

Selektive Entfernung störender Ionen aus polarographischen Lösungen mittels Aluminium

Von

Hans Rudolf Kirchmayr

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 11. September 1963)

Die Konzentration von Metallionen, die die polarographische Analyse stören, kann mittels Aluminiummetall als Reduktionsmittel vermindert werden. Eine für viele polarographische Analysen ausreichende Herabsetzung der Konzentration von Cu^{2+} -, Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen auf wenige γ/ml ist möglich. Es werden Verfahren angegeben, die eine Ausfällung der entsprechenden Metalle durch Aluminium aus salzsauren oder essigsauren Lösungen mit oder ohne Zusatz von Hg-Ionen bewirken. Die Möglichkeiten der Verfahren werden an Cu—(Ni, Co, Zn, Fe, Mn); Cd—(Ni, Zn); Pb—Zn; Zn—Mn-Lösungen aufgezeigt. Die Genauigkeit der Analysenverfahren, die besonders für Proben mit kleinem Volumen (1—2 ml) sowie Serienanalysen geeignet sind, liegt bei $\pm 4\%$. Das Verhalten der verschiedenen Ionen wird durch den Einfluß der Wasserstoffüberspannung erklärt.

Einleitung

Bekanntlich versagen die klassischen Methoden der Polarographie, sobald in einer Lösung, neben den zu bestimmenden Ionen, Ionen mit niedrigerem Halbstufenpotential in größerer Menge enthalten sind. In diesem Fall ist eine Analyse nur dann möglich, wenn die störenden Ionen entweder aus der Lösung entfernt oder ihre Halbstufenpotentiale zu genügend negativen Werten verschoben werden. Letztgenannte Möglichkeit läßt sich jedoch nur in speziellen Fällen verwirklichen. Auch die Anwendung der modernen Methoden der Polarographie, wie beispielsweise der „Square Wave“-Polarographie¹, wird wesentlich erleichtert, sofern

¹ I. S. Longmuir (Herausg.): „Adv. Polarography“ Pergamon Press, N. Y./London 1960.

in einer Lösung nur eine begrenzte Anzahl verschiedener Ionen in vergleichbarer Konzentration vorliegt. Die Entfernung störender Ionen kann mittels der verschiedensten chemischen Reaktionen² sowie auf elektrochemischem Wege geschehen. Besonders die Elektrolyse an Quecksilberkathoden mit kontrolliertem Potential hat in letzter Zeit vielfache Anwendung gefunden³. Diese Methoden sind jedoch oft nicht oder nur unter unverhältnismäßig großem Arbeitsaufwand anwendbar, wenn zahlreiche gleichartige sowie Proben mit geringem Volumen zu untersuchen sind. Anlässlich derartiger Untersuchungen⁴ an Zinklösungen mit überwiegendem Cadmiumgehalt erwies sich Aluminium als vorzügliches Mittel zur Fällung störender Ionen, was Anlaß zu vorliegender Arbeit war.

Infolge des sehr negativen Normalpotentials von Aluminium ($\varepsilon_{0H} = -1,67$ Volt) sollte mit Aluminiummetall die Mehrzahl aller Metallionen aus wässriger Lösung in Form der Metalle ausgefällt werden können. Das tatsächliche Verhalten der einzelnen Ionen gegen die Reduktionswirkung des Aluminiums hängt jedoch von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie vor allem von der Säurekonzentration, der Wasserstoffüberspannung sowie der Art der übrigen in der Lösung enthaltenen Ionen. Weiters ist selbstverständlich, daß bei der Reduktion von Metallionen mittels Aluminium zumindest die stöchiometrische Menge, meist jedoch erheblich mehr an Aluminiumionen in die Lösung übergeht. Dieser Aluminiumgehalt der Lösung spielt üblicherweise keine Rolle, weil unter normalen Umständen Aluminium keine polarographische Stufe gibt.

Experimenteller Teil

Untersucht wurde die Reduktionswirkung von Aluminium auf folgende Metallionen: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Die „Probeflösungen“ enthielten die Metalle, mit Ausnahme des Bleis (Nitrat), als Sulfate. Als polarographische „Grundlösung“ bewährte sich eine Ammonacetat—Essigsäure-Lösung (1 m Ammonacetat + 0,25 m Essigsäure).

Unter den vielen möglichen Arten der Reaktionsführung, die erprobt wurden, erwiesen sich die folgenden als zur Abscheidung bestimmter Ionenarten besonders geeignet:

Verfahren 1

2,0 ml Probeflösung werden in einer Eprouvette mit 2,0 ml verd. HCl (2 m) versetzt, ca. 0,3 g Aluminiumgrieß hinzugefügt und kurz zum Kochen erhitzt. Man läßt 10 Min. stehen, gibt 0,1 g Al zu, erhitzt erneut und wieder-

² G. W. C. Milner, „Principles and Applic. of Polarography and other Electroanalyt. Processes“. Longmans, Green, London 1957.

³ G. W. C. Milner, in „Progress in Polarography“, S. 601, herausg. von P. Zuman, Interscience Publ. N. Y./London 1962.

⁴ G. Jangg und H. Kirchmayr, Z. physik. Chem. [2] **32**, 168 (1962).

holt die Zugabe von 0,1 g Al und das Aufkochen nach weiteren 10 Min. Nach dem Erkalten entnimmt man 2,0 ml der über dem Aluminiumgriß stehenden klaren Lösung, versetzt mit 8,0 ml Grundlösung und polarographiert in üblicher Weise.

Verfahren 2

2,0 ml Probelösung + 1,0 ml 0,05 m HgCl_2 -Lösung + 1,0 ml 4 m HCl werden wie unter 1 beschrieben behandelt.

Verfahren 3

2,0 ml Probelösung + 2,0 ml Essigsäure (10 m) werden wie unter 1 beschrieben behandelt.

Verfahren 4

2,0 ml Probelösung + 1,0 ml 0,05 HgCl_2 -Lösung + 1,0 ml Eisessig werden wie unter 1 beschrieben behandelt.

Liegen die zu bestimmenden Ionen nur in kleinster Konzentration vor, so kann auf den Zusatz von Grundlösung verzichtet und direkt die nach der Reduktion vorhandene Lösung polarographiert werden.

Sämtliche Reagentien waren polarographisch rein. Der Aluminiumgriß (Korngröße ca. 0,5 mm) wurde von staubförmigen Anteilen durch mehrmaliges Waschen mit destill. Wasser, Auskochen mit verd. HCl (ca. 1 m) und erneutes Waschen mit destill. Wasser sowie nachfolgendes Trocknen bei 110° C gereinigt. Nach dieser Behandlung ergab das Al, mit verd. HCl umgesetzt, vollkommen klare Lösungen.

a) Ermittlung der Eichkurven reiner Metallsalzlösungen

1,0 ml Probelösung wurde mit 9,0 ml Grundlösung versetzt, entlüftet und wie üblich polarographiert. Die Probelösungen enthielten 50, 125, 250, 500, 1000 oder 2000 γ/ml Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Zn, Fe oder Mn. In allen diesen Fällen ergab sich bei einer Streuung von < 2% eine lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration.

b) Reduktionswirkung von Aluminium auf Lösungen verschiedener Ionen

Probelösungen mit 1000 $\gamma \text{ Me}^{2+}$ je ml sowie 10000 $\gamma \text{ Me}^{2+}$ je ml wurden entsprechend den Verfahren 1, 2, 3 und 4 behandelt und polarographisch untersucht. Die exakte Bestimmung der Stufenhöhe erfolgte nach den üblichen Methoden⁵. Bei jeder Serie wurde stets auch eine Standardprobe ohne Reduktionsbehandlung mit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Weitere Untersuchungen mit Reduktionsverfahren, die Varianten der Verfahren 1, 2, 3 und 4 darstellen, brachten Ergebnisse, die sich von den angegebenen nur wenig unterscheiden. Diese wurden deshalb nicht mit aufgeführt.

Einer durch die Verfahren 1, 2, 3 und 4 unveränderten Konzentration entsprechen 100 γ/ml .

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, beeinflußt die je nach Verfahren geänderte Zusammensetzung der Lösung sehr die nach der Reduktion verbleibende Metallionenkonzentration. In essigsaurer Lösung ist die Ausfällung durch Reduktion weniger vollständig als in salzsaurer. Die Mitabscheidung von

⁵ M. v. Stackelberg, Polarogr. Arbeitsmeth., W. de Gruyter, Berlin 1950.

Tabelle 1. Untersuchungen an Lösungen mit einer Metallionenart

Verfahren	1	2	3	4
Ion	Polarographisch festgestellte Konzentration (γ /ml)			
Cu ²⁺	0,0	0,0	10—14	0,0
Pb ²⁺	2—3	1,3—2,2	88—93	4—5
Cd ²⁺	2,5—3,2	1,7—2,1	86—92	17—20
Ni ²⁺	93—95	16—18	98—99	10—12
Co ²⁺	94—97	40—45	99—101	40—43
Zn ²⁺	100—103	15—20	97—100	30—35
Fe ²⁺	99—101	96—98	98—102	98—101
Mn ²⁺	100—105	102—107	98—102	95—97

Quecksilber (Verfahren 2 und 4) bewirkt hingegen eine viel vollständigere Ausfällung.

c) Untersuchungen an Lösungen mit 2 Arten von Metallionen

Als Beispiele praktisch vorkommender Analysenfälle wurden folgende Kombinationen untersucht: Cu—(Ni, Co, Zn, Fe, Mn); Cd—(Ni, Zn); Pb—Zn; Zn—Mn.

Die Lösungen, enthaltend je 500 γ /ml der beiden Metalle, wurden entsprechend den Verfahren 1—4 behandelt. Wie die Tab. 2 zeigt, kann eine selektive Reduktion des edleren Ions in vielen Fällen erreicht werden. Der in der Lösung verbleibende Restgehalt dieses Ions ist weitgehend von der Ausgangskonzentration unabhängig. Daher erleichtert bzw. ermöglicht diese selektive Reduktion, die in Übereinstimmung mit den unter *b* angeführten Ergebnissen steht, in vielen Fällen die Bestimmung der Ionen mit stark negativem Halbstufenpotential. Eine Anwendung der gleichen Verfahren auf die Analyse einer komplizierter zusammengesetzten Lösung zeigt Tab. 3. In diesem Fall waren von jedem Ion je 200 γ /ml in der Probelösung enthalten.

Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den Tab. 1, 2 und 3 ersichtlich, ist das Verhalten der verschiedenen Ionen den 4 angegebenen Verfahren gegenüber weitgehend unterschiedlich. Bei den Verfahren 1 und 2 tritt infolge der Anwesenheit von Salzsäure eine heftige Wasserstoffentwicklung bei der Zugabe des Aluminiums auf. Essigsäure hingegen (Verfahren 3 und 4) führt auch dann zu nur mäßiger Wasserstoffentwicklung, wenn, wie bei Verfahren 4, das Aluminium durch Quecksilbersalze „aktiviert“ ist. Da die Wasserstoffentwicklung Voraussetzung einer Reduktion zu sein scheint, führt Verfahren 3 nur begrenzt zu einer Ausfällung der Metalle.

Kupferionen werden durch Verfahren 1, 2 und 4 fast vollständig entfernt. Durch Verfahren 3 erfolgt eine Verminderung auf etwa 10 bis 14 γ /ml. Bleiionen werden nur teilweise durch Verfahren 3, fast vollständig durch Verfahren 1, 2 und 4 entfernt. Cadmiumionen verhalten sich weitgehend wie Bleiionen. Nickel- und Kobaltionen werden in Anwesenheit von Hg²⁺-Ionen (Verfahren 2 und 4) reduziert.

Tabelle 2. Untersuchungen an Lösungen mit 2 Metallionenarten

Ionenpaar		Verfahren Nr.	Polarographisch festgestellte Konzentration (γ /ml)	
A	B		A	B
Cu	Ni	1	0,0	48
		2	0,0	16
Cu	Co	1	0,0	52
		2	0,0	33
Cu	Zn	1	1,0	52
		2	0,0	6,6
		3	15	51
Cu	Fe	1	0,0	50
		2	0,0	48
Cu	Mn	1	0,0	50
		2	0,0	53
Pb	Zn	1	5,3	49
		2	3,2	16
		3	33	48
Cd	Ni	1	3,2	51
		2	2,5	12
Cd	Zn	1	2,8	50
		2	2,1	12
		3	47	50
Zn	Mn	1	49	54
		2	8,2	52

Einer unveränderten Konzentration entsprechen 50 γ /ml.

Tabelle 3. Untersuchungen an Lösungen mit mehreren Metallionenarten

Verfahren Nr.	Polarographisch festgestellte Konzentration (γ /ml)			
	Cu	Cd	Ni + Zn	Mn
1	0,0	4,0	38	21
2	0,0	1,1	7,8	22

Einer unveränderten Konzentration entsprechen 20 γ /ml.

Der Zinkionengehalt wird durch die Verfahren 1 und 3 nicht geändert. Verfahren 2 vermindert ihn bis auf ca. 15 γ /ml, Verfahren 4 bis auf ca. 30 γ /ml. Mangan wird nicht gefällt. Fe^{3+} -Ionen werden zu Fe^{2+} -Ionen reduziert, diese jedoch nicht gefällt.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse zeigt Tab. 3. Eine Lösung, die Kupfer-, Cadmium-, Nickel-, Zink- und Mangan-Ionen enthält, kann nach Verfahren 1 von Cu und Cd weitgehend befreit werden, ohne daß die anderen Ionen entfernt werden. Nach Verfahren 2 werden alle angeführten Ionen, außer Mn^{2+} , reduziert. Entsprechend allen bisherigen Er-

fahrungen ist die nach der Reduktion vorliegende Konzentration der fällbaren Ionen weitgehend unabhängig von der Anfangskonzentration. So kann beispielsweise in Cd—Zn-Lösungen die Konzentration der Cd-Ionen bis zu 2,5 m betragen, die der Zn-Ionen 10^{-5} bis 10^{-2} m. Dennoch ist in diesem Fall eine Entfernung der Cd-Ionen bis auf ca. 2 γ /ml möglich, ohne eine nachweisbare Menge an Zn-Ionen mitabzuscheiden.

Zweckmäßigerweise werden daher die Elemente Cu, Pb und Cd nach Verfahren 1, die Elemente Ni, Co, Zn nach Verfahren 2 oder 4 entfernt. In den verbleibenden Lösungen können dann die in geringer Konzentration vorhandenen Ionen mit stark negativem Halbstufenpotential bestimmt werden.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Verfahren konnte am System Cadmium—Zink überprüft werden, von dem ca. 200 Proben der Zusammensetzung 0,01 m—2,5 m Cadmium und 10^{-5} m— 10^{-2} m Zink untersucht wurden. Es ergab sich eine relative Abweichung von $\pm 4\%$ bei einer Sicherheit von 99%. In dieser Abweichung sind sämtliche Fehler bei der Reduktion, Pipettierfehler sowie die Streuung der polarographischen Methode selbst enthalten.

Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Ionen sowie die Auswirkung der Zusammensetzung der Lösungen ist nur bei Berücksichtigung der Wasserstoffüberspannung verständlich. Bei oberflächlicher Betrachtung wäre zu erwarten, daß metallisches Al infolge seines Normalpotentials sämtliche Ionen (mit Ausnahme der Alkalien und Erdalkalien) zu den Metallen reduziert. Wegen der Anwesenheit eines großen Überschusses an Wasserstoffionen in sauren Lösungen ist andererseits zu erwarten, daß erst dann die Elemente Pb, Cd etc. zum Metall reduziert werden können, wenn bereits der Großteil der freien Säure mit Al unter Wasserstoffentwicklung reagiert hat. Beide Ansichten treffen jedoch nicht oder nur teilweise zu. Infolge der Wasserstoffüberspannung, die an Al zwischen 0,50 und 0,75 V beträgt⁶, besitzt Al, an dem sich H_2 entwickelt, ein Mischpotential von etwa $-0,50$ bis $-0,75$ V. Dies erklärt, wieso auch die Ionen von Blei ($\epsilon_{0H} = -0,13$ V), Cadmium ($\epsilon_{0H} = -0,40$ V) usw. zum Metall reduziert werden. Dies gilt jedoch nur, falls es überhaupt zu einer heftigen Wasserstoffentwicklung kommt. In essigsaurer Lösung jedoch, in der Al nur unter mäßiger Wasserstoffentwicklung reagiert, wird zwar Kupfer, nicht jedoch Blei und Cadmium reduziert, obwohl der im Vergleich zur salzsauren Lösung verringerten Wasserstoffionenaktivität ein negativeres, d. h. zur Reduktion geeigneteres reversibles Wasserstoffpotential entspricht.

Werden den Lösungen Quecksilbersalze hinzugefügt, so wird das Aluminium „aktiviert“⁷, d. h. sein Reduktionsvermögen erhöht. Diese Erscheinung kann so verstanden werden, daß das an der Aluminium-

⁶ G. Milazzo, Elektrochemie, Springer, Wien 1952.

⁷ H. Ginsberg, Leichtmetallanalyse, W. de Gruyter, Berlin 1950.

oberfläche abgeschiedene Hg einerseits eine evtl. vorhandene Oxydschicht zerstört, vor allem jedoch die Wasserstoffüberspannung weiter erhöht. An reinem Hg beträgt diese 1,0 bis 1,2 V und ermöglicht so die Abscheidung der Metalle Nickel, Kobalt und Zink. Diese Abscheidung kann zusätzlich durch die Bildung des entsprechenden Amalgams erleichtert werden.

Das Verhalten der einzelnen Ionen gegenüber der Reduktionswirkung von Al läßt sich somit zwanglos deuten. Infolgedessen scheint es möglich, das Verhalten anderer als der untersuchten Ionen weitgehend vorauszu- sehen und die Anwendung der Reduktionswirkung von Al (evtl. auch anderer Metalle, wie z. B. Mg) auf weitere Analysenprobleme auszudehnen.