DAS OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE VERHALTEN EINIGER ZWEIWERTIGER ELEMENTE IN RHODANID—HEXAMETHYLENTETRAMIN-LÖSUNGEN

DALIBOR WEISS

Institut für Erzforschung in Praha

Cd^{2+}, Ni^{2+} a Cu^{2+} lze stanovit v nově navrženém základním roztoku ještě v koncentracích 10^{-6} M. Získané poznatky byly využity při rozboru nerostných surovin.

Bei der Suche nach einer Grundlösung, die eine direkte polarographische Bestimmung des Nickels in Eisenerzen und Nickelstählen ermöglichen würde, wurde festgestellt, dass in einem komplexbildenden Elektrolyten, bestehend aus 0,1 M Ammoniumrhodanid, 0,4 M Hexamethylentetramin (Urotropin) und 0,5 M Ammoniumperchlorat, sich Nickel, sowie eine Reihe weiterer zweiwertigen Elemente, wie z. B. Blei, Kupfer, Cadmium, Eisen und Zink charakteristisch an der oszillopolarographischen Kurve der Funktion $dE/dt = f_1(E)$ äussern. Blei, Kupfer, Cadmium und Nickel bilden sehr scharfe, reversibile kathodische Einschnitte; Zink und Eisen bilden irreversibile Einschnitte (Abb. 1). Während sich die kathodischen Einschnitte von Blei, Zink und Eisen

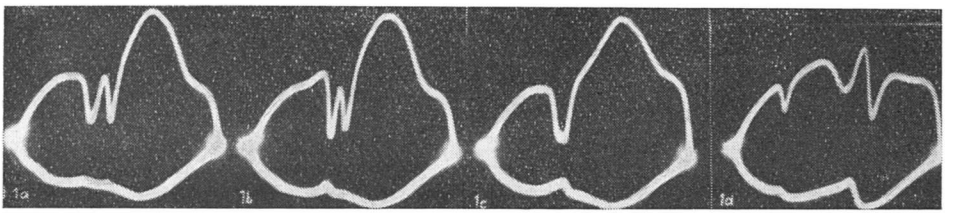

Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$-Kurve einiger Elemente in 0,1 M-NH_4SCN + 0,4 M Urotropin + + 0,5 M-NH_4ClO_4. Quecksilbertropfelektrode.
Einschnitte von *a*) 5,5 . 10^{-5} M-Cu + 8,5 . 10^{-5} M-Ni; *b*) 4,4 . 10^{-5} M-Cd + 8,5 . 10^{-5} M-Ni; *c*) 5,5 . 10^{-5} M-Cu + 4,4 . 10^{-5} M-Cd; *d*) 4,8 . 10^{-5} M-Pb + 1,5 . 10^{-4} M-Zn.

im Konzentrationsbereich von 10^{-5} M äussern, können Kupfer, Cadmium und Nickel bereits im Konzentrationsbereich von 10^{-6} M bestimmt werden. So bildet z. B. Nickel bereits bei einer Konzentration von 2 . 10^{-6} M einen messbaren Einschnitt. Eine solche Empfindlichkeit der Bestimmung ist überraschend und es ist schwer anzunehmen, dass sie nur einer zweielektronigen Reduktion der erwähnten Kationen entspricht. Um dieses anomale Verhalten zu erklären, haben wir das polarographische und oszillopolarographische Verhalten der erwähnten zweiwertigen Elemente in der Grundlösung, sowie in dessen einzelnen Komponenten untersucht.

Experimenteller Teil

Wir haben festgestellt, dass sich Kupfer, Cadmium und Nickel in den einzelnen Komponenten des Elektrolyten im Konzentrationsbereich von 10^{-6} M nicht bemerkbar machen, da die Erscheinung durch die Bildung einer Additionsverbindung des Rhodanids des entsprechenden Metalles mit Urotropin bedingt ist. Aus konzentrierten Lösungen konnten die Additionsverbindungen des Nickels, Cadmiums und Kupfers als Kristallhydrate isoliert werden.

Unter Verwendung zweier synchronisierter Tropfelektroden wurde festgestellt, dass die kathodischen Einschnitte der Elemente reduktiven Charakters sind. Die ermittelten Potentialwerte der Einschnitte sind in guter Übereinstimmung mit den nach der klassichen Polarographie bestimmten Halbstufenpotentialen (Tabelle 1). Alle erwähnten

Tabelle 1

Potentialwerte der Einschnitte von Elementen an der oszillopolarographischen Kurve $dE/dt = f_1(E)$ in 0,1 M-NH_4SCN, 0,4 M Urotropin und 0,5 M-NH_4ClO_4. Gemessen gegen die GKE

Element	Potential in V
Hg^{2+}	—0,07
Pb^{2+}	—0,40
Fe^{2+}	—0,50
Cu^{2+}	—0,59
Cd^{2+}	—0,62
Ni^{2+}	—0,71
Zn^{2+}	—1,10
NH_4^+	—1,85

zweiwertigen Elemente, bis auf Eisen, bilden in der Grundlösung, sowie in dessen einzelnen Komponenten mehr-oder weniger gut entwickelte, durch Diffusion limitierte polarographische Stufen. Die Höhe der Stufen entspricht einer zweielektronigen Reduktion.

Die Grundlösung, bestehend aus Ammoniumrhodanid, Urotropin und Ammoniumperchlorat, wirkt wie ein Puffer mit relativ kleiner Kapazität, dessen pH-Wert sich in der Kälte erst nach einiger Zeit stabilisiert. Bei konstanter Ionenstärke, die durch die Konzentration des Ammoniumperchlorats gegeben war, wurden die verschiedenen pH-Werte vor Zugabe von Urotropin durch verschiedene Konzentration von Perchlorsäure, resp. Ammoniak eingestellt. Es wurde festgestellt, dass der optimale pH-Wert, bei dem sich die Grösse des Einschnittes nicht ändert, im pH-Bereich von 4,8—5,5 liegt.

Die Grösse des kathodischen Einschnittes von Kupfer, Cadmium und Nickel ist der Konzentration im durchschnittlichen Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-6}$ M bis $9 \cdot 10^{-5}$ M direkt proportional. Über diesem Bereich limitiert die Grösse der Einschnitte.

Die Grösse der Einschnitte wird im hohen Masse von Gelatine beeinflusst. Bereits eine geringe Gelatinekonzentration, von der Grössenordnung von einigen Tausendstel Prozent, bewirkt eine merkliche Verkleinerung der Einschnitte. Der Einfluss von Gelatine ist bei Nickel der markanteste.

Deformierbare Ionen, wie z. B. Chloride, Bromide und Fluoride verkleinern etwas die kathodischen Einschnitte, während Jodide diese völlig verschwinden lassen.

Die Mehrzahl der mehrwertigen Kationen wird in der Grundlösung hydrolysiert. Aus diesem Grunde konnte nur der Einfluss einiger dieser Kationen, z. B. Molybdäns, Wolframs, Vanadins, des dreiwertigen Kobalts und Chroms, untersucht werden. Alle erwähnten Elemente verkleinern die Einschnitte der untersuchten zweiwertigen Elemente, falls diese in einem mehr als 1 : 1 Verhältnis vorliegen. Bei höheren Konzentrationen mehrwertiger Ionen kann an der oszillopolarographischen Kurve eine Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung beobachtet werden, die vor allem bei hoher Kobaltkonzentration gut ersichtlich ist (Abb. 2).

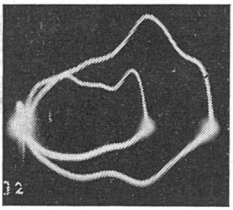

Abb. 2. Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung bedingt durch $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ M-Co^{2+} in 0,1 M-NH_4CNS, 0,4 M Urotropin und 0,5 M-NH_4ClO_4; $dE/dt = f_1(E)$-Kurve.

Die untersuchten zweiwertigen Elemente üben auch gegenseitig einen ungünstigen Einfluss aufeinander aus, falls sie in einem mehr als 1 : 1 Verhältnis vorliegen. Die Einschnitte von Kupfer und Cadmium koinzidieren beinahe; die Potentiale der Einschnitte von Cadmium und Nickel unterscheiden sich nur geringfügig. In der klassischen Polarographie koinzidieren die Stufen von Cadmium und Nickel. Zweiwertiges Eisen verkleinert schon in niedrigen Konzentrationen von der Grössenordnung von 10^{-5} M die Grösse der Einschnitte aller untersuchten zweiwertigen Elemente.

Ergebnisse

Aus den untersuchten Beziehungen geht hervor, dass die untersuchten zweiwertigen Elemente in den erwähnten Grundlösungen an der Quecksilberelektrode reduziert werden. Bei Kupfer, Cadmium und Nickel ist jedoch diese Reduktion wahrscheinlich mit einer Adsorption der entsprechenden Metallkomplexe an der Oberfläche der Quecksilbertropfelektrode verbunden. Verwendet man nämlich die strömende Elektrode, so ergeben sich zwar die typischen Einschnitte aller erwähnten Metalle, die Empfindlichkeit der Bestimmung des Kupfers, Cadmiums und Nickels ist jedoch um eine Grössenordnung herabgesetzt.

Das beschriebene oszillopolarographische Verhalten von Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink haben wir für die quantitative Bestimmung der erwähnten Elemente in einigen Erzen, sowie in Baryt, Dolomit, Calcit, in Flotationsabgängen, in Wässern sowie in einigen metallurgischen Produkten verwendet.

Die beschriebene Grundlösung dürfte auch bei der Bestimmung der zweiwertigen Elemente in gewissen anderen Materialien, wie z. B. in Bodenarten oder in biologischem Material Anwendung finden.

Sind gewisse störende Elemente oder hydrolysierende Ionen, wie z. B. Aluminium, Titan, Uran u. a. anwesend, so kann zu ihrer Maskierung Tiron verwendet werden. Auf diese Weise können auch Spuren von Kupfer, Cadmium und Nickel in manchen Metallen, wie z. B. in Aluminium, Indium, Cer, Zinn und Uran bestimmt werden.

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Cd^{2+}, Ni^{2+} und Cu^{2+}-Ionen kann in einem Gemisch von 0,1 м-NH_4CNS mit 0,5 м-NH_4ClO_4 und 0,4 м Hexamethylentetramin noch bei Konzentrationen von 10^{-6} м durchgeführt werden. Die Reduktion ist in diesem Falle wahrscheinlich mit der Adsorption der entstandenen Komplexe an der Elektrodenoberfläche verbunden. Dieses Verhalten wurde zu Analysen von Erzen ausgenützt. Zur Maskierung einiger störenden Elemente diente Tiron.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РОДАНИДО—ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОВЫХ РАСТВОРАХ

ДАЛИБОР ВЕЙСС

Институт исследования руд в Праге

Определение ионов Cd^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} можно производить в смеси 0,1 м-NH_4CNS с 0,5 м-NH_4ClO_4 и 0,4 м гексаметилентетрамином уже в концентрации 10^{-6} м. В этом случае восстановление вероятно сопряжено с адсорбцией образовавшегося комплекса на поверхности электрода. Это поведение было использовано для анализов руд. Для маскировки некоторых мешающих элэментов служил тирон.

Diskussionsbeiträge

J. Hetman fragt, ob es möglich wäre, einige Metalle wie Cu, Pb und hauptsächlich Ni neben Zn in Al zu bestimmen.

D. Weiss antwortet, dass solche Bestimmung ist nach Abtrennen des Zn durch K-Ferrocyanid und Maskieren des Al mit Tiron möglich.

Dr. Dalibor Weiss, Praha 15, Modřanská 23, Ústav pro výzkum rud.