BuAc und 4 ml HAc zugesetzt. Darauf wird erneut 5 min N_2 durchgeleitet, nach Abschalten des N_2 -Stroms das AC-rapid-Polarogramm registriert und Peak Nr.2 analytisch ausgewertet.

2. Bestimmung von P im ppb-Bereich

2a. Verteilung. 0,1–0,5 ml einer 10 ppm P-Lösung werden mit 5,0 ml der 0,24 M Molybdatlösung und 3 ml 5 N HCl versetzt, mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt und mit 20 ml BuAc 1–2 min geschüttelt. Nach Phasentrennung und Zentrifugieren werden 5 ml der BuAc-Phase mit 2 ml HAc und 3 ml reinem BuAc versetzt. Von dieser Lösung wurden zur Polarographie jeweils 0,5 ml zu 15 ml 0,25 M äthanolischer LiCl-Lösung gegeben. (Die Bestimmung ist aber noch bei einem Mischungsverhältnis BuAc-Lösung/äthanolischer LiCl = 1:1 einwandfrei.) Die Methode ist trotz der hohen Empfindlichkeit spezifisch für Phosphat und relativ unempfindlich gegen die sonst bei Ultraspurenbestimmungen häufigen Störungen durch Ad- und Desorption an den Gefäßwänden.

2b. Experimentelle Bedingungen der Polarographie

Stromempfindlichkeit	$1 \cdot 10^{-7}$ A/mm
Tropfzeit	$t = 3,7$ sec
Hg-Niveaugefäßhöhe	$h = 35,5$ cm
Temperatur	$t = 20^\circ\text{C}$
Ausfließgeschwindigkeit	$m = 2,46$ mg sec $^{-1}$
Lage der DC-Stufe (gegen Ag/AgCl in 1 M äthanolischer LiCl-Lösung)	$E_{1/2} = -1,50$ V

Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Die benutzten Feststoffe waren p.a.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie/Fonds der Chemie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

1. Grasshoff, K., Hahn, H.: diese Z. 168, 247 (1959).
2. Wünsch, G.: Dissertation, Münster 1968.

Prof. Dr. F. Umland

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
BRD-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9
Deutschland

Spectrophotometric Determination of Microgram Amounts of Copper(II) and Iron (III) with Solochrome Azurine B.S.

Spektrophotometrische Bestimmung von μg -Mengen Kupfer(II) und Eisen(III) mit Solochromazurin B.S.

C. L. SHARMA, S. N. TANDON, and SURINDER KUMAR
Department of Chemistry, University of Roorkee, India

Received April 16, 1971

Solochrome azurine B.S., which has already been employed for the estimation of beryllium and thorium [1] has now been used for spectrophotometric determination of copper(II) and iron(III).

The dye reacts with Fe(III) in acetate buffer of pH range 3.5 to 4.8 to form a deep violet 1:3 (metal/dye) complex and with Cu(II) in the pH range 6 to 8 to form a 1:2 (metal/dye) complex. The values of stability constants are 1.77×10^9 and 1.85×10^6 for iron and copper complexes. The complex of Fe(III) was found to obey the Lambert-Beer's law over the concentration range from 1.0 to 35 ppm for 1 cm cells at 600 nm. The copper complex obeyed the law over the range from 1.0 to 15 ppm at 525 nm. The mean sensitivity for iron and copper complex is 0.22 and 0.026 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/0.005$ absorbance unit. The molar absorptivity calculated over the range studied for iron complex is 2,500 and for copper complex is 10,820.

Fourfold excess of the dye is required for complete colour development. The violet colour of the Fe(III) complex remains stable only for about 1 h, and remains so even on heating to 60°C , while that of Cu(II) complex is stable for 2 days and to 70°C . Afterwards it fades and gets precipitated.

No interference has been found in the determination of Fe(III) in the presence of Na^+ , K^+ , Tl^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , UO_2^{2+} , VO_2^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , CN^- , SCN^- , $\text{B}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , persulphate, salicylate. The following ions do not interfere in the determination of copper(II): Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , I^- , F^- , CH_3COO^- , NO_3^- , SCN^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} .

Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{3+} , and AsO_4^{3-} cause serious interferences in the estimation of Fe(III) and Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , VO_2^{2+} , Be^{2+} , Ce^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} in the determination of Cu(II). The interferences due to the following ions in the determination of iron can be removed by addition of the reagents given in parenthesis: Cd^{2+} (2-mercapto benzothiazole); Sb^{3+} ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$); As^{3+} (S^{2-}); Zn^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} (CN^-); F^- , PO_4^{3-} (Zr^{4+}); CrO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (Cu^{2+}); MoO_4^{2-} (ascorbic acid). Similarly, in the case of copper the interferences can be eliminated by the addition of the following reagents: Zr^{4+} (SO_4^{2-}); CN^- , PO_4^{3-} (Co^{2+}); Cl^- , SO_3^{2-} (Hg^{2+}); $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (Mg^{2+}).

Reference

1. Sharma, C. L., Tandon, S. N.: Z. Anal. Chem. 250, 383 (1970).

Dr. C. L. Sharma
Vikas Nagar
Residence No. 150/8
University of Roorkee
Roorkee, U.P., India