

ANWENDUNG DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE (XVIII) ANALYSE EINIGER LEGIERUNGEN

RUDOLF JEZDINSKÝ

Polarographisches Institut an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
in Praha

Je popsáno rychlé stanovení Cu, Zn, Pb a Ni v některých slitinách. Byla vypracována metoda stanovení, při níž se neuplatňuje vzájemné ovlivňování zářezů.

Der Gegenstand dieser Arbeit ist das Studium der Möglichkeiten, die oszillographische Polarographie in der metallurgischen Analyse anzuwenden.

Bisher fand die oszillographische Polarographie in der Metallanalyse nur kleine Anwendung. Der Grund lag hauptsächlich darin, dass man bei der Bestimmung mehrerer Elemente nebeneinander mit einer Beeinflussung der einzelnen Einschnitte rechnen muss. Deswegen wurde zuerst eine neue quantitative Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, mehrere Elemente nebeneinander zu bestimmen und den gegenseitigen, störenden Einfluss zu eliminieren.

Experimenteller Teil

Apparatur

Alle Versuche wurden mit dem Polaroskop P 576 durchgeführt. Bei der oszillographischen Titration wurde mit 0,5 ml Mikrobyretten, die mit einer mikrometrischen Schraube versehen wurden, gearbeitet.

Resultate

Bei allen Bestimmungen wurde derart vorgegangen, dass zuerst die Tiefe des *anodischen* Einschnittes der mit der Grundlösung vermischten Probe festgestellt wurde (Lösung A). Dann wurde diese Lösung (A) durch eine andere (Lösung B) ersetzt, die einen gewissen Bruchteil der Probelösung, die ins erste Gefäß zugefügt wurde, enthält. Diese zweite Lösung wird nun so lange abwechselnd mit den Masslösungen der einzelnen Elemente titriert, bis dieselbe Einschnittstiefe wie bei der Lösung (A) gemessen wird. Aus dem Titrationsverbrauch wird dann der Inhalt, um welchen sich die Lösungen (A) und (B) unterscheiden, festgestellt und danach die Konzentration der Probe bestimmt.

Von den zahlreichen Bestimmungen [1] die mit Hilfe dieser neuen Titrationstechnik durchgeführt wurden, werden einige Beispiele erwähnt.

Bestimmung von Cu und Zn in Mg-Legierungen

Zusammensetzung der Legierungen:

Probe No 151: Zn 3,10 %; Cu 0,20 %; Mn 0,38 %; Al 6,00 %; Si 0,05 %; Mg 90,27 %.

Vorbereitung der Probelösung

Zu zirka 500 mg genau abgewogener Legierung wurde in einem Messkolben auf 50 ml nach der Zugabe einiger ml Wasser 10 ml konzentrierter HNO_3 langsam zugefügt. Nach dem Auflösen wurde der Kolben auf 50 ml aufgefüllt.

Zusammensetzung der untersuchten Lösungen

Cu-Bestimmung

Das Elektrolysengefäß *A* enthielt 3 ml der Probelösung und 5 ml 1 M- NaNO_3 , das zweite Gefäß (*B*) 2 ml der Lösung und 6 ml 1 M- NaNO_3 . Die Lösung (*B*) wurde so lange mit der Cu-Masslösung titriert, bis dieselbe Einschnittstiefe wie in der Lösung (*A*) festgestellt wurde. Im Falle kleinerer Konzentrationen wurde mit Lösungen die NH_4CNS enthielten, gearbeitet. In dieser Lösung entstand nämlich der Cu-Einschnitt bei erheblich kleineren Konzentrationen (Abb. 1).

Zusammensetzung der Lösungen:

A. 1,5 ml der Probelösung + 5,5 ml 1 M- NaNO_3 + 0,5 ml 0,1 M- NH_4CNS ,

B. 1 ml der Probelösung + 6 ml 1 M- NaNO_3 + 0,5 ml 0,1 M- NH_4CNS .

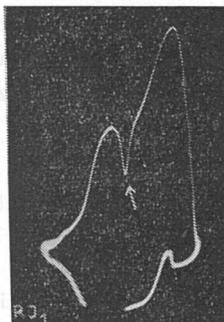


Abb. 1. Der Cu-Einschnitt an der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve bei Bestimmung in Mg-Legierungen.

Konzentration des Cu 0,002 mg/ml in 1 M- NaNO_3 + 0,5 M- HNO_3 + 0,1 M- NH_4CNS .

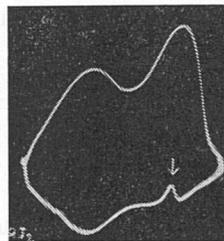


Abb. 2. Der Zn-Einschnitt an der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve bei Bestimmung in Mg-Legierungen.

Konzentration des Zn 0,03 mg/ml in 1 M- NaNO_3 + 0,5 M- HNO_3 .

Zn-Bestimmung

Zusammensetzung der Lösungen:

A. 1 ml der Probelösung + 9 ml 1 M- NaNO_3 ,

B. 0,5 ml der Probelösung + 9,5 ml 1 M- NaNO_3 .

Die Cu-Masslösung enthielt in 1 ml 0,5085 mg Cu und die Zn-Masslösung 0,8526 mg Zn (Abb. 2).

Bestimmung von Cu, Pb, Ni und Zn in Messing und Bronze

Zusammensetzung der Legierungen:

Messing: Zb 36 — Sn 0,02 %; Cu 61,65 %; Fe 0,09 %; Al 0,20 %; Mn 1,35 %;
Ni 0,06 %; P 0,020 %; Zn 36,61 %;

Zb 37 — Sn 0,26 %; Cu 68,90 %; Pb 0,64 %; Fe 0,89 %; Al 2,34 %;
Mn 1,05 %; Ni 0,18 %; P 0,094 %; Zn 25,64 %.

Bronze: B 744 — Sn 1,01 %; Cu 59,03 %; Fe 1,01 %; Al 1,53 %; Sb 0,004 %;
Zn 35,17 %; Pb 2,12 %; Ni 0,14 %; Si 0,013 %; P 0,046 %.

B 542 — Sn 0,57 %; Cu 52,25 %; Fe 2,04 %; Al 0,44 %; Sb 0,08 %;

Mn 2,25 %; Zn 40,72 %; Pb 0,95 %; Ni 0,58 %; Si 0,006 %;

Bi 0,018 %.

Al-Bronze 2: Al 9,95 %; Cu 84,6 %; Fe 0,68 %; Mn 0,95 %; Zn 0,03 %; Pb 0,03 %;
Ni 4,24 %; Sn 0,06 %.

Vorbereitung der Probelösungen

Einwaagen: 1. bei Cu und Zn zirka 100 mg

2. bei Pb zirka 500 mg

3. bei Ni zirka 100 mg

Tabelle 1

Cu-Bestimmung in der Legierung No 151

| No | angegebener Inhalt % | Titrationss- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,20 | 0,031 | 0,164 | —0,036 | —18 |
| 2 | 0,20 | 0,040 | 0,210 | +0,010 | +5 |
| 3 | 0,20 | 0,040 | 0,210 | +0,010 | +5 |
| 4 | 0,20 | 0,040 | 0,210 | +0,010 | +5 |
| 5 | 0,20 | 0,039 | 0,207 | +0,007 | +3 |
| 6 | 0,20 | 0,035 | 0,185 | —0,015 | —7 |
| 7 | 0,20 | 0,035 | 0,185 | —0,015 | —7 |
| 8 | 0,20 | 0,055 | 0,194 | —0,006 | —3 |
| 9 | 0,20 | 0,040 | 0,212 | +0,012 | +6 |
| 10 | 0,20 | 0,043 | 0,229 | +0,029 | +13 |

Tabelle 2

Zn-Bestimmung in der Legierung No 151

| No | angegebener Inhalt % | Titrationss- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 3,10 | 0,200 | 3,56 | +0,46 | +15,0 |
| 2 | 3,10 | 0,180 | 3,20 | +0,10 | +3,0 |
| 3 | 3,10 | 0,175 | 3,12 | +0,02 | +0,7 |
| 4 | 3,10 | 0,175 | 3,12 | +0,02 | +0,7 |
| 5 | 3,10 | 0,175 | 3,12 | +0,02 | +0,7 |
| 6 | 3,10 | 0,175 | 3,12 | +0,02 | +0,7 |
| 7 | 3,10 | 0,170 | 3,03 | —0,07 | —2,5 |
| 8 | 3,10 | 0,180 | 3,20 | +0,10 | +3,0 |
| 9 | 3,10 | 0,180 | 3,20 | +0,10 | +3,0 |
| 10 | 3,10 | 0,170 | 3,03 | —0,07 | —2,5 |

Cu und Zn: Die Einwaage wurde in einem 100 ml-Messkolben mit 5 ml Wasser übergossen und in langsam zugefügten 5—10 ml konz. HNO_3 aufgelöst. Nachher wurde der Messkolben auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt.

Pb und Ni: Die Einwaage wurde in einem 50 ml-Messkolben mit 10 ml Wasser übergossen und in langsam zugefügten 10 ml konz. HNO_3 aufgelöst. Nachher wurde der Messkolben auf 50 ml aufgefüllt (Abb. 3).

Zusammensetzung der untersuchten Lösungen

Cu- und Zn-Bestimmung

- A. 1,5 ml der Probelösung + 4,5 ml 1 M- NaNO_3 + 4 ml 0,5 M- $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$,
 B. 1 ml der Probelösung + 5 ml 1 M- NaNO_3 + 4 ml 5 M- $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$.

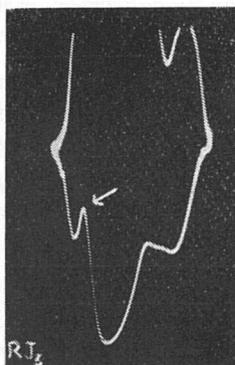


Abb. 3. Der Ni-Einschnitt an der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve bei Bestimmung in der Bronze.
 Konzentration des Ni 0,017 mg/ml in
 1 M-KCN + 0,05 M Tiron.

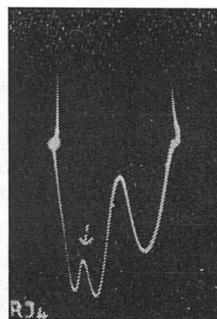


Abb. 4. Der Pb-Einschnitt an der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve bei Bestimmung in der Bronze.
 Konzentration des Pb 0,08 mg/ml in
 5 M-KOH mit 0,7 % Gehalt von Tartarat.

Ni-Bestimmung

- A. 1,5 ml der Probelösung + 1 ml 0,05 M Tiron + 7,5 ml 1 M-KCN,
 B. 1 ml der Probelösung + 1 ml 0,05 M Tiron + 8 ml 1 M-KCN.

Pb-Bestimmungen

Bei diesen Bestimmungen ist die Grösse des Pb-Einschnittes äusserst von der Konzentration des sich in Überschuss befindender Cu und Zn abhängig. Deswegen konnte hier nicht das Titrationsverfahren ohneweiters angewendet werden, wie bei den vorigen Bestimmungen. Deswegen wurde folgendermassen vorgegangen: Zuerst wurden die Einschnittstiefen in der Lösung B gemessen. Dann wurde in das Elektrolysengefäss die Lösung (A) gegeben. Diese Lösung enthielt neben der Probelösung noch eine Standardlösung, die annähernd die gleiche Menge von Cu und Zn enthielt wie die Probelösung. Dadurch wurde erzielt, dass die Lösungen (A) und (B), was die Konzentration der im Überschuss sich befindenden Metalle Cu und Zn anbelangt, praktisch identisch sind (Abb. 4).

- A. 1 ml der Probelösung + 1 ml der Standardlösung + 4 ml 5 M-KOH + 3 ml 2 % Na-Tartarat,
 B. 2 ml der Probelösung + 4 ml 5 M-KOH + 3 ml 2 % Na Tartarat.

Tabelle 3
Zn-Bestimmung in Messing No Zb 36

| No | angegebener Inhalt % | Titrationen- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 36,61 | 0,160 | 37,89 | +1,28 | +3,5 |
| 2 | 36,61 | 0,154 | 36,11 | -0,50 | -1,3 |
| 3 | 36,61 | 0,150 | 35,17 | -1,44 | -3,9 |
| 4 | 36,61 | 0,150 | 35,17 | -1,44 | -3,9 |
| 5 | 36,61 | 0,150 | 35,17 | -1,44 | -3,9 |
| 6 | 36,61 | 0,140 | 32,83 | -3,78 | -10,3 |
| 7 | 36,61 | 0,150 | 35,17 | -1,44 | -3,9 |
| 8 | 36,61 | 0,155 | 36,34 | -0,27 | -0,7 |
| 9 | 36,61 | 0,150 | 35,17 | -1,44 | -3,9 |
| 10 | 36,61 | 0,150 | 35,17 | -1,44 | -3,9 |

Tabelle 4.
Cu-Bestimmung in Bronze No B 744

| No | angegebener Inhalt % | Titrationen- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 59,03 | 0,200 | 54,77 | -4,26 | -7,2 |
| 2 | 59,03 | 0,210 | 57,51 | -1,52 | -2,5 |
| 3 | 59,03 | 0,215 | 58,88 | -0,15 | -0,2 |
| 4 | 59,03 | 0,210 | 57,51 | -1,52 | -2,5 |
| 5 | 59,03 | 0,215 | 58,88 | -0,15 | -0,2 |

Tabelle 5
Cu-Bestimmung in Al-Bronze No 2

| No | angegebener Inhalt % | Titrationen- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 84,60 | 0,290 | 84,84 | +0,24 | +0,3 |
| 2 | 84,60 | 0,290 | 84,84 | +0,24 | +0,3 |
| 3 | 84,60 | 0,300 | 87,77 | +3,17 | +3,7 |
| 4 | 84,60 | 0,300 | 87,77 | +3,17 | +3,7 |
| 5 | 84,60 | 0,290 | 84,84 | +0,24 | +0,3 |
| 6 | 84,60 | 0,290 | 84,84 | +0,24 | +0,3 |
| 7 | 84,60 | 0,295 | 86,31 | +1,71 | +2,0 |
| 8 | 84,60 | 0,295 | 86,31 | +1,71 | +2,0 |
| 9 | 84,60 | 0,290 | 84,84 | +0,24 | +0,3 |
| 10 | 84,60 | 0,297 | 86,89 | +2,29 | +2,7 |

Tabelle 6

Ni-Bestimmung in Bronze No B 542

| No | angegebener Inhalt % | Titrationen- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,58 | 0,175 | 0,61 | +0,03 | +5,2 |
| 2 | 0,58 | 0,170 | 0,60 | +0,02 | +3,4 |
| 3 | 0,58 | 0,165 | 0,58 | 0,00 | 0,0 |
| 4 | 0,58 | 0,170 | 0,60 | +0,02 | +3,4 |
| 5 | 0,58 | 0,165 | 0,58 | 0,00 | 0,0 |
| 6 | 0,58 | 0,175 | 0,61 | +0,03 | +5,2 |
| 7 | 0,58 | 0,170 | 0,60 | +0,02 | +3,4 |

Tabelle 7

Pb-Bestimmung in Messing No Zb 37

| No | angegebener Inhalt % | Titrationen- verbrauch ml | gefunden % | absoluter Fehler % | relativer Fehler % |
|----|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,64 | 0,070 | 0,62 | -0,02 | -3,1 |
| 2 | 0,64 | 0,070 | 0,62 | -0,02 | -3,1 |
| 3 | 0,64 | 0,075 | 0,66 | +0,02 | +3,1 |
| 4 | 0,64 | 0,075 | 0,66 | +0,02 | +3,1 |
| 5 | 0,64 | 0,070 | 0,62 | -0,02 | -3,1 |
| 6 | 0,64 | 0,070 | 0,62 | -0,02 | -3,1 |
| 7 | 0,64 | 0,075 | 0,66 | +0,02 | +3,1 |
| 8 | 0,64 | 0,073 | 0,65 | +0,01 | +1,5 |
| 9 | 0,64 | 0,075 | 0,66 | +0,02 | +3,1 |
| 10 | 0,64 | 0,700 | 0,62 | -0,02 | -3,1 |

Diskussion

Wie an vorangegangenen Beispielen gezeigt wurde, können mit der neu vorgeschlagenen Titrationstechnik einige Elemente nebeneinander bestimmt werden. Die Anwendung einer Kalibrationskurve zu diesen Bestimmungen wäre nicht möglich. Falls wir in einer Lösung, die Cu und Zn enthält, Zink mit Hilfe einer Kalibrationskurve, die durch Messung der Zn-Standardlösungen aufgenommen wurde, bestimmen möchten, würden wir vollkommen falsche Resultate erhalten auch beim Einhalten aller Bedingungen. Im gegebenen Falle kommt es nämlich bei der Kupferabscheidung zum Stromverbrauch, infolge dessen verläuft das weitere Aufladen der Elektrode zu negativeren Potentialen langsamer; deswegen ändern sich auch die Einschnittstiefen der anderen Einschnitte. Falls solch eine Bestimmung mit einer Kalibrationskurve doch durchgeführt werden sollte, müssten die Standardlösungen veränderliche Konzentration der begleitenden Elemente enthalten.

Bei der Bewertung der Genauigkeit der erzielten Resultate konnte zweierlei Fehlergrösse festgestellt werden: In einigen Fällen, z. B. bei der Cu-Bestimmung in Messing

und Bronze, betrug der Fehler 2 %, in anderen Fällen, z. B. bei der Cu-Bestimmung im Mg-Leichtmetall 9 %. Ähnliche zwei Gruppen von Resultaten fand auch D. Weiss [2]. Diese Frage wird noch ausführlichem Studium unterworfen werden.

Der Vorteil der oszillographischen Polarographie, der in der Geschwindigkeit der Bestimmung beruht, macht sich bei den Analysen von Legierungen nur in jenen Fällen geltend, bei denen auch die Vorbereitung der Lösungen einfach und schnell ist. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Methoden war der Zeitbedarf für eine Analyse (d. h. die Auflösung des Metalls und die Titration) zirka 30—40 Minuten.

Herrn Doz. Dr. J. Doležal gehört mein Dank für die Überreichung analysierter Legierungen.

Zusammenfassung

Es werden schnelle Bestimmungen von Cu, Zn, Pb und Ni in verschiedenen Legierungen beschrieben. Es wurde eine Bestimmungsart ausgearbeitet, bei der der gegenseitige Einfluss der Einschnitte eliminiert wird.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ (XVIII) АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ

РУДОЛЬФ ЕЗДИНСКИ

Полярографический институт Чехословацкой академии наук в Праге

Описано экспрессное определение Cu, Zn, Pb и Ni в некоторых сплавах. Был разработан метод определения, при котором не проявляется нарушающее влияние зубцов друг на друга.

LITERATUR

1. Jezdinský R., *Diplomarbeit*, České vysoké učení technické, Fakulta technické a jaderné fyziky, Praha 1961. — 2. Weiss D., Chem. zvesti 16, 302 (1962).

Inž. Rudolf Jezdinský, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.

Diskussionsbeiträge

P. Zuman stellt die Frage, auf welche Weise der negative Einschnitt einen positiver liegenden beeinflussen kann und ob bei der Titration die Verdünnung der Probe, bei der die Konzentration des begleitenden Elementes in Überschuss um 50 % herabgesetzt wird, nicht störend wirkt.

R. Kalvoda antwortet, dass der Einfluss des negativer liegenden Einschnittes auf den positiven (am kathodischen Teil der Kurve) nicht so bedeutend ist, als im umgekehrten Fall. Die gegenseitige Beeinflussung muss aber immer praktisch erprobt werden; ähnlich ist es mit der Verdünnung der Probe. Doch in allen hier beschriebenen Beispielen — mit der Ausnahme der Bestimmung von Pb in Messing — wirkte die Herabsetzung der Konzentration der begleitenden Elemente bei der Verdünnung nicht störend.