinen theoretischen Wert erreichte (29,6 mV), ihre Konzentrationen 1 · 10<sup>-5</sup> M Cu<sup>2+</sup> und 1 · 10<sup>-6</sup> M Cu<sup>2+</sup> im pH-Bereich von 3–8 gut unterschieden werden. Durch die wesentlich niedrigere Gesamtionenstärke (0,03) und das Durchperlen der Lösungen mit gasförmigem Stickstoff konnten, wie Abb. 2 zeigt, die Lösungen mit Konzentrationen von 1 · 10<sup>-6</sup> bis 1 · 10<sup>-7</sup> M Cu<sup>2+</sup> gut unterschieden werden.

#### Selektivität gegenüber Kationen

Zur Charakterisierung der Elektrodenselektivität dienen laufend sog. Selektivverhältnisse<sup>10</sup>. Das Selektivverhältnis der Kupferelektrode gegenüber anderen zweiwertigen Kationen kann aus zwei potentiometrischen Messungen nach der Gleichung

$$\log K_{25^{\circ}\text{C}} = (E_{\text{Me}} - E_{\text{Cu}})/29,6 \quad (2)$$

berechnet werden, wo  $K$  das Selektivverhältnis,  $E_{\text{Cu}}$  das Kupferelektrodenpotential in der Kupfer(II)-Ionenlösung ( $I$ ) und  $E_{\text{Me}}$  das Kupferelektrodenpotential in der Lösung des zweiten Kations ( $II$ ) bezeichnen, wobei die Konzentration der Lösungen von ( $I$ ) und ( $II$ ) die gleichen sind und die Messung unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt wird.

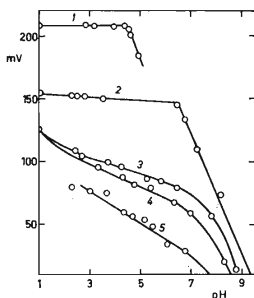


ABB. 1

Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom pH-Wert

Cu<sup>2+</sup>-Konzentration: 1 1 · 10<sup>-1</sup> M,  
2 1 · 10<sup>-3</sup> M, 3 1 · 10<sup>-5</sup> M, 4 1 · 10<sup>-6</sup> M,  
5 0. NaNO<sub>3</sub>-Konzentration: 1 0,7 M, 2 bis  
5 1,0 M. Mit Stickstoff durchperlt.

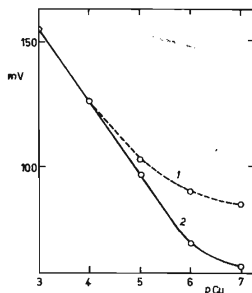


ABB. 2

Abhängigkeit von  $E$ -pCu

1 Gelösten Sauerstoff enthaltende Lösungen, 2 mit Stickstoff durchperlte Lösungen.  
pH = 6 ± 0,05, μ = 0,03 (NaNO<sub>3</sub>).

Zwecks Berechnung der Selektivverhältnisse für die  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ -Elektrode wurde ihr Verhalten in einer Reihe reiner Metallnitratlösungen mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  und  $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$  und bei zwei verschiedenen pH-Werten ( $3 \pm 0,1$  und  $5 \pm 0,1$ ) untersucht. Zwecks Sicherstellung größerer Reproduzierbarkeit der Elektrodenpotentiale wurde jede Lösung vor der Messung 20 Minuten mit Stickstoff durchperlt. Wie festgestellt wurde, wird die Kupferbestimmung von  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen selbst beim Verhältnis 10000:1 nicht gestört. Das Potential der zu untersuchenden Elektrode wird in den Lösungen dieser Kationen im wesentlichen durch die durch Lösen des Elektrodenmaterials beim gegebenen pH-Wert entstandene  $a_{\text{Cu}^{2+}}$ -Aktivität bestimmt und die zahlenmäßige Anführung der Selektivverhältnisse ist daher nicht zweckentsprechend. In Tabelle I sind lediglich die Selektivverhältnisse für  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen, gegen welche die Elektrodenselektivität etwas niedriger ist, angegeben, aber auch diese Verhältnisse sind vom pH-Wert abhängig.

Das Kupferelektrodenpotential wird durch die Gegenwart von  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen erheblich gestört. Die Selenide dieser Metalle sind noch weniger löslich als das Kupfer(I)-selenid und sie können sich also an der Elektrodenoberfläche bilden.

TABELLE I

Selektivverhältnisse der Kupferelektrode gegen  $\text{Pb}^{2+}$ 

Lösung I $\text{Cu}^{2+}$ , M	Lösung II $\text{Pb}^{2+}$ , M	K beim pH $3 \pm 0,1$	K beim pH $5 \pm 0,1$
0,1	0,1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—
0,01	0,01	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
0,001	0,001	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$

## Empfindlichkeit der Elektrode gegenüber Oxydations-Reduktionssubstanzen

In Lösungen mit niedriger  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionenaktivität und besonders in Lösungen von höchstens Kupferspuren Mengen enthaltenden Grundelektrolyten waren die Potentialmessungen schlecht reproduzierbar. Im Verlauf von 24 Stunden wurde in den Lösungen eine "Bewegung" des Potentials bis um 20 mV beobachtet. Die Ursache dieser Unstabilität ist in der Empfindlichkeit der zu untersuchenden Elektrode für den in der Lösung gelösten Sauerstoff zu suchen. Diese Empfindlichkeit ist auch als Grund für den unterschiedlichen Kurvenverlauf in Abb. 2 anzusehen.

Mit der Empfindlichkeit der  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ -Elektrode gegenüber Oxydations-Reduktionsstoffen kann auch ihre Reaktion auf die Änderung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenkonzentration erklärt werden. In reinen Lösungen von  $1 \cdot 10^{-3}\text{M-Fe}(\text{NO}_3)_3$  und  $1 \cdot 10^{-4}\text{M-Fe}(\text{NO}_3)_3$  wurde beim pH-Wert 3 ein Potentialunterschied von 31 mV gemessen.

## Titrimetrische Bestimmungen

Mit Hilfe der Kupferelektrode kann der Äquivalenzpunkt einer Reihe von chelatometrischen Titrationen, u.zw. hauptsächlich von Kupfer(II)-ionen indiziert werden. Wird jedoch der zu titrie-

renden Lösung eine gewisse Menge Kupfer(II)-Ionen in Form von Kupfer(II)-chelatonat zugegeben, können diese Ionen als "Indikator" für die potentiometrische Titration einer Reihe weiterer Metalle wie beispielsweise Zn, Ni, Cd, Ca, Mg, Th, Fe und La wirken<sup>6,7</sup>. Die selektiven Kupferelektroden können, wie Šúcha und Suchánek<sup>11</sup> zeigten, auch bei indirekten chelatometrischen  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmungen durch Rücktitration mit einer Kupfer(II)-salzstandardlösung herangezogen werden.

Für jede potentiometrische Titration mit der Kupferelektrode muß der geeignetste pH-Wert gefunden werden. Hierzu ist erforderlich, den Potentialunterschied zwischen der nicht zu Ende titrierten und der übertitrierten Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert zu vergleichen. Auf Grund der Abb. 3 sind die pH-Werte von 5–6 für die Titration von  $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Cu am geeignetsten. Auf einen solchen Wert kann das pH der zu titrierenden Lösung beispielsweise durch Zugabe von festem Urotropin (Hexamethylentetramin) eingestellt werden. Die potentiometrische und visuelle Titration von 1,3 mg Cu mit 0,01M-ÄDTE zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

#### DISKUSSION

Die Kupferelektrode "Crytur 29–17" ist für eine Reihe direkter potentiometrischer und titrimetrischer Kupferbestimmungen geeignet, wobei die noch nachweisbare Kupfermenge mehr durch die allgemeinen Verunreinigungen als auf Grund einer prinzipiellen Beschränkung bestimmt wird. Bei den experimentellen Arbeiten in Ionen-Gleichgewichtssystemen können mit dieser Elektrode, ähnlich wie mit einigen anderen Ionen-Selektivelektroden, extrem niedrige Aktivitäten, (weniger als  $10^{-10}\text{M}$ ) Cu bestimmt werden<sup>12</sup>. Diese hohe Empfindlichkeit der Kupferelektrode wurde durch die geringe Löslichkeit des  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  ermöglicht. Wiewohl das exakte Löslichkeitsprodukt dieses Selenids nicht gefunden wurde, kann auf Grund des Löslichkeitsproduktes anderer Chalkogenide ein Wert um  $10^{-56}$  vorausgesetzt werden. Da die Selenidlöslichkeit im Vergleich mit analogen Sulfiden noch etwas niedriger ist, sollte die Elektrode aus Kupfer(I)-selenid im Vergleich mit der analogen Elektrode aus Kupfer(I)-sulfid beim gegebenen

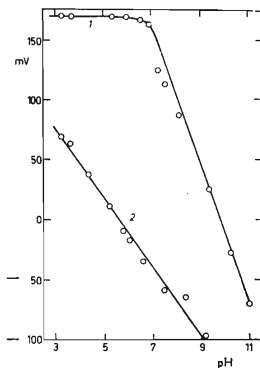


ABB. 3

Wahl des pH-Wertes bei der Kupfertitration mit ÄDTE

1 Abhängigkeit des Kupferelektrodenpotentials vom pH-Wert in  $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$ ; nicht zu Ende titriert. 2 Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom pH-Wert einer Lösung von  $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$   $\text{Cu}^{2+} + 6 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -ÄDTE (150% ÄDTE); übertitriert.

pH-Wert empfindlicher sein. Leider existieren bisher keine, eine Überprüfung dieser Tatsache ermöglichenden Versuchsdaten.

Ein gewisser Nachteil der untersuchten Elektrode besteht in der Abhängigkeit ihres Potentials von der Gegenwart von Oxydations-Reduktionsstoffen in Lösungen mit niedriger  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionenaktivität. Verringerung oder Liquidierung dieser Empfindlichkeit lassen sich voraussetzen, wenn bei der Elektrodenkonstruktion Mischkristalle vom Typ  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$  oder  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$  anstelle des reinen  $\text{Cu}_2\text{Se}$  herangezogen werden.

*Abschließend spreche ich Dr. J. Čadek und Dr. Z. Šulcek für das Interesse, das sie dieser Arbeit entgegenbrachten, meinen Dank aus.*

#### LITERATUR

1. Rechnitz G. A.: Anal. Chem. *41*, 109A (1969).
2. Ross J. W. jr.: *Ion-Selektive Electrodes*, S. 79, NBS 314 (R. A. Durst, Ed.), Washington 1969.
3. Veselý J.: *Selektivní iontové elektrody*, S. 62, Sammelwerk Interlab 69. Herausgegeben von Čsl. technicko-vědecká společnost, Ostrava 1969.
4. Rechnitz G. A., Lin Z. F.: Anal. Letters *1*, 23 (1967).
5. Růžička J., Tjell J. Ch.: Anal. Chim. Acta *41*, 346 (1970).
6. Baumann E. W., Wallach R. M.: Anal. Chem. *41*, 2072 (1969).
7. Ross J. W. Jr., Frant M. S.: Anal. Chem. *41*, 1900 (1969).
8. Rechnitz G. A., Kenny N. C.: Anal. Letters *2*, 395 (1969).
9. Veselý J., Grégr J., Jindra J.: Tschechoslow. Patentanmeldung PV 4378-69.
10. Srinivasan K., Rechnitz G. A.: Anal. Chem. *41*, 1203 (1969).
11. Šůcha L., Suchánek M.: *Seminář o iontových selektivních elektrodách*, Hrubá Skála, ČSSR (4.-5. II. 1970).
12. Durst R. A.: *Ion-Selective Electrodes*, S. 402, NBS 314 (R. A. Durst, Ed.), Washington 1969.

Übersetzt von F. Grundfestová.