

Anwendung der oszillographischen Polarographie in der quantitativen Analyse (XXI) Bestimmung von Quecksilber, Silber und Gold

V. VRTÍLKOVÁ, R. KALVODA

*Polarographisches Institut, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften,
Praha*

Mit Hilfe der vibrierenden Platinelektrode wurde das Verhalten der Ag^+ -, Hg^+ - und Au^{3+} -Ionen in 10 M- HNO_3 untersucht. Diese Metalle können im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-8} M auch im Überschuß anderer Metalle bestimmt werden.

Die Reduktion der Au^{3+} -Ionen kann nach P. Beran [1] in 1 M- NaOH verfolgt werden, wo ein kathodischer Einschnitt von Q 0,38 entsteht. Silber- und Quecksilberionen, die sich in der klassischen Polarographie durch einen kathodischen Strom schon bei der Spannung gleich 0 V äußern, werden in der oszillographischen Polarographie selbstverständlich auch reduziert, was beim positiven Grenzpunkt der Kurve geschieht; es entsteht jedoch kein Einschnitt. Ist die Konzentration der Ag^+ - oder Hg_2^{2+} -Ionen ziemlich groß (10^{-2} M), wird der gesamte kathodische Strom zur Reduktion verbraucht und die Elektrode kann nur schwierig auf negativere Potentiale polarisiert werden. Bei kleineren Konzentrationen genügt es, größeren Strom oder Gleichstromkomponente einzuschalten, um eine normale Kurve der Grundlösung zu bekommen. Einen Einschnitt bieten diese Metalle erst bei der Anwendung einer Platinelektrode. Die besten Resultate wurden mit der vibrierenden Platinelektrode in H_2SO_4 - oder HNO_3 -Lösungen erzielt.

Experimenteller Teil

Apparatur

Es wurde eine vibrierende Platinelektrode, wie sie in der Mitteilung [2] beschrieben wurde, angewendet; doch der Platindraht vom Durchmesser 0,5 mm wird beim Eintritt in das Glasröhrchen abgeschnitten und die ganze Fläche gemeinsam mit dem Glas glatt abgeschliffen, so daß eine Elektrode mit kleiner Oberfläche entsteht. Ähnlicherweise hat auch J. C. Ljalikov [3] die von ihm beschriebene rotierende Platinelektrode vorbereitet. Bei Anwendung der Platinelektroden muß man aber die Schwierigkeiten mit der Regeneration der Oberfläche in Kauf nehmen. Obwohl die Elektrode durch den Durchgang des Wechselstromes teilweise erneuert wird, ist es doch noch notwendig nach jedem Versuch, oder wenigstens nach einer Serie von Versuchen, die Elektrode durch Gleichstrom in 10 M- HNO_3 einmal zu extrem positiven Potentialen, wo es zur Sauerstoffabscheidung kommt und dann wieder auf negative Potentiale, bis zur Wasserstoffabscheidung zu polarisieren. Oft ist es dann noch notwendig, die Elektrode mit feinstem Schmirgelpapier abzureiben, um eine ganz glatte, glänzende Oberfläche zu bekommen. Die durch

Abb. 1. Oszillogramme der durch Oxide verunreinigten Platinelektrode in 10 M-HNO₃.

a) Kurve $dE/dt = f(E)$; b) Kurve $E = f(t)$.



Abb. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ der Grundlösung 10 M-HNO₃.

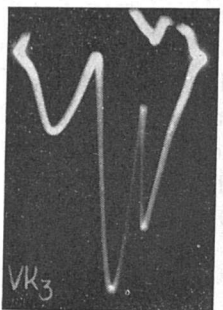
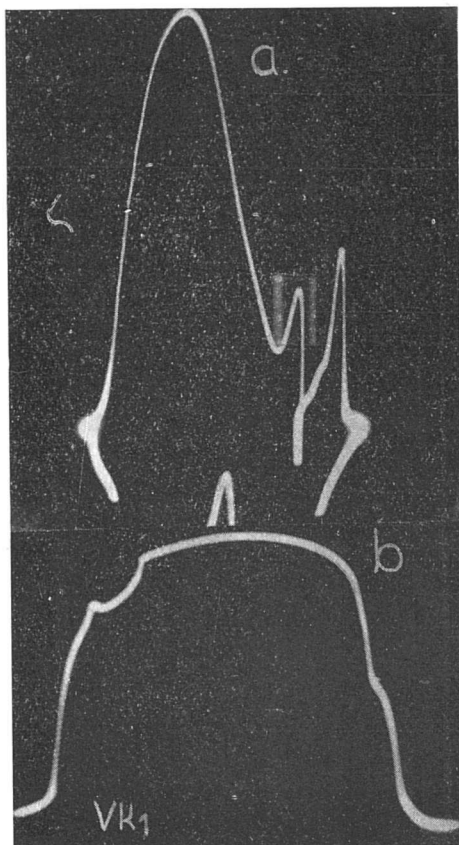


Abb. 3. Anodischer Teil der Kurve $dE/dt = f(E)$ von $3 \cdot 10^{-2}$ M-Hg²⁺ in 10 M-HNO₃.



eine Oxidschicht verunreinigte Oberfläche bietet manchmal auf der oszillographischen Kurve spitzige Einschnitte, die die Potentialachse überragen. An der $E-t$ Kurve entsteht ein Dorn — also eine Erscheinung, die oft bei Passivitätsuntersuchungen beobachtet wurde (Abb. 1).

Resultate*

Bei Anwesenheit der Quecksilberionen in 10 M-HNO₃ kommt es zu einer Vertiefung des anodischen Einschnittes, den schon selbst die reine Grundlösung bei +1,0 V bietet (Abb. 2, 3). Zu quantitativen Messungen wurde der scharfe anodische Einschnitt bei +0,30 V ausgenutzt (Tab. 1). Die Silberionen bieten in derselben Grundlösung an der Kurve eine größere Anzahl von Einschnitten,

* Die erzielten Resultate bei der Analyse verschiedener Metalle sind ausführlich in der Arbeit [5] (die in der Bibliothek des Polarographischen Institutes der ČSAV, Praha erreichbar ist) beschrieben.

Tabelle 1

Potentiale der Einschnitte der Hg^+ -, Ag^+ - und Au^{3+} -Ionen in 10 M- HNO_3 (gegen GKE)

Ion	Kathodischer Einschnitt	Anodischer Einschnitt
Hg^+	schlecht entwickelt	+1,0; <u>+0,3</u>
Ag^+	<u>+1,6</u> ; <u>+1,0</u> ; +0,2	+1,6; +0,45; +0,35
Au^{3+}	<u>+0,8</u>	<u>+1,3</u>

Bemerkung: Die unterstrichenen Einschnitte wurden zu quantitativen Messungen ausgenutzt.

die aber meistens nicht gut entwickelt sind oder sich nicht zur Bestimmung eignen. Bei den Titrationsbestimmungen wurde die Tiefe des kathodischen Einschnittes bei +1,0 V und bei den mikroanalytischen Bestimmungen nach vorangehender Elektrolyse der Einschnitt bei +1,60 V gemessen. Die Au^{3+} -Ionen äußern sich durch einen gut meßbaren kathodischen Einschnitt bei +0,80 V; der anodische Einschnitt bei +1,3 V ist ziemlich klein. Beim Verfolgen der Au^{3+} -Ionen verläuft aber ständige Goldabscheidung an der Elektrode, sodaß sich der betreffende Einschnitt allmählich vertieft und nicht auf Konzentrationsänderung reagiert. Doch ist es möglich, Goldbestimmung bei

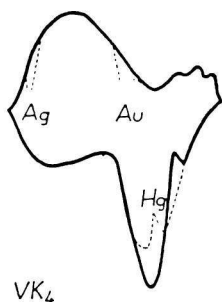


Abb. 4. Schematische Darstellung der Einschnitte, die zur mikroanalytischen Bestimmung ausgenutzt werden können.

Konzentration kleiner als 10^{-4} M nach vorangehender elektrolytischer Anhäufung durchzuführen. Ein qualitativer Goldnachweis wurde sogar bei einer Konzentration von 10^{-10} M noch konstatiert.

Zur quantitativen Analyse im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-3} M wurde die Titrationsmethode angewendet, bei der die im gewissen Verhältnis verdünnte Probelösung solange mit einer 10^{-1} M Maßlösung titriert wurde, bis dieselbe Einschnitttiefe wie bei der unverdünnten Probe gemessen wurde [4]. Zur Bestimmung im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-8} M ist die voran-

gehende elektrolytische Anhäufung des Metalles an der Elektrode anzuwenden (Elektrolysendauer 5—10 Minuten mit Gleichstrom 6 mA). Es ist auch möglich, Ag^+ , Hg^+ und Au^{3+} in verschiedenen Mischungen nebeneinander oder neben Eisen, Kupfer, Blei und Zink zu bestimmen [5]. So kann z. B. Silber neben Quecksilber bis zu dessen fünffachem Überschuß, Quecksilber oder Silber neben einem bis hundertfachen Überschuß von Eisen und Kupfer bestimmt werden. Bei mikroanalytischen Bestimmungen wurde Gold in Konzentrationen von rund 10^{-6} M neben zehnfachem Überschuß von Silber oder Quecksilber bestimmt (Abb. 4).

POUŽITIE OSCILOGRAFICKEJ POLAROGRAFIE V KVANTITATÍVNEJ
ANALÝZE (XXI)
STANOVENIE ORTUŤI, STRIEBRA A ZLATA

V. Vrtílková, R. Kalvoda

Polarografický ústav, Československá akadémia vied,
Praha

V prostredí 10 M- HNO_3 sa sledovalo chovanie iónov Ag, Au a Hg na vibračnej platínovej elektróde. Tieto katióny sa môžu stanoviť aj v nadbytku iných katiónov v koncentračnom rozmedzí 10^{-2} M až 10^{-8} M.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ (XXI)
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

V. Vrtílková, P. Káľvoda

Полярографический институт, Чехословацкая академия наук,
Прага

V среде 10 M- HNO_3 исследовалось поведение ионов Ag, Hg и Au на вибрирующем платиновом электроде. Эти элементы могут определяться в пределах концентраций от 10^{-2} M до 10^{-8} M также и в избытке других элементов.

Preložil I. Smoler

LITERATUR

1. Beran P., Doležal J., *Chem. listy* **51**, 1289 (1957).
2. Kalvoda R., *Chem. zvesti* **16**, 245 (1962).
3. Bardín M. B., Ljalikov J. C., Terujanko V. C., *Ž. anal. chim.* **14**, 24 (1959).
4. Jezdinský R., *Chem. zvesti* **16**, 295 (1962).
5. Vrtílková V., *Diplomarbeit*. Fakulta technické a jaderné fyziky, Praha 1962.

Eingegangen am 16. September 1963