

Vergleichende Betrachtungen zur polarographischen Bestimmung des dreiwertigen Chroms in Grundlösungen mit Polyaminocarbonsäuren

II. Einfluß anderer Elemente auf die Bestimmung des Chroms**

W. Ranly und R. Neeb*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität,
Postfach 3980, D-6500 Mainz

Comparative Study on the Polarographic Determination of Trivalent Chromium in Supporting Electrolytes Containing Polyaminocarboxylic Acids

II. Influence of Foreign Elements on the Determination of Chromium

Summary. In polarographic supporting electrolyte solutions containing various polyaminocarboxylic acids, the influence of other ions on the determination of Cr(III) is investigated, using different polarographic procedures. Harmonic wave polarographic analysis of Cr(III) in presence of V(V) is described in detail.

Zusammenfassung. In polarographischen Grundlösungen mit verschiedenen Polyaminocarbonsäuren wird der Einfluß anderer Elemente auf die Bestimmung des dreiwertigen Chroms mit verschiedenen polarographischen Verfahren untersucht. Ausführlich wird die oberwellenpolarographische Bestimmung des Chroms neben Vanadium beschrieben.

Key words: Best. von Chrom(III) neben Vanadium(V); Polarographie; Oberwellen, Grundlösungen mit Polyaminocarbonsäuren

1. Einleitung

In einem ersten Teil der Arbeit wurde die Bestimmung des dreiwertigen Chroms mit verschiedenen polarographischen Verfahren in Grundlösungen mit Polyaminocarbonsäuren beschrieben. Der Einfluß anderer, in derartigen Grundlösungen ebenfalls polarographisch aktiver Elemente auf die Bestimmung des Chroms wird im folgenden untersucht.

* Korrespondenzadresse

** Teil I: Fresenius Z. Anal. Chem. 292, 285–289 (1978)

2. Experimenteller Teil

Siehe Teil I dieser Reihe [1].

3. Ergebnisse

Zahlreiche Elemente sind in Lösungen mit Polyaminocarbonsäuren polarographisch aktiv. Spitzenpotentiale und Spitzenhöhen einiger dieser Elemente unter den Bedingungen der wechselstrompolarographischen Chrom(III)-Bestimmung (0,5M KCl, 0,5M Essigsäure/Acetatpuffer, pH 5, 20facher Komplexbildnerüberschuß, 30min Erhitzen auf 60°C) enthält Tabelle 1. Bedingt durch unterschiedliche Reversibilität der Elektrodenreaktion sind die Spitzenhöhen ebenfalls sehr verschieden. Die Signale von Ti(IV), W und die bei negativeren Potentialen auftretenden Spitzen des Urans liegen im Endanstieg der Grundlösung (Wasserstoffabscheidung). Nicht aufgeführte Elemente wie Ce(IV), Co(II), In, La, Mn(II), Ni und Zn ergeben entweder keine AC-Signale oder nur solche, die im Vergleich zum Chrom von vernachlässigbarer Größe sind.

Als Störelemente kommen daher für die Bestimmung des Chroms vor allem Cd, Mo(VI), Pb, Sn(II), Ti(IV), U(VI), W(VI), Sb(III) und V(V) in Betracht. Durch eine Änderung des pH-Wertes können bei einigen Elementen Spitzenhöhe und Spitzenpotential beeinflußt werden, wie Tabelle 2 für das EDTA zeigt. Insbesondere die Störungen durch Sn und Pb sollten durch Wahl optimaler pH-Werte zu verringern sein.

Oberwellenpolarographisch erhält man im wesentlichen die gleichen Ergebnisse, lediglich der Einfluß von W, Mo, Sb und Bi macht sich bei den Messungen stärker bemerkbar. Die Überspannung des Wasserstoffs wird durch diese Elemente so stark herabgesetzt, daß es bei dem oberwellenpolarographischen Meßverfahren (POW) während des Integrationsvorganges zu einem vorzeitigen Tropfenabriß und damit zu einer

Tabelle 1. Wechselstrompolarographische Spitzenpotentiale und relative Spitzenhöhen einiger Polyaminocarbonsäurechelate

	EDTA		DETP		TTHE	
	E_p	h	E_p	h	E_p	h
As ³⁺	-0,50	10	-1,0	10	-1,0	8
Bi ³⁺	-0,72	62	-0,65	50	-0,77	45
Cd ²⁺	-1,19	7	-1,10	13	-1,10	7
Cr ³⁺	-1,25	89	-1,20	87	-1,20	81
Cu ²⁺	-0,38	89	-0,29	186	-0,32	132
Fe ²⁺	-0,15	130	-0,14	108	-0,15	108
Fe ³⁺	-0,15	130	-0,15	132	-0,15	120
Mo ⁶⁺	-0,85	50	-0,61	55	-0,63	38
Pb ²⁺	-1,28	80	-1,24	90	-1,20	60
Sb ³⁺	-0,76	36	-0,63	6	-0,50	13
Sn ²⁺	-1,33	48	-1,0	70	-1,15	(200)
	-0,17	95			-0,55	90
Ti ³⁺	-0,50	170	-0,73	13	-0,66	40
Ti ⁴⁺	-1,55	?	-1,60	?	-1,55	?
Tl ⁺	-0,55	300	-0,49	155	-0,49	230
Tl ³⁺	-0,58	170	-0,56	120	-0,51	142
UO ₂ ²⁺	-1,60	70	-1,70	?	-1,56	52
	-0,35	90	-0,38	70	-0,44	40
V ⁵⁺	-1,30	82	-1,22	90	-1,22	85
W ⁶⁺	-1,38	?	-1,30	?	-1,30	?
			-1,04		-0,80	

Eingeklammerte Werte oder ? bedeuten: Angaben können nicht oder nur angenähert gemacht werden (entweder starke Störung der Kurve oder die Stromspitze befindet sich im Wasserstoffanstieg des Grundstroms)

Tabelle 2. pH-Abhängigkeit der Spitzenpotentiale (E_p) und relativen Spitzenhöhe (h) einiger EDTA-Chelate

Me-EDTA	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Mo ⁶⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Ti ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	V ⁵⁺	W ⁶⁺
E_p pH 3	-1,16	-1,22	-0,74	-1,21	-1,23	-1,28	-1,58	-1,29	-1,20
pH 4	-1,19	-1,25	-0,80	-1,26	-1,29	-1,48	-1,58	-1,30	-1,35
pH 5	-1,19	-1,25	-0,85	-1,28	-1,33	-1,55	-1,60	-1,30	-1,38
pH 6	-1,20	-1,25	-0,90	-1,34	-1,38	-1,58	-1,64	-1,31	-1,38
h pH 3	12	74	30	20	60	40	(60)	83	40
pH 4	8	88	35	80	55	?	(60)	82	5
pH 5	7	89	50	80	46	?	(70)	82	?
pH 6	7	87	45	60	48	?	(60)	74	?

Eingeklammerte Werte oder ? bedeuten: Angaben können nicht oder nur angenähert gemacht werden (entweder starke Störung der Kurve oder die Stromspitze befindet sich im Wasserstoffanstieg des Grundstroms)

beträchtlichen Störung der registrierten Stromspannungskurve kommt. Mit anderen Liganden, z.B. HEDTA und DAPT sind die Verhältnisse ähnlich. Änderungen des pH-Wertes führen zu keinen auffallenden Verbesserungen der polarographischen Trennungen. Lediglich die Bestimmung neben Vanadium ist durch Verwendung entsprechender Komplexbildner zu verbessern (s.u.).

Die gleichen Elemente als EDTA-Komplexe wurden auch mit der differentiellen Pulse-Polarographie untersucht. Da es sich bei der Pulse-Polarographie um ein Gleichstromverfahren handelt, werden z.T. sehr

hohe Spitzenströme erhalten. Gleichzeitig macht sich der Endanstieg der Grundlösung früher bemerkbar, noch stärker bei der Abscheidung von Elementen, die die Wasserstoffüberspannung herabsetzen (s.o.). In allen Fällen ist eine beträchtlich größere Beeinflussung der Chrombestimmung zu erwarten als bei den anderen polarographischen Verfahren.

Zur Ermittlung der quantitativen Beeinflussung der Chrom(III)-spitze durch Störelemente werden jeweils $5 \cdot 10^{-4}$ M Cr(III) unter den angegebenen Bedingungen (nur bei Sn(II) ist pH = 2) wechselstrompolarographisch (AC), oberwellenpolarographisch (POW2) und

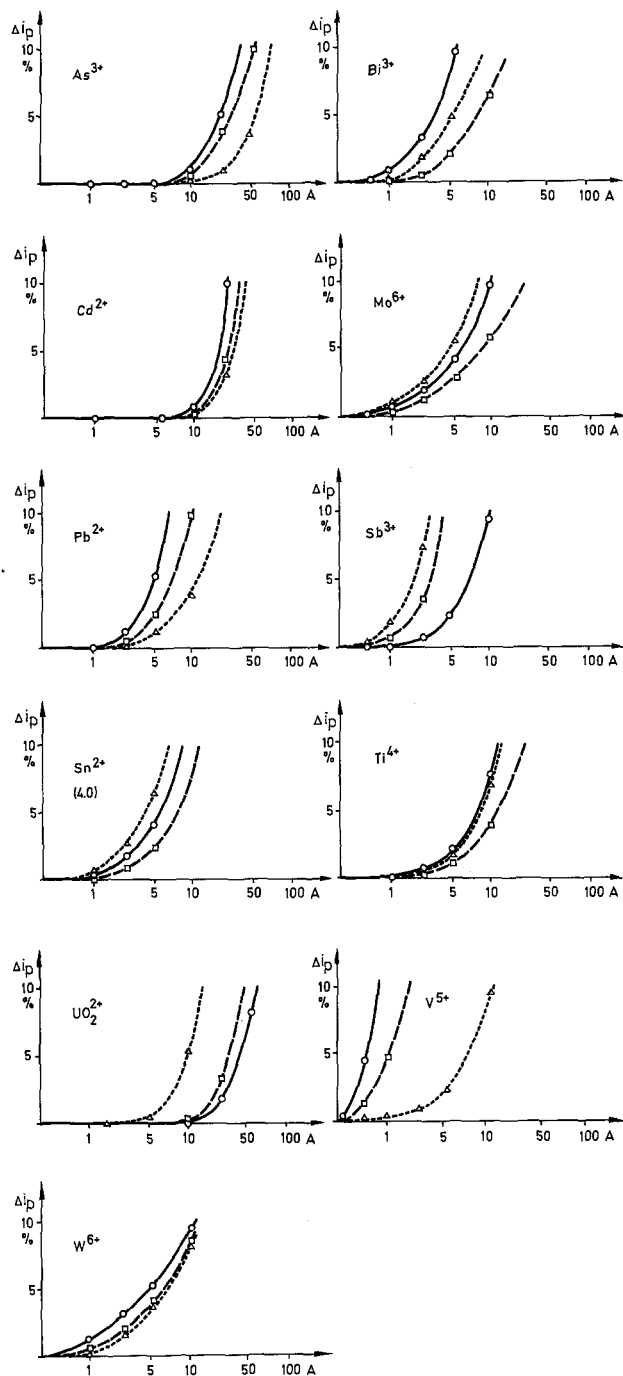


Abb. 1. Beeinflussung der Spitzenhöhe verschiedener Chrom(III)-Komplexe durch andere Elemente – Wechselstrompolarographie (AC). — EDTA; ---- HEDTA; DAPT

pulspolarographisch (DPP) neben den angegebenen Überschüssen (A) der Elemente gemessen. Die drei ausgewählten Polyaminocarbonsäuren lassen besonders günstige Verhältnisse bei der Bestimmung neben Vanadium erwarten. (Zur Bestimmung neben anderen

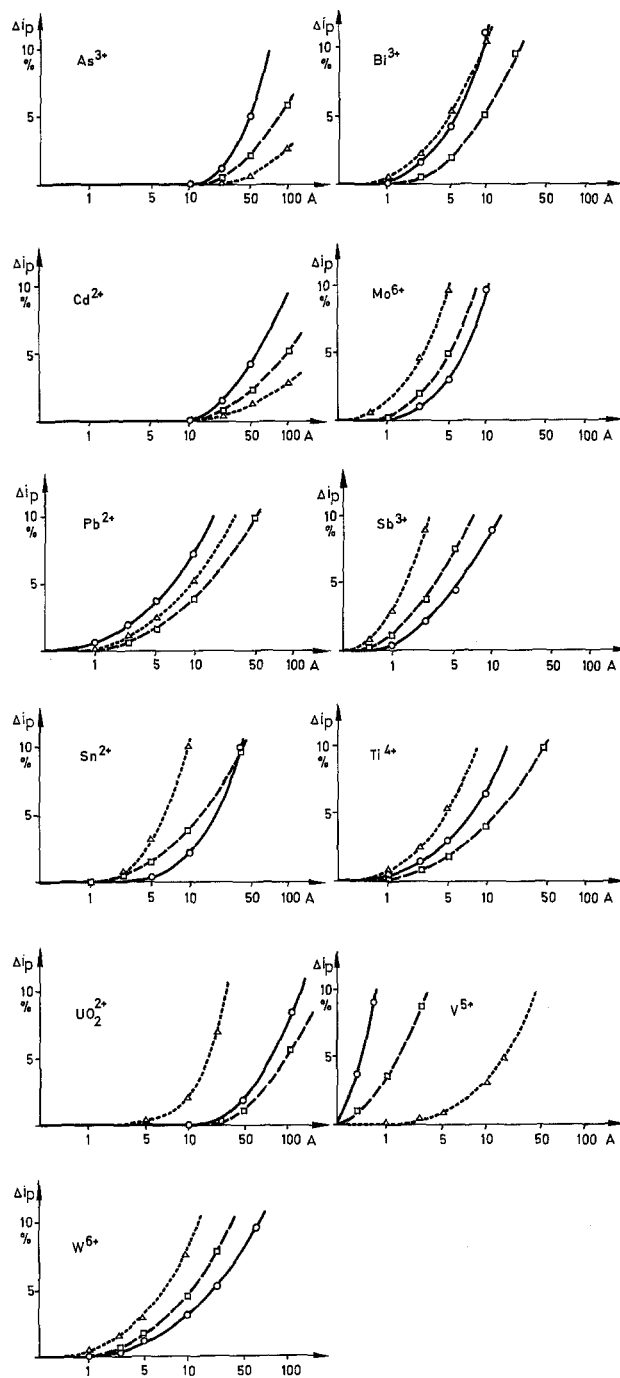


Abb. 2. Beeinflussung der Spitzenhöhe verschiedener Chrom(III)-Komplexe durch andere Elemente – Oberwellenpolarographie (POW1) (zur Auswertung wird jeweils die der Störspitze entgegengesetzt liegende Spitze verwandt). — EDTA; ---- HEDTA; DAPT

Elementen sind u.U. andere Liganden besser geeignet.) Die Komplexbildner werden jeweils in einem 20fachen Überschuss bezogen auf die höchste Metallkonzentration zugesetzt. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 1–3. Aufgetragen ist die prozentuale Ände-

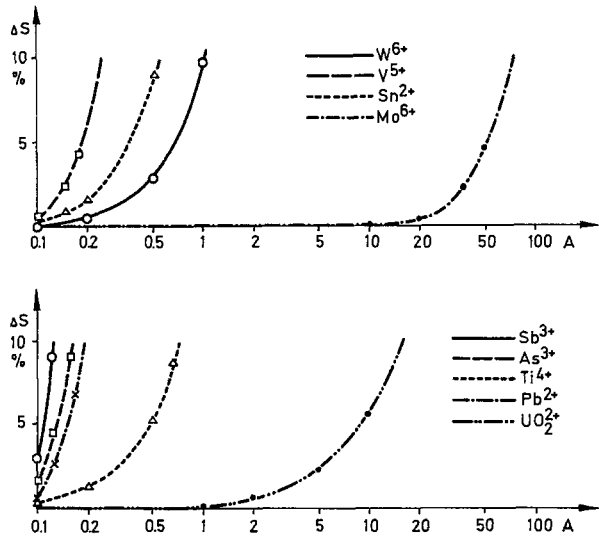


Abb. 3. Beeinflussung der Spitzenhöhe des Chrom(III)-EDTA-Komplexes durch andere Elemente—Differenzielle Pulsepolarographie (DPP)

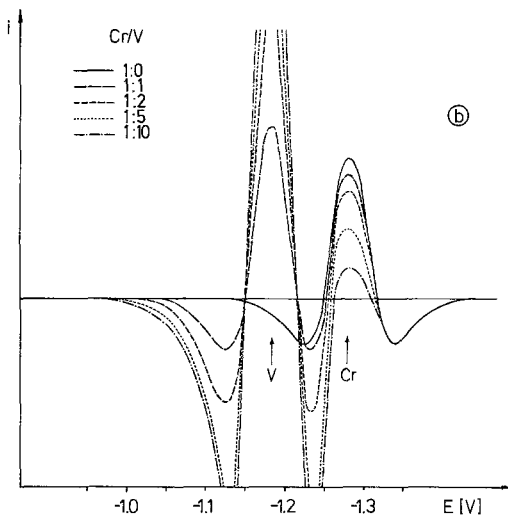
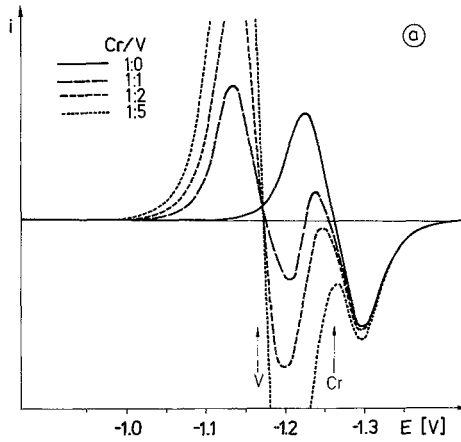


Abb. 5. Simultanbestimmung von Cr(III) und V(V) in HEDTA-Lösungen (sonst wie Abb. 4)

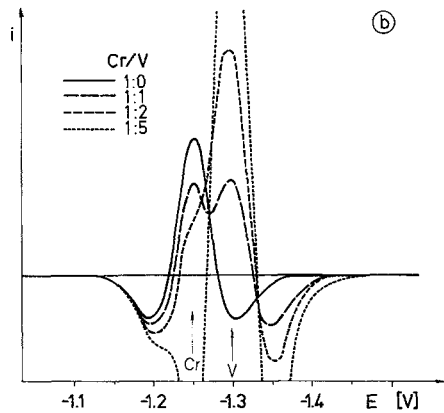
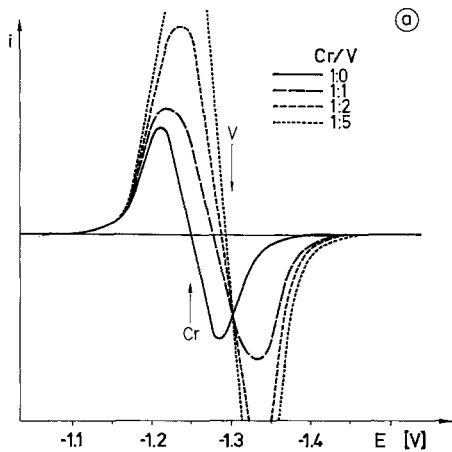


Abb. 4. Simultanbestimmung von Cr(III) und V(V) in EDTA-Lösungen. (a) POW1; (b) POW2, jeweils $E_o^{(2)}$ bzw. $E_p^{(3)}$, vgl. [1]

rung der Höhe der Chromspitze bei Zusatz eines Störelements. In allen Fällen tritt bei höheren Überschüssen eine Zunahme der Chromspitze, bedingt durch den Abfall der vorausgehenden bzw. den Anstieg der folgenden Spitze, auf. Das Ausmaß der Beeinflussung der Chromspitze ist bei den einzelnen Liganden und Elementen unterschiedlich. Für spezielle Fälle lassen sich aus den graphischen Darstellungen die optimalen Bedingungen zur Bestimmung des Chroms ermitteln. Die Unterschiede der einzelnen polarographischen Verfahren sind sehr deutlich ausgeprägt. Am besten schneidet die Oberwellenpolarographie ab, gefolgt von der einfachen Wechselstrompolarographie (AC). Die Pulse-Polarographie ist unter den beschriebenen Bedingungen den beiden wechselstrompolarographischen Verfahren eindeutig unterlegen.

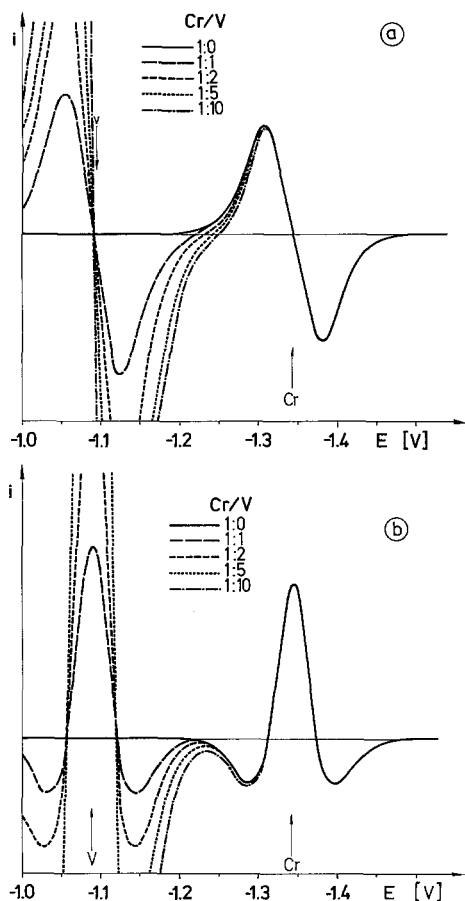


Abb. 6. Simultanbestimmung von Cr(III) und V(V) in DAPT-Lösungen (sonst wie Abb. 4)

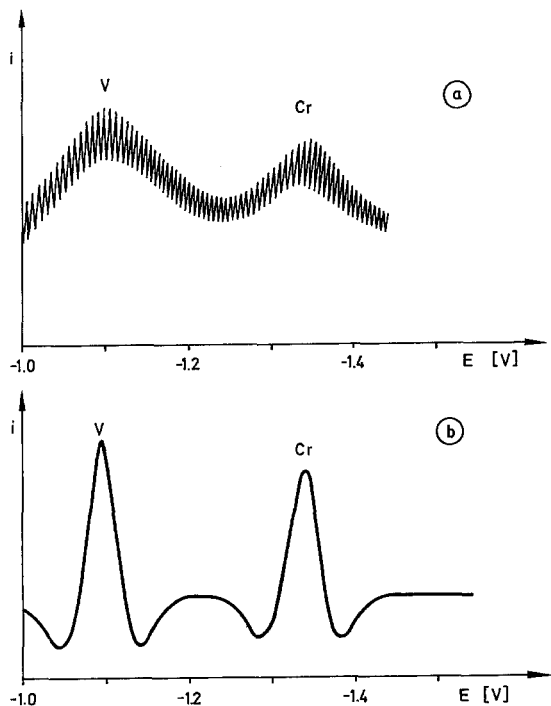


Abb. 7. Simultanbestimmung von Cr(III) und V(V) in DAPT-Lösungen. Je $5 \cdot 10^{-5}$ M Cr und V; (a) AC; (b) POW2

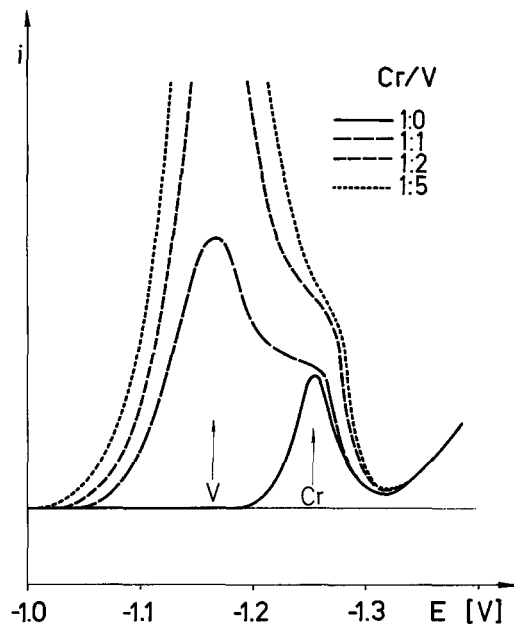


Abb. 8. Simultanbestimmung von Cr(III) und V(V) in HEDTA-Lösungen $5 \cdot 10^{-5}$ M Cr, DPP

Zur Bestimmung neben Vanadium(V) ist der DAPT-Komplex am besten geeignet.

Der Einfluß des Vanadiums auf die Oberwellenpolarogramme einiger Chromkomplexe bis zum Verhältnis Cr:V = 1:10 mit der 1. und 2. Oberwelle (POW-Verfahren) zeigen die Abbildungen 4, 5 und 6. In den einzelnen Ligandsystemen betragen die Differenzen der Spitzenpotentiale Cr/V 50 mV (EDTA), 90 mV (HEDTA) und 250 mV (DAPT) [Grundlösung wie oben, $5 \cdot 10^{-5}$ M Cr(III)]. Aus Abbildung 4 geht hervor, daß die Polarogramme mit der 2. Oberwelle selbst bei nur 50 mV Differenz der Spitzenpotentiale (und einer Ein-elektronenreaktion!) im Verhältnis 1:1 zu unterscheiden sind.

Zum Vergleich zeigen Abbildung 7 u. 8 ausgewählte Wechselstrom- und Pulse-Polarogramme von Cr-V-Mischungen. Wie aus den Abbildungen hervorgeht, ist die Störung durch Vanadium bei der DPP und AC-Polarographie stärker ausgeprägt als bei der Oberwellenpolarographie.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Mittel des Verbands der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

1. Ranly, W., Neeb, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **292**, 285–289 (1978)

Eingegangen am 22. Dezember 1977