

ANWENDUNGSMÖGLICHKEIT EINER VIBRIERENDEN PLATINELEKTRODE IN DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE (Vorläufige Mitteilung)

ROBERT KALVODA

Polarographisches Institut an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
in Praha

Pomocí vibrační Pt-elektrody je zkoumáno chování iontů Au^{3+} , Ag^+ , Hg^+ , Cl^- , Br^- a J^- . Au, Ag a Hg lze sledovat po předchozím elektrolytickém nahromadění na elektrodě i při koncentraci 10^{-6} M.

Eine Platinelektrode, die bis zu Potentialen von zirka $+1,5$ V g. GKE polarisiert werden kann, ermöglicht einige Elektrodenvorgänge (hauptsächlich Oxydationen, die bei positiven Potentialen durchlaufen) polarographisch zu verfolgen. In der oszillographischen Polarographie wurde diese Elektrode nur selten angewendet und das noch in Fällen, wo wahrscheinlich auch die Quecksilberelektrode gute Dienste geleistet hätte [1]. Nach den nicht veröffentlichten Versuchen von M. Heyrovský und A. A. Vlček [2] können mit Hilfe der Pt-Elektrode Einschnitte der Cl^- , Br^- und J^- -Ionen beobachtet werden.

In dieser vorläufigen Mitteilung wird auf einige Anwendungsmöglichkeiten der Pt-Elektrode beim Verfolgen einiger Reaktionen, die an der Quecksilberelektrode nicht durchlaufen, gezeigt.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die Versuche wurden mit einer vibrierenden Pt-Elektrode nach L. Jenšovský [3] durchgeführt. Bei dieser Elektrodenanordnung wird am Anker eines polarisierten Relais ein Glasröhrchen, in welches die eigentliche Pt-Elektrode in Form eines Drahtes vom Durchmesser 0,5 mm eingescholzen ist, befestigt. Der Platindraht wird beim Eintritt in das Glasröhrchen abgeschnitten, sodass eine Elektrode mit kleiner Oberfläche entsteht. Das Relais wird durch Netzstrom von 220 V mit der Frequenz 50 Hz gespeist. Als Bezugselektrode fand ein Graphitstab Anwendung.

Die Potentiale der Einschnitte an der Kurve $dE/dt = f_1(E)$ wurden am Leuchtschirm des Polaroskops P 576 mit Hilfe einer früher beschriebenen Anordnung gemessen [4].

Ergebnisse

Das Hauptinteresse wurde dem Studium des Verhaltens von Gold-, Silber- und Quecksilberionen gewidmet. Von den verschiedenen erprobten Grundlösungen wurden 1 M- HNO_3 und 1 M- H_2SO_4 angewendet. In diesen Lösungen wurde noch dazu das Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide studiert. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt Tabelle 1.

Tabelle 1

Einschnittpotentiale in 1 M-HNO₃ (g. GKE) in Volt

| | Kathodischer Einschnitt | | Anodischer Einschnitt | | |
|-----------------------------------|----------------------------|-------|--------------------------|-------|-------------------|
| Hg ⁺ , Ag ⁺ | +0,40 | | +0,80 | +0,40 | |
| Au ³⁺ | +0,75 | | +1,25 | | |
| Cu ²⁺ | | | +0,45 ^a | | 0,00 ^b |
| Cl ⁻ | +0,90 | +1,15 | +1,15 | | |
| Br ⁻ | +0,80 | +1,05 | +0,80 | | |
| J ⁻ | +0,25 | | +1,15 | +1,05 | +0,30 |

a — Sichtbar erst bei der Konzentration 10⁻² M

b — Sichtbar erst bei der Konzentration 10⁻¹ M

Die gut entwickelten, zum Messen geeigneten Einschnitte sind dick gedruckt.

Ion Au³⁺

Eine Andeutung des Einschnittes entsteht schon bei der Konzentration von 5 · 10⁻⁵ M (Abb. 1). Dieser Einschnitt vertieft sich mit der Zeit allmählich bei gleichzeitigen Erscheinen eines anodischen Einschnittes. Diese Erscheinung hängt mit der Abscheidung

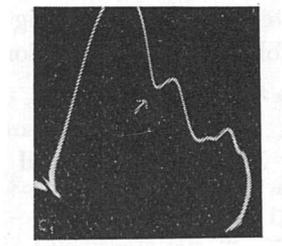


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Au³⁺ von der Konzentration 5 · 10⁻⁵ M in 1 M-HNO₃; kathodischer Teil der Kurve.

des Goldes auf der Elektrode zusammen; wird dann die Elektrode abgespült und in eine reine Grundlösung übertragen, verschwindet langsam der Einschnitt in Folge der Wiederauflösung der Goldschicht. Dieses Experiment zeigt auch auf die Möglichkeit einer mikroanalytischen Bestimmung nach vorangehender elektrolytischer Anhäufung des Produktes an der Elektrode. So z. B. wurde nach 5 Minuten langer Elektrolyse der Einschnitt bei einer Konzentration von 10⁻⁶ M-Au³⁺ verfolgt. Der Einschnitt wurde auch nicht durch die Anwesenheit von 10⁻² M Kupfer(II)ionen in der Lösung gestört.

Ion Hg⁺ und Ag⁺

Ein gut messbarer anodischer Einschnitt entsteht schon bei Konzentrationen von rund 5 · 10⁻⁵ M. Bei der Konzentration 10⁻² M entstehen dann weitere Einschnitte. Die Einschnitte sind nicht durch den Überschuss von Cu²⁺ gestört (Abb. 2). Es besteht auch die

Möglichkeit der Bestimmungen von Quecksilber bei Konzentrationen unter 10^{-5} M nach vorangehender Elektrolyse (Abb. 3).

Wird die Elektrode nicht bis zu den äusserst erreichbaren positiven Potentialen polarisiert, vertiefen sich die bei grösseren Konzentrationen beobachtbaren Einschnitte; der

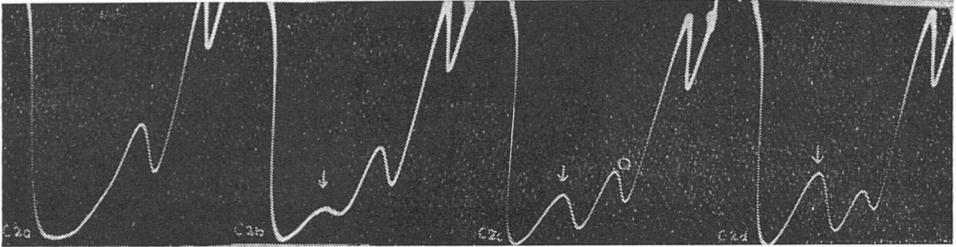


Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Ag^+ in Anwesenheit von 1,5 M- Cu^{2+} und 1 M- HNO_3 . Konzentration des Ag^+ : a) 0; b) 0,5; c) 1,0; d) $2,0 \cdot 10^{-3}$ M; anodischer Teil der Kurve.

Einschnitt bei +0,80 V verschwindet aber. Durch Beschränken der negativen Potentiale verschwinden zuerst die schon erwähnten anodischen Einschnitte; durch weitere Herabsetzung der Gleichstromkomponente verschwindet auch der Einschnitt bei +0,80 V. Nach vorangehender Elektrolyse vertiefen sich am meisten die positiven anodischen Einschnitte. Das Verhalten von Ag^+ ähnelt dem des Hg^+ .

Ion Cl^-

Bei der Konzentration von 10^{-2} M entsteht ein kathodischer Einschnitt; beim Vergrössern der Konzentration wird noch ein anodischer Einschnitt bei +1,15 V sichtbar,



Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Hg^+ von der Konzentration $2,5 \cdot 10^{-6}$ M nach 5 Minuten langer Elektrolyse, 1 M- HNO_3 .



Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von Halogeniden. 1. $3 \cdot 10^{-2}$ M- Cl^- ; 2. $2,5 \cdot 10^{-2}$ M- Br^- ; 3. und 3'. $5 \cdot 10^{-4}$ M- J^- ; 1 M- HNO_3 .

zu dem sich bei weiterer Konzentrationserhöhung ein reversibler kathodischer Einschnitt bildet. Bei diesem Potential endet auch die Kurve bei einer Konzentration $5 \cdot 10^{-1}$ M von Cl^- -Ionen; der Einschnitt bei +0,90 V bleibt aber sichtbar (Abb. 4).

Ion Br^-

Ähnliches Verhalten wie bei Cl^- wurde auch bei Br^- beobachtet, nur mit dem Unterschied, dass sich zu dem kathodischen Einschnitt bei +0,8 V gleichzeitig ein reversibler

anodischer bildet. Bei grösserer Konzentration endet die Kurve beim Potential des zweiten kathodischen Einschnittes bei +1,05 V.

Ion J^-

Bei Konzentrationen von 10^{-3} M entsteht zuerst ein anodischer Einschnitt bei +1,15 V; bei weiterer Konzentrationserhöhung entsteht ein kathodischer Einschnitt bei +0,25 V und bei Konzentration von $1 \cdot 10^{-1}$ M noch weitere anodische. Es wurde festgestellt, dass auch diese anodische Einschnitte einen elektrolytischen Ursprung haben; beim Erhöhen der Konzentration des Jodides wird der Grenzpunkt, bei dem die Kurve in der Richtung der positiven Potentiale endet, zuerst zum Potential +1,05 V und bei weiterer Konzentrationserhöhung bis auf +0,3 V verschoben. In diesem Falle verläuft also die Kurve im Potentialbereich von +0,30 zu -0,45 V g. GKE.

In 1 M- H_2SO_4 -Lösung wurden ähnliche Resultate erhalten; die gemessenen Potentialwerte haben sich in manchen Fällen um zirka 50—100 mV unterschieden, doch diese Abweichungen sollen der Ungenauigkeit beim Messen zugeschrieben werden.

Diskussion

Beim Vergleich der Platinelektrode mit der Quecksilberelektrode muss gleich gesagt werden, dass an der Platinelektrode bei weitem nicht so ideale Kurven erhalten werden. Die Kurve der Grundlösung ist hier deformiert durch eine Reihe von Einschnitten und Verbuchtungen, deren Gestalt und Grösse sich mit der Einstellung der Stromwerte ändert. Die Empfindlichkeit dieser Elektrode ist viel geringer (mit Ausnahme von Au, Hg und Ag). Gut sichtbare Einschnitte entstehen erst bei einer Konzentration von 10^{-2} M; dies zeigte sich als ein Nachteil, besonders beim Verfolgen einiger organischen Verbindungen (Diphenylamin, Dimethylanilin, Chloranilin, Benzidin usw.), bei denen in Folge ihrer schlechten Wasserlöslichkeit in Alkohollösungen gearbeitet werden musste. Das Ethanol deformierte oft die Einschnitte dieser Verbindungen.

Der Mechanismus der Elektrodenvorgänge bei den in dieser Arbeit verfolgten Verbindungen wurde nicht näher studiert. Einige Schlussfolgerungen können aber nach dem Vergleich der Potentiale der Einschnitte mit den Oxydation-Reduktionspotentialen entzogen werden:

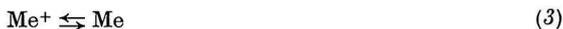


So z. B. bei den Halogeniden kann mit der Reaktion vom Typ (1) gerechnet werden und zwar bei +0,80 V bei Br^- , +1,15 V bei Cl^- und +0,25 V bei J^- . Der anodische Jodideinschnitt bei +1,15 V stimmt mit der polarographischen Stufe, die I. M. Kolthoff und J. Jordan [5] bei Anwendung einer rotierenden Pt-Elektrode beobachteten überein. Diese Stufe haben die Autoren der Reaktion (2) zugeschrieben:



Bei den anderen Halogeniden handelt es sich bei den positiven Potentialen wahrscheinlich um ähnliche Reaktion.

Im Falle der Gold-, Quecksilber- und Silberionen kommt es bei negativen Potentialen wahrscheinlich zur Reaktion (3), was auch durch das Vertiefen dieser Einschnitte bei elektrolytischer Anhäufung des Metalles auf der Elektrode bewiesen wird. Bei positiven Potentialen kommt es wahrscheinlich zur Reaktion (4):



Die Abhängigkeit dieser Einschnitte von der Gleichstromkomponente muss ausführlicher studiert werden.

Die erzielten Resultate deuten an, dass die vibrierende Pt-Elektrode sogar zu quantitativen Messungen angewendet werden könnte. Ein gewisses Hindernis ist in den zeitlichen Veränderungen der Gestalt der Kurven, was bei der Konstruktion einer Kalibrationskurve Schwierigkeiten mitbringen könnte. Es wäre deshalb vorteilhaft mit der speziellen, in der Arbeit [6] beschriebenen Titrationstechnik zu arbeiten. Es werden auch mikroanalytische Bestimmungen nach vorangehender Elektrolyse durchführbar sein, wie es am Beispiel von Hg, Ag und Au gezeigt wurde; diese Bestimmungen können auch im Überschuss von Metallionen, die an dieser Elektrode nicht der Reduktion unterliegen, durchgeführt werden.

Herrn O. Lasota gehört mein Dank für die Herstellung der vibrierenden Pt-Elektrode.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer vibrierenden Pt-Elektrode wurden Lösungen von Au, Ag, Hg, J, Br und Cl-Ionen oszillopolarographisch untersucht. Die Kurven $dE/dt = f_1(E)$ wurden am Leuchtschirm des Polaroskops P 576 verfolgt. Nach vorangehender elektrolytischer Anhäufung wurden Au, Ag und Hg auch in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-6}$ m erfassbar.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ВИБРИРУЮЩЕГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ (Предварительное сообщение)

РОБЕРТ КАЛВОДА

Полярграфический институт Чехословацкой академии наук в Праге

С помощью вибрирующего платинового электрода исследовались осциллополярграфически растворы Au, Ag, Hg, J, Br и Cl-ионов. На экране Поляроскопа P 576 наблюдались кривые $dE/dt = f_1(E)$. После предварительного электролитического обогащения можно было открыть Au, Ag, Hg еще в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ м.

LITERATUR

1. Green J. H., Australian J. Chem. 7, 197 (1954). — 2. Heyrovský M., Vlček A. A., bisher nicht veröffentlicht. — 3. Jenšovský L., Chem. Technik 8, 360 (1956). — 4. Kalvoda R., Collection 21, 825 (1956). — 5. Kolthoff I. M., Jordan J., J. Am. Chem. Soc. 75, 1571 (1953). — 6. Kalvoda R., im Druck.

Dr. Robert Kalvoda, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.

Diskussionsbeiträge

H. Jehring bemerkt, dass die Anwendung der Pt-Elektrode in der oszillographischen Polarographie die Möglichkeit der Forschung von Deckschichten an festen Elektroden andeutet.

R. Kalvoda fügt zu, dass die festen Elektroden bald vergiftet werden, was aus den Versuchen mit organischen Verbindungen hervorgeht. Die Ergebnisse sind dann unreproduzierbar.