

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

I. Verhalten des Chroms und seine Bestimmung

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

I. Behaviour of Chromium and its Determination

Summary. The polarographic behaviour of Cr(III) in supporting electrolyte solutions containing various polyaminocarboxylic acids is described. Temperature dependence of complex formation, influence of pH of solution and reproducibility of measurements are investigated, using different polarographic procedures.

Zusammenfassung. Es wird ein Überblick über das polarographische Verhalten des dreiwertigen Chroms in Grundlösungen mit verschiedenen Polyaminocarbonsäuren gegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung, der Einfluß des pH-Wertes der Lösung und die Reproduzierbarkeit der Messungen wird mit verschiedenen polarographischen Verfahren untersucht.

Key words: Best. von Chrom(III); Polarographie; Grundlösungen mit Polyaminocarbonsäuren

1. Einleitung

Chrom(III) gibt in Grundlösungen mit Polyaminocarbonsäuren polarographische Signale [2–4, 9, 12], die auch zu seiner Bestimmung geeignet sind. In dieser Arbeit wird ein Überblick über das Verhalten des Cr(III) in Grundlösungen mit verschiedenen Polyaminocarbonsäuren gegeben, wobei in vergleichender Weise verschiedene polarographische Methoden gegenübergestellt werden.

* Korrespondenzadresse

2. Experimenteller Teil

Geräte. Wechselstrompolarographie (AC) mit Polarecord E 261 (Metrohm) und dem AC-Modulator E 393. Angelegte Wechselspannung 10 mV. Differentielle Pulse-Polarographie (DPP) mit dem Gerät PAR 174, Daten: Impulsdauer 57 ms, Meßdauer 10 ms, Impulshöhe 10 mV. Die Oberwellenpolarogramme werden mit einer früher beschriebenen Versuchsanordnung und den dort angegebenen Verfahren zur Meßwertbildung durchgeführt [7]. Diese sind im einzelnen: Gleichrichtung und Mittelwertbildung über den gesamten Tropfen (MOW), Gleichrichtung und Mittelwertbildung über einen getasteten Teil des Tropfens (TOW), Gleichrichtung und Integration über einen getasteten Teil des Tropfens (IOW) und phasempfindliche Gleichrichtung mit Integration über einen getasteten Teil des Tropfens (POW). Die in Klammern angegebenen Abkürzungen werden im folgenden benutzt. Die Bezeichnungen für die 1. oder 2. Oberwelle (2. oder 3. Harmonische) werden angefügt, z.B. TOW1 oder TOW2. Sofern nicht anders angegeben, wird bei der 1. Oberwelle eine Grundfrequenz von 35,5 Hz, 15 mV und bei der 2. Oberwelle eine Grundfrequenz von 23,7 Hz, 15 mV angewandt. Die Auswertung der Oberwellenpolarogramme bei phasenselektiver Gleichrichtung zeigt Abbildung 1. Bei nicht phasenselektiver Gleichrichtung wird entsprechend zur Grundlinie ausgewertet. Bei reversiblen Elektrodenreaktionen ist das normale wechselstrompolarographische Spitzenpotential $E_p = E_p^{(2)} = E_p^{(3)}$.

Die Messungen erfolgen in thermostatisierten Gefäßen bei 25 (± 0,2)°C.

Referenzelektrode: ges. Kalomelektrode.

Reagentien. Es werden folgende Polyaminocarbonsäuren in handelsüblicher Reinheit benutzt (Fluka) (mit den im Text benutzten Abkürzungen in Klammern): Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Diäthylendiaminpentaessigsäure (DETP), Äthylen-bis-(oxyäthylennitrilo)-tetraessigsäure (EGTA), trans-(1,2-Cyclohexylen-dinitrilo)-tetraessigsäure (DCyTA), Äthylendiamin-bis-(o-hydroxyphenylenessigsäure) (ChelDP), (2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamintriessigsäure (HEDTA), 3,3'-Dimethoxybenzidintetraessigsäure (DMBT), 1,2-Diaminopropanetetraessigsäure (DPTA), 1,3-Diaminopropanoltetraessigsäure (DAPT), Diäthylätherdiamintetraessigsäure (DADT), Uramidiessigsäure (UDA), 1,6-Diaminohexantetraessigsäure (DHTA) und Triäthylentetraminhexaessigsäure (TTHE).

Alle übrigen benutzten Chemikalien und Präparate waren p.a.

3. Ergebnisse

Chrom(III) gibt in EDTA-Lösungen eine gut ausgebildete, reversible gleichstrompolarographische Stufe bei

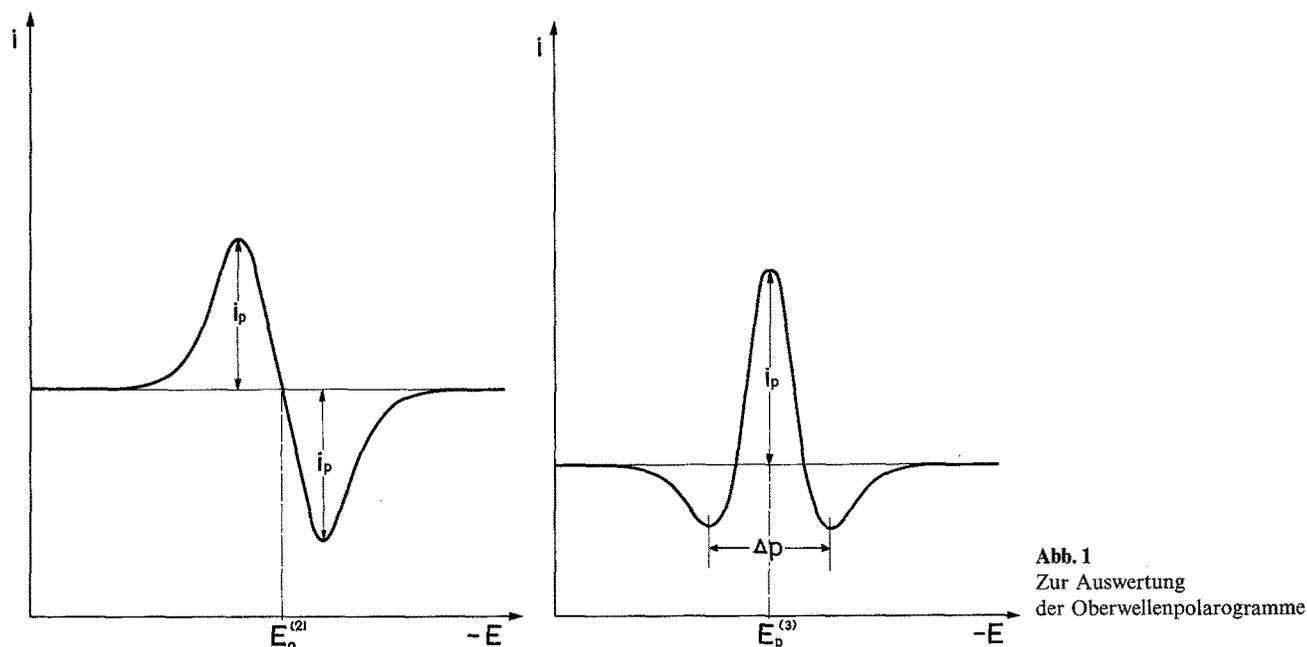


Abb. 1
Zur Auswertung
der Oberwellenpolarogramme

Tabelle 1. Spitzenpotentiale und Spitzenhöhen des dreiwertigen Chroms in Grundlösungen mit verschiedenen Polyaminocarbonsäuren

Ligand	h (mm)	E_p (V)	$b_{1/2}$ (mV)	h (mm)	$E_0^{(2)}$ (V)	h (mm)	$E_p^{(3)}$ (V)	Δp (mV)
EDTA	89	-1,24	90	124	-1,25	136	-1,25	60
DETP	87	-1,20	92	124	-1,20	138	-1,20	60
DCyTA	74	-1,21	92	83	-1,21	88	-1,21	58
HEDTA	88	-1,22	93	126	-1,26	144	-1,26	58
DPTA	80	-1,23	90	92	-1,23	97	-1,22	60
DAPT	78	-1,37	94	106	-1,34	115	-1,34	57
TTHE	81	-1,20	91	83	-1,21	112	-1,20	60
NTA	10	-1,30						
EGTA	8	-1,01						
ChelDP	5	-1,26						
DMBT	15	-0,97						
DADT	10	-1,04						
UDA	—	—						
DHTA	10	-1,04						

-1,25 V, die aber wegen ihres Einelektronenübergangs und wegen des beginnenden Endanstiegs die Bestimmung des Chroms nur mit mäßiger Empfindlichkeit erlaubt. Der durch die irreversibel verlaufende Abscheidung des Wasserstoffions bedingte Endanstieg ist bei wechselstrompolarographischen Verfahren weniger ausgeprägt, so daß mit diesen Verfahren auch aus diesem Grunde eine empfindlichere Bestimmung des Chroms zu erwarten ist. Wechselstrompolarographische Spitzenpotentiale und Spitzenhöhen des dreiwertigen Chroms in Grundlösungen mit verschiedenen Polyaminocarbonsäuren zeigt Tabelle 1. Die Grundlösung besteht aus 0,5M KCl + 0,5M Essigsäure/Acetatpuffer pH 5,0 mit einem auf das Cr bezogenen 20fachen molaren Überschuß an Komplexbildnern. Diese Grundlösung wird, soweit nicht anders

angegeben, bei allen Untersuchungen angewandt. Die Lösungen werden 30 min bei 60°C erhitzt und nach dem Abkühlen gemessen. Bei der einfachen Wechselstrompolarographie (AC) ist die Chromkonzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, bei der Oberwellenpolarographie $5 \cdot 10^{-5}$ M. Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, zeigen die Cr(III) Komplexe von EDTA, DEPT, HEDTA, DPTA und TTHE in Spitzenhöhe und -potential ein ähnliches Verhalten. Der Cr(III)-DAPT-Komplex besitzt ein um ca. 100 mV in negativer Richtung verschobenes Potential. Das häufig benutzte NTA bildet mit Cr(III) keine gut auswertbaren Wechselstrompolarogramme.

Offensichtlich geben die Liganden, die eine relativ unverzweigte Polyaminoalkylkette besitzen, die aus AC-polarographischer Sicht günstigsten Chelate.

Tabelle 2. Spitzenhöhenverhältnis der 2. zur 1. Oberwelle

Ligand	$\frac{i_p^{(2)}}{i_p^{(1)}}$	Mittelwert
EDTA	0,219	0,220
HEDTA	0,229	
DETP	0,223	
TTHE	0,220	
DCyTA	0,215	
DPTA	0,217	
DAPT	0,217	

Komplizierter aufgebaute Liganden wie EGTA, ChelDP, DMBT und UDA geben schlecht ausgebildete AC-Signale, was auf eine irreversibel verlaufende Elektrodenreaktion oder möglicherweise aus sterischen Gründen auf die Bildung sehr schwacher Chelate zurückgeführt werden kann. Zwischen der Oberwellenpolarographie und der einfachen AC-Polarographie sind kaum Unterschiede der Spitzenpotentiale feststellbar. Die Unterschiede der Spitzenhöhen dagegen sind innerhalb der 1. und 2. Oberwelle deutlich ausgeprägt. Die Ähnlichkeit der Komplexe mit den größten Spitzenhöhen äußert sich auch in der Gleichheit ihrer Halbwertsbreiten, aus denen auf einen Einelektronen-Übergang geschlossen werden darf. (In Tabelle 1 sind für Halbwertsbreiten der Chelate mit geringer Spitzenbreite keine Angaben gemacht, da bei diesen Kurven keine genaue Auswertung mehr möglich ist und die Elektrodenreaktion möglicherweise irreversibel verläuft.)

Die theoretisch zu erwartende Halbwertsbreite beträgt bei 25° C [5,8] $b_{1/2} = \frac{90,6}{n}$ mV. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte stehen also in guter Übereinstimmung mit einem Einelektronenübergang. Die Elektronenübergangszahl läßt sich auch aus den Polarogrammen der 2. Oberwelle einfach berechnen. Der Abstand p der beiden äußeren Spitzen ist theoretisch [5,8] $\Delta p = \frac{58,9}{n}$ mV. Daraus folgt $n = \frac{58,9}{\Delta p}$. Auch hier ist die gute Übereinstimmung der Δp -Werte der Tabelle 1 mit einer $n = 1$ Reaktion ersichtlich.

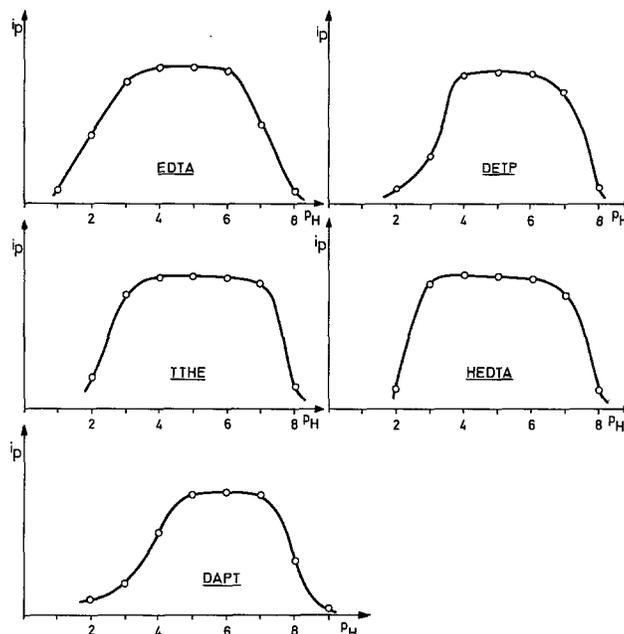
Werden die Messungen mit der 1. und 2. Oberwelle unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, so stehen die sich ergebenden Spitzenstromstärken der 1. zur 2. Oberwelle im Verhältnis

$$\frac{i_p^{(2)}}{i_p^{(1)}} = 10,4 \cdot n \cdot \Delta E,$$

worin ΔE die angelegte Wechselspannungsamplitude ist [5]. Im vorliegenden Fall ist $E_{\text{eff}} = 15$ mV, das entspricht $\Delta E = 0,0212$ V. Als theoretischer Wert ergibt sich somit für das Verhältnis der Spitzenströme bei einer $n = 1$ Reaktion

$$\frac{i_p^{(2)}}{i_p^{(1)}} = 0,221.$$

Berücksichtigt man, daß die relativen Spitzenstromstärken der 2. Oberwelle in Tabelle 1 mit einer im Vergleich zur 1. Oberwelle fünffach größeren Empfindlichkeit gemessen wurden, so erhält man

**Abb. 2.** Abhängigkeit der Spitzenhöhe vom pH-Wert der Lösung (AC)

für die Spitzenhöhenverhältnisse die in Tabelle 2 angegebenen Werte, die in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert stehen.

Zur Ermittlung des Existenzbereichs der elektrochemisch aktiven Komplexe wird die pH-Abhängigkeit der Spitzenpotentiale und -höhen bestimmt. Unter den in Tabelle 1 beschriebenen experimentellen Bedingungen wird der pH-Bereich von 3,5–5,6 mit einem Essigsäure/Acetatpuffer, darüber hinaus bis pH 8 zusätzlich mit KOH, darunter bis pH 2 mit verd. HCl eingestellt. Es werden wechselstrompolarographisch fünf Liganden, oberwellenpolarographisch drei Liganden eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 2–4. Bei beiden Verfahren liegen die Verhältnisse ähnlich, wobei insgesamt die Oberwellenpolarographie im Bereich pH 3–5 geringfügig empfindlicher gegen pH-Änderungen ist. Dieser Bereich stellt einen für beide Verfahren optimalen Arbeitsbereich dar.

Es ist bekannt, daß sich die violette Färbung der Chrom(III)-Komplexonate bei Zimmertemperatur nur langsam, bei erhöhter Temperatur schneller ausbildet. Auf die erheblich größere Bildungsgeschwindigkeit eines elektrochemisch aktiven Komplexonats wurde erst kürzlich hingewiesen [2]. Wir haben wechselstrompolarographisch die Verhältnisse an einigen Liganden gemessen. Gleichzeitig werden Extinktionsmessungen bei 550 nm vorgenommen. Die Zeiten bis zum Erreichen der maximalen Endwerte (= 100%) werden aufgetragen (Abb. 5). Die sehr langsame Bildung der gefärbten Komplexonate läßt sich durch Erwärmen auf eine Reaktionszeit von wenigen Minuten verkürzen.

Bei der polarographischen Bestimmung erscheint in allen Fällen das Signal praktisch sofort oder nach wenigen Sekunden. Die drei untersuchten Liganden zeigen keinerlei Abweichungen im geschilderten Verhalten. Polarographische Messungen mit Lösungen, die bei Zimmertemperatur oder durch Erwärmen auf 60°C (30 min) bereitet wurden, ergaben mit letzteren bessere Reproduzierbarkeiten. Diese Bedingungen werden daher für analytische Bestimmungen beibehalten.

Polarographisch unterscheiden sich die aus den bei Zimmertemperatur bereiteten und aus den durch Erwärmen gealterten Lösungen erhaltenen Signale nicht. Verschiedenartige Komplexe sind daher unwahrscheinlich. In Übereinstimmung mit anderen Autoren ist für

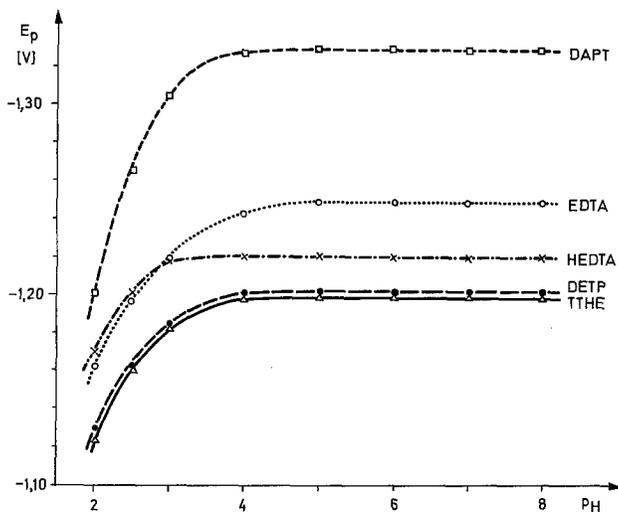


Abb. 3. Abhängigkeit der Spitzenpotentiale vom pH-Wert der Lösung (AC)

dieses Verhalten vielmehr die beschleunigende Wirkung von Cr(II) auf die Bildung des Cr(III)-EDTA-Komplexes verantwortlich zu machen [1, 9, 12]. Unter den Bedingungen der polarographischen Bestimmung bildet sich Cr(II), dessen im Vergleich zum Cr(III) labiler EDTA-Komplex sofort zum Cr(III)-EDTA oxidiert wird, solange das Potential noch genügend positiv ist. Dieser wird dann bei Erreichen negativerer Potentiale reduziert.

Der pH-Wert der Lösung ist im Bereich von 2–7 ohne Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit, ebenso ein größerer Ligandüberschuß. Auch das Spitzenpotential und die Spitzenhöhe werden von größeren (50fachen) Ligandenüberschüssen sowie 0,5 M der folgenden Ionen nicht beeinflusst: Cl^- , ClO_4^- , SO_4^- , SO_3^- , Acetat. Phosphat stört, Nitrationen führen zu einer Erhöhung der Stromspitze (katalyt. Effekt infolge Reoxidation des elektrolytisch gebildeten Cr(II)-EDTA [10, 11]. Setzt man die Cr-Stammlösungen mit verschiedenen (isomeren) Chromsalzen mit unterschiedlichen Anionen an, so werden in allen Fällen die gleichen polarographischen Ergebnisse erhalten. Ebenso ohne Einfluß ist ein „Altern“ der Chromlösungen (ohne Ligand). Im Bereich von $10-70^{\circ}\text{C}$ beträgt der lineare Temperaturkoeffizient der wechselstrompolarographischen (AC) Stromspitze in EDTA-Lösung $+0,9\% \text{ K}^{-1}$, mit IOW2 $+0,7\% \text{ K}^{-1}$. Die Bestimmungsgrenze ergibt sich aus der Standardabweichung der Messungen (12 Einzelmessungen) mit abnehmendem Chromgehalt. Abbildung 6 zeigt diese für AC, IOW1 und IOW2 sowie die DPP. Die Bestimmungsgrenze ist bei der Oberwellenpolarographie etwa 10fach höher als bei der einfachen Wechselstrompolarographie. Mit der Pulse-Polarographie erhält man die schlechtesten Ergebnisse.

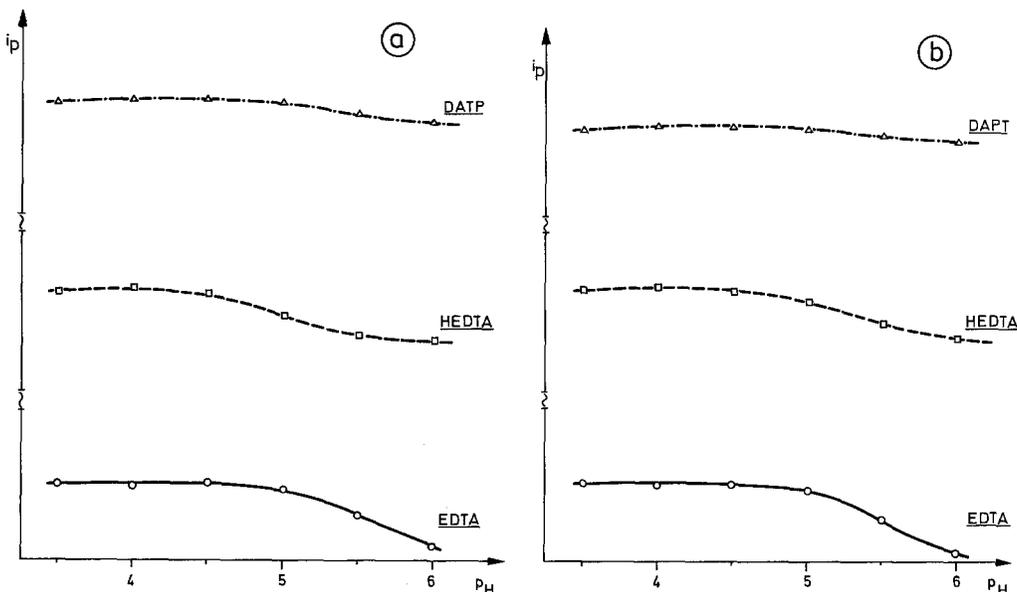


Abb. 4. Abhängigkeit der oberwellenpolarographischen Spitzenhöhe vom pH-Wert der Lösung. (a) IOW1; (b) IOW2

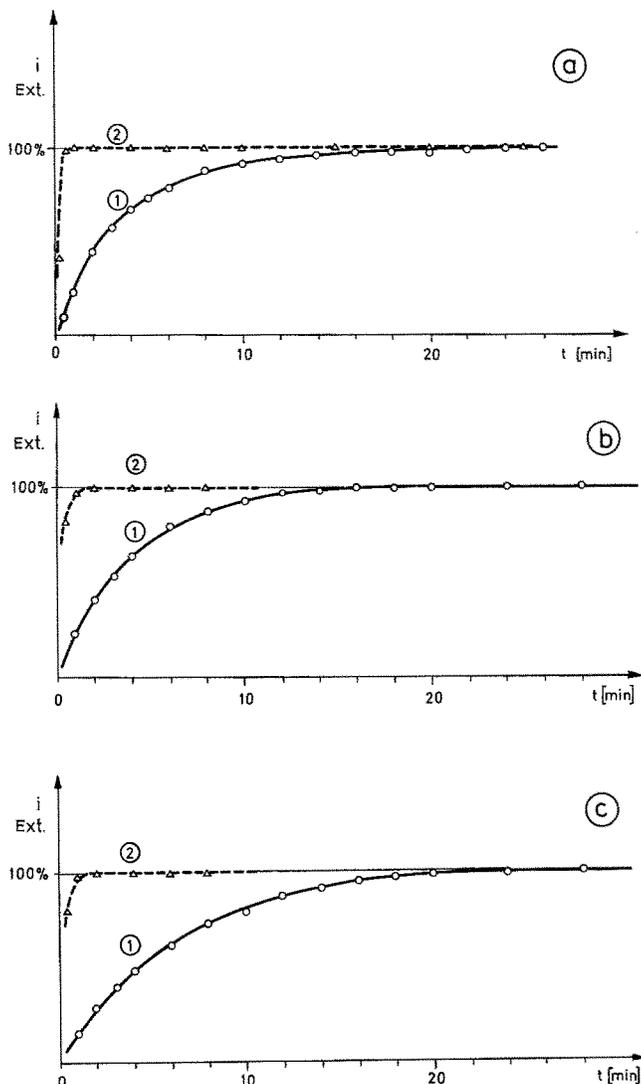


Abb. 5. Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit der Chrom(III)-Komplexe mit a EDTA, b TTHE, c HEDTA [$5 \cdot 10^{-4}$ M Cr(III)]. (1) Extinktionsmessung; (2) AC-polarographisches Signal bei 25°C

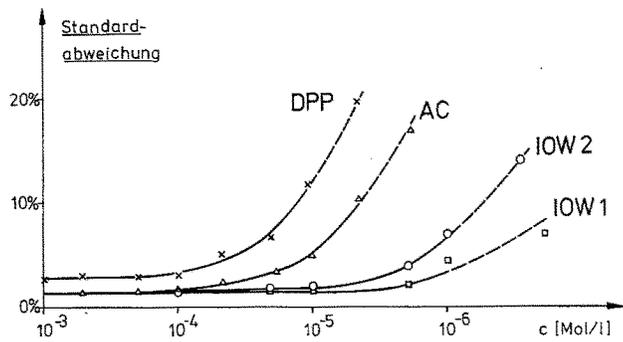


Abb. 6. Standardabweichungen der polarographischen Bestimmung der Cr(III)-EDTA-Komplexe bei verschiedenen Chromkonzentrationen

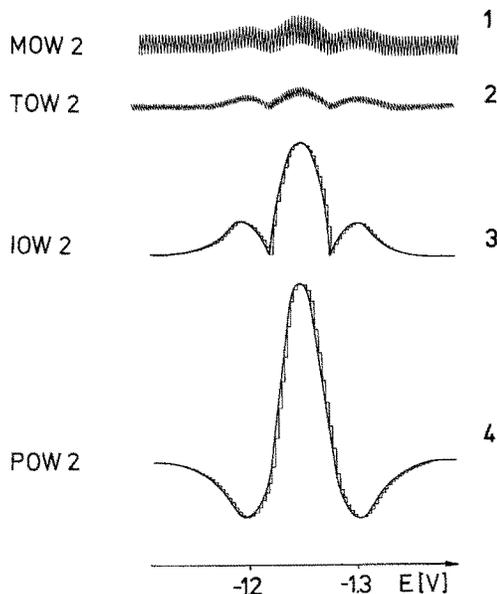


Abb. 7. Vergleich der oberwellenpolarographischen Meßverfahren, je $5 \cdot 10^{-6}$ M Cr(III)-EDTA (bei IOW2 und POW2 Auswertekurve nach [6] eingezeichnet)

Ein Vergleich der Meßverfahren der Oberwellenpolarographie für kleinere Chromgehalte zeigt Abbildung 7. Man sieht, daß auch hier die Meßverfahren mit Mittelwertbildung den Integrationsverfahren unterlegen sind. Neben der schwierigeren Auswertung infolge der stärkeren Tropfenoscillationen ist die Empfindlichkeit ca. 20–50fach geringer als beim Integrationsverfahren (vgl. dazu auch [7]).

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

Literatur

1. Anderson, P., Berg, T., Jacobsen, J.: Acta Chim. Scand. **31**, 219 (1977)
2. Chiacchierini, E., Coccherini, R.: Rev. Roum. Chim. **18**, 1441 (1973)
3. Pecsok, R. L., Shields, L. D., Schaefer, W. P.: Inorg. Chem. **3**, 114 (1964)
4. Pribil, R., Zoubel, Z., Svatex, E.: Collect. Czechoslov. Commun. **18**, 43 (1953)
5. Saur, D.: Diss. Mainz 1976
6. Saur, D.: Fresenius Z. Anal. Chem. **290**, 372 (1978)
7. Saur, D., Neeb, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **290**, 374 (1978)
8. Saur, D., Neeb, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **290**, 220 (1978)
9. Tanaka, N., Ebata, K.: J. Electroanal. Chem. **8**, 120 (1964)
10. Tanaka, N., Ito, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 104 (1966)
11. Tanaka, N., Kano, T., Yamada, A.: Chem. Letters **1974**, 231
12. Walsh, J. H., Early, J. E.: Inorg. Chem. **3**, 343 (1964)

Eingegangen am 22. Dezember 1977