

Anwendung der oszillographischen Polarographie in der quantitativen Analyse (XXII) Bestimmung von Spuren Mengen von Kupfer, Blei, Kadmium und Zink in Magnesium, Beryllium und Fluorwasserstoffsäure

P. BERAN, J. DOLEŽAL, P. PACÁK

*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Karlsuniversität,
Praha*

Es wird die Bestimmung von Kupfer, Blei, Kadmium und Zink in Beryllium und Magnesium beschrieben. Es wurde das Verhalten von verschiedenen Depolarisatoren in 0,1, 1 und 5 m-HF untersucht, und entweder die direkte Bestimmung von Verunreinigungen durch Messen der Einschnittiefen bei höheren Konzentrationen oder nach elektrolytischer Anhäufung der Depolarisatoren in eine hängende Quecksilbertropfelektrode aus 1 m-HF vorgeschlagen.

In einer der vorgehenden Mitteilungen [1] wurde die Bestimmung einiger Schwermetalle in Chlorwasserstoffsäure und in sehr reinem Aluminium und Zirkonium beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde die Erforschung der oszillographischen Bestimmung von Kupfer-, Blei-, Kadmium- und Zinkspuren in weiteren reinen Leichtmetallen (Magnesium und Beryllium) weitergeführt und es wurde weiter die Möglichkeit der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung von Verunreinigungen in Fluorwasserstoffsäure untersucht.

Experimenteller Teil

Reagenzien und Apparatur

In allen Experimenten wurden mit „p. a.“ bezeichnete Reagenzien verwendet. Sofern deren Reinheit ungenügend war (besonders Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Standardlösungen von Berylliumchlorid und Magnesiumchlorid), wurden die Reagenzien so gereinigt, wie es in der Mitteilung von P. Beran und Mitarbeiter [1] angeführt ist. Alle Messungen wurden mit dem Polarskop P 576 mit einer Elektrode nach L. Micka [2] ausgeführt, die übrige in dieser Arbeit angewandte Einrichtung ist in der zitierten Mitteilung ebenfalls beschrieben. Bei der Arbeit mit Fluorwasserstoffsäure war die nach Micka verwendete Elektrode in einem Polyäthylenröhrchen befestigt. Die Platinanode war in dem Raum des Polyäthylenröhrchens isoliert, der Boden des Röhrchens war mit Schaumpolystyren abgeschlossen.

Resultate

Mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit dieser Metalle mit dem Aluminium wurde ein ähnlicher Arbeitsgang gewählt wie in der vorgehenden Arbeit. Die Tabelle 1

Tabelle 1

Resultate der Analyse synthetischer Proben von Beryllium und Magnesium.

Beryllium: Proben 1—7, Magnesium: Proben 8—12.

Elektrolysendauern: Proben 1—4, 8, 9 $t = 2$ und 1 Minute

Proben 5, 6, 7 $t = 8$ und 4 Minuten

Proben 10—12 $t = 10$ und 5 Minuten

Probe No.	Depolarisator	Einschnitt	Gegeben		Gefunden		
			Konz. $\cdot 10^{-7}$ M	Gehalt $\cdot 10^{-4}$ %	Konz. $\cdot 10^{-7}$ M	Gehalt $\cdot 10^{-4}$ %	Rel. Abweichung %
1	Pb	K	1,93	1,72	2,18	1,94	13,0
	Cd	A	9,65	4,68	11,25	5,36	16,6
	Cu	K	14,48	3,96	16,70	4,58	15,3
	Zn	A	8,69	2,45	7,55	2,13	—13,1
2	Pb	K	9,09	8,66	7,90	7,53	—13,1
	Cd	A	18,18	9,36	15,20	7,83	—16,4
	Cu	K	18,18	5,28	17,20	5,00	—5,4
	Zn	A	45,45	13,60	50,99	15,23	12,0
3	Pb	K	4,84	4,33	5,36	4,79	10,5
	Cd	A	9,67	4,68	8,90	4,31	—7,9
	Cu	K	9,67	2,64	10,60	2,89	9,7
	Zn	A	9,67	2,72	8,85	2,49	—8,5
4	Pb	K	4,78	4,33	5,10	4,62	6,7
	Cd	A	9,57	4,68	11,10	5,43	16,8
	Cu	K	9,57	2,64	10,30	2,84	7,4
	Zn	A	19,14	5,44	19,80	5,65	3,9
5	Pb	K	6,97	6,04	7,40	6,41	6,2
	Cd	A	4,82	2,34	5,17	2,49	6,1
	Cu	K	4,82	1,32	5,10	1,38	4,7
	Zn	A	9,74	2,72	8,65	2,42	—11,2
6	Pb	K	9,61	8,66	10,00	9,01	4,1
	Cd	A	4,81	2,34	3,75	1,81	—21,9
	Cu	K	4,81	1,32	3,75	1,03	—21,9
	Zn	A	19,22	5,44	22,4	6,34	16,5
7	Pb	K	9,61	8,66	8,90	8,02	—7,4
	Cd	A	9,61	4,68	10,50	5,11	9,3
	Cu	K	4,81	1,32	5,90	1,62	22,6
	Zn	A	14,44	4,08	15,10	4,29	4,6
8	Pb	K	4,81	1,14	3,76	0,89	—21,8
	Cd	A	9,62	1,25	7,52	0,99	—21,8
	Cu	K	9,62	0,71	11,20	0,82	16,4
	Zn	A	14,42	1,09	16,80	1,27	16,9
9	Pb	K	9,57	2,30	10,45	2,51	9,2
	Cd	A	14,35	1,88	13,55	1,78	—5,6
	Cu	K	9,57	0,71	10,00	0,74	4,5
	Zn	A	9,57	0,73	11,10	0,85	16,0

Tabelle 1. Fortsetzung

Probe No.	Depolarisator	Einschnitt	Gegeben		Gefunden		
			Konz. $\cdot 10^{-7}$ M	Gehalt $\cdot 10^{-4}$ %	Konz. $\cdot 10^{-7}$ M	Gehalt $\cdot 10^{-4}$ %	Rel. Abweichung %
10	Pb	K	3,70	1,14	2,92	0,90	-21,2
	Cd	A	3,70	0,73	3,62	0,71	-2,3
	Cu	K	3,70	0,38	3,86	0,40	4,2
	Zn	A	14,82	1,46	17,43	1,72	17,6
11	Pb	K	8,59	2,07	7,43	1,80	-13,5
	Cd	A	8,59	1,12	7,43	0,97	-13,5
	Cu	K	9,54	0,76	8,55	0,68	-10,3
	Zn	A	19,08	1,46	19,50	1,49	2,2
12	Pb	K	4,81	1,14	3,50	0,83	-27,1
	Cd	A	8,67	1,12	8,70	1,12	0,3
	Cu	K	9,61	0,76	9,30	0,74	-3,2
	Zn	A	14,44	1,09	13,80	1,04	-4,4

zeigt, daß auch die bei der Analyse von synthetischen Proben dieser Metalle erzielten Resultate vollkommen ähnlich sind, d. h. sie erlauben die Bestimmung von größenordnungsmäßig 10^{-6} bis 10^{-8} M Konzentrationen dieser Metalle in der Lösung, d. h. 10^{-4} bis 10^{-6} % von Verunreinigungen im Metall.

Für praktische Proben wird dieser Arbeitsgang vorgeschlagen: 0,9 g metallischen Berylliums (2,4 g metallischen Magnesiums) werden in 20–30 ml redestillierter Chlorwasserstoffsäure in einem Quarztiegel gelöst (im Falle von Magnesium kann das Lösen bis 5 Stunden dauern). Nach dem Lösen wird die Lösung zur Konsistenz von Sirup eingengt, und wird nach Zugabe von 20 ml redestillierter Chlorwasserstoffsäure (22 %) in einen 100 ml Maßkolben überführt und mit redestilliertem Wasser aufgefüllt. Eine derart bereitete Lösung ist ungefähr 1 M mit Bezug auf das zu analysierende Metall, und 1 M mit Bezug auf Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung wird dann mittels der Methode der verkürzten Elektrolysenzeit analysiert. Die photographischen Aufnahmen der Kurven sind in Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

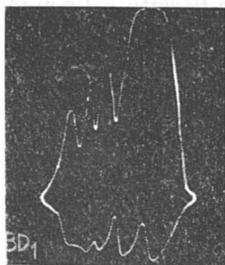


Abb. 1. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ bei der Bestimmung von Verunreinigungen in Beryllium.

1 M-Be²⁺ und 1 M-HCl; Pb²⁺ 3,15, Cd²⁺ 11,35, Cu²⁺ 9,9, Zn²⁺ $8,75 \cdot 10^{-7}$ M, hängende Quecksilbertropfelektrode, Elektrolysendauer 2 Min.



Abb. 2. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ bei der Bestimmung von Verunreinigungen in Magnesium.

1 M-Mg²⁺ und 1 M-HCl; Pb²⁺ 15,65, Cd²⁺ 8,6, Cu²⁺ 20,5, Zn²⁺ 6,2 · 10⁻⁷ M, hängende Quecksilbertropfelektrode, Elektrolysendauer 2 Min.

Im Falle der Analyse von Beryllium muß bemerkt werden, daß bei der elektrolytischen Separation von Metallen in den Quecksilbertropfen die Chlorwasserstoffsäurekonzentration im Bereich von 1—2 M behalten werden muß. Bei niedrigerer Säurekonzentration werden die Depolarisatoren sehr langsam am Quecksilber abgeschieden, bei höherer Säurekonzentration könnte das Zink nicht bestimmt werden.

Nach der angeführten Arbeitsweise wurde eine Magnesiumprobe analysiert. Das Resultat ist in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Resultate der Analyse einer Probe von reinem Magnesium der Fa. Johnson—Mathey, London

Probe No.	Gefunden		
	.10 ⁻⁷ M-Cu ²⁺	.10 ⁻⁷ M-Pb ²⁺	.10 ⁻⁶ M-Zn ²⁺
1	3,50	2,56	1,895
2	2,79	3,25	2,84
3	2,65	1,90	2,65
Durchschnitt	2,98	2,57	2,462
Korrektion	0,03	0,12	0,002
Entspricht	3,20 · 10 ⁻⁴ %	8,65 · 10 ⁻⁴ %	2,74 · 10 ⁻³ %
Atest	3,00 · 10 ⁻⁴ %	—	2,00 · 10 ⁻³ %

Sofern der Gehalt an Verunreinigungen in jeglichem Metall bedeutend höher wäre, als in Tabelle 2 angeführt, muß die für die Elektrolyse bereitete Lösung mit 1 M Chlorwasserstoffsäure verdünnt werden.

Bestimmung von Verunreinigungen in Fluorwasserstoffsäure

Die Fluorwasserstoffsäure ist bisher in der oszillographischen Polarographie nicht als Elektrolyt angewandt worden, obzwar die Frage eines Ersatzes für die Glaskapillare in mehreren polarographischen Arbeiten gelöst wurde [3—6]. In der oszillopolarographischen Mikroanalyse kann die Glaskapillare mit

Erfolg durch die hängenden Quecksilbertropfelektrode nach Micka ersetzt werden. Um den Anodenraum abzutrennen (die Platinelektrode löst sich im Verlauf der Elektrolyse in der Fluorwasserstoffsäure; die Oxydationsprodukte verursachen Störungen an den Kurven) wurde eine Polyäthylenröhre mit porösem Boden aus Schaumpolystyren verwendet: der Elektrolyt im Anodenraum war 1 M Chlorwasserstoffsäure.

Zuerst wurden die Depolarisationspotentiale, Q -Quotienten und pD -Werte der Einschnitte einzelner Depolarisatoren in Medien von 0,1, 1 und 5 M Fluorwasserstoffsäure gemessen. Mit Rücksicht darauf, daß die Werte in den einzelnen Elektrolyten keine bedeutenden Unterschiede zeigten, werden nur die in 1 M-HF erreichten Resultate angeführt (Tab. 3).

Durch direkte Messung der Einschnittiefen ist es gelungen, schnelle Bestim-

Tabelle 3

Werte der Depolarisationspotentiale, Q -Quotienten und pD der Katione einiger Metalle in 1 M-Fluorwasserstoffsäure

Metall	Einschnitt	E_{dep} (V)	Q	pD
Cu	K	-0,25	0,17	5,40
Zn	K	-1,30	0,76	5,01
	A	-1,04	0,64	5,01
Cd	K	-0,76	0,46	5,25
	A	-0,76	0,46	5,65
Pb	K	-0,62	0,34	5,38
	A	-0,62	0,34	5,21
Bi	K	-0,11	0,09	4,57
	A	-0,11	0,09	4,50
Sn	K	-0,65	0,38	3,97
	A	-0,65	0,38	3,78
Sb	K	-0,92	0,58	3,92
In	K	-0,73	0,44	5,12
	A	-0,73	0,44	5,35
Tl	K	-0,78	0,49	5,21
	A	-0,78	0,49	5,51

Tabelle 4

Konzentration von Verunreinigungen in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure die direkt, ohne Elektrolyse in der Probe bestimmt werden können

Metall	Konzentration	Metall	Konzentration
Pb	8 10^{-3} %	Sb	2 10^{-1} %
Cd	4 10^{-3} %	Sn	2 10^{-1} %
Cu	6 10^{-3} %	In	6 10^{-3} %
Zn	2 10^{-2} %	Tl	10^{-2} %

mungen dieser Depolarisatoren noch in den in Tabelle 4 angegebenen Konzentrationen (Abb. 3) auszuführen. Auf diese Weise, d. h. mittels der Methode

Tabelle 5

Resultate der Analyse von synthetischen Fluorwasserstoffsäure-Proben

Depolarisator	Gegeben $\cdot 10^{-7}$ M	Konzentration	Gefunden $\cdot 10^{-7}$ M	Abweichung $\cdot 10^{-7}$ M	Rel. Abweichung, %
Pb	9,64	$0,96 \cdot 10^{-5}$ M-Fe ³⁺	10,7	1,06	11,8
Cd	7,20		6,9	-0,30	-4,2
Cu	7,20		6,9	-0,30	-4,2
Zn	14,46		11,5	-2,96	-20,4
Pb	9,57	$7,70 \cdot 10^{-5}$ M-Fe ²⁺	10,2	0,63	6,6
Cd	7,15		6,5	-0,65	-9,1
Cu	7,15		6,4	0,75	-10,7
Zn	14,35		2,0	-12,35	-85,5
Pb	7,78	$0,97 \cdot 10^{-5}$ M-Fe ³⁺	6,5	-1,28	-16,5
Cd	4,86		5,0	0,14	2,9
Cu	5,83		4,9	-0,93	-16,0
Zn	9,72		3,2	-6,52	-67,1
Pb	7,76	$3,87 \cdot 10^{-5}$ M-Fe ³⁺	8,0	0,24	3,1
Cd	4,84		4,7	-0,14	-2,9
Cu	5,81		3,6	-2,21	-38,1
Zn	9,69		1,1	-8,59	-88,7
Pb	9,60	0	11,7	2,10	21,9
Cd	7,20		8,4	1,20	17,0
Cu	8,64		7,4	-1,24	-14,4
Zn	14,40		15,8	1,40	9,7
Pb	9,60	$0,95 \cdot 10^{-5}$ M-Co ²⁺	11,7	2,10	21,9
Cd	7,20		8,7	1,50	20,8
Cu	8,64		7,2	-1,44	-16,2
Zn	14,40		-	-12,00	-82,5
Pb	9,60	$0,95 \cdot 10^{-5}$ M-Ni ²⁺	7,2	-2,40	-24,9
Cd	7,20		7,20	0	0
Cu	8,64		2,4	-6,44	-72,5
Zn	14,40		2,7	-11,70	-81,1
Pb	9,64	$0,96 \cdot 10^{-5}$ M-Cr ³⁺	10,0	0,36	3,7
Cd	7,20		6,4	-0,80	-12,2
Cu	7,23		5,6	-1,63	-22,6
Zn	14,40		13,2	-1,26	-8,7
Pb	9,57	$7,70 \cdot 10^{-5}$ M-Cr ³⁺	12,5	2,93	30,6
Cd	7,15		7,5	0,35	4,9
Cu	7,17		3,1	-4,07	-56,8
Zn	14,35		1,0	-13,35	-93,0

Abb. 3. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ bei der Bestimmung von Verunreinigungen in HF. 20 ml 1 M-HF mit 10^{-4} M- Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , hängende Quecksilbertropfelektrode.

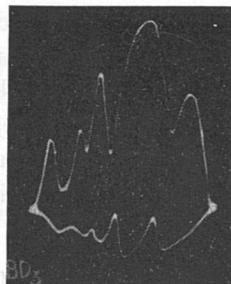


Tabelle 6

Gehalt an Verunreinigungen in HF p. a. ungarischer Produktion

Probe No.	Gefunden		
	$\cdot 10^{-8}$ M- Pb^{2+}	$\cdot 10^{-8}$ M- Zn^{2+}	$\cdot 10^{-8}$ M- Cu^{2+}
1	3,13	4,93	1,40
2	3,80	5,43	0,79
3	0,84	0,77	0,63
4	0,74	1,81	0,58
Durchschnitt	2,13	3,24	0,85
Entspricht	0,8 10^{-5} %	4,2 10^{-6} %	1,0 10^{-6} %

Tabelle 7

Gehalt an Verunreinigungen in HF, die im Laboratorium aus destilliertem Wasser und gasförmigem HF zubereitet wurde

Probe No.	Gefunden		
	$\cdot 10^{-8}$ M- Pb^{2+}	$\cdot 10^{-8}$ M- Zn^{2+}	$\cdot 10^{-8}$ M- Cu^{2+}
1	8,90	6,20	0,92
2	4,30	4,10	2,30
3	5,60	3,30	1,20
Durchschnitt	6,27	4,53	1,47
Entspricht	2,6 10^{-5}	5,9 10^{-6}	1,8 10^{-6} %

der Kalibrationskurve, wurden $1,62 \cdot 10^{-2}$ % Blei in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure (p. a.) der Fa. Lachema bestimmt.

Um niedrigere Konzentrationen der Verunreinigungen zu bestimmen war es nötig, die Fluorwasserstoffsäure auf 1 M zu verdünnen und nach einer Elektrolysenzeit von 2 Minuten wurde die Auswertung mittels der Methode der verkürzten Elektrolysenzeit [1] vorgenommen. So ist es gelungen, Kupfer,

Blei, Kadmium und Zink in Konzentrationen der Größenordnung 10^{-7} M mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, wie aus einigen Beispielen synthetischer Proben in Tabelle 5 hervorgeht.

Resultate der Bestimmung von Verunreinigungen einmal in Fluorwasserstoffsäure ungarischer Produktion, einmal in gereinigter Fluorwasserstoffsäure der Fa. Lachema, sind in Tabellen 6 und 7 angeführt.

POUŽITIE OSCILOGRAFICKEJ POLAROGRAFIE V KVANTITATÍVNEJ ANALÝZE (XXII)

P. Beran, J. Doležal, P. Pacák

Ústav analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty, Karlova univerzita,
Praha

Opisuje sa oscilopolarografické stanovenie Cu, Pb, Cd a Zn v berýliu a v horčíku po predchádzajúcom nahromadení týchto kovov na elektróde. Ďalej sa uvádza ich stanovenie v kyseline fluorovodíkovej.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ (XXII) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕДИ, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В МАГНИИ, БЕРИЛЛИИ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЕ

П. Беран, Я. Долежал, П. Пацак

Институт аналитической химии Естественного факультета, Карлов университет,
Прага

Описано осциллополярографическое определение Cu, Pb, Cd и Zn в бериллии и магнии после предварительного электролитического накопления этих металлов. Кроме того, было произведено определение следов этих металлов в плавиковой кислоте.

Preložil I. Smoleř

LITERATUR

1. Beran P., Doležal J., Mrázek D., *J. Electroanal. Chem.* **6**, 381 (1963).
2. Micka L., *Chem. listy* **55**, 474 (1961).
3. Clifford A. F., Balog G., *Nuclear Sci. Abstr.* **5** (17), 694, (1951).
4. Sargent J. W., Clifford A. F., Lemmon W. R., *Anal. Chem.* **25**, 1727 (1953).
5. Griffiths V. S., Parker W. J., *Anal. Chim. Acta* **14**, 194 (1956).
6. Helen P. R., *Anal. Chem.* **34**, 1714 (1962).

Eingegangen am 16. September 1963