

POLAROMETRISCHE TITRATIONEN MIT ZWEI QUECKSILBERTROPFELEKTRODEN

V. NOVÁK

Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke, Pardubice

Eingegangen am 29. Dezember 1969

Es wurde der theoretische Verlauf polarometrischer Redox-Titrationen mit zwei Quecksilbertropfelektroden bei definierter eingesetzter Spannung untersucht. Wie festgestellt wurde, ist die lineare Form der Titrationskurve nicht nur von den Halbstufenpotentialen beider Redox-Systeme, sondern auch von den Halbstufenpotentialen der Grundelektrolytenreduktion und -oxydation abhängig. Der theoretische Verlauf der Titrationskurve wurde mit dem Verlauf der Titrationskurve bei der tatsächlichen Titration verglichen. Desweiteren wurden die komplexometrisch-polarometrischen Titrationen mit zwei Quecksilbertropfelektroden untersucht. Wie sich zeigte, sind zwei Typen von Titrationskurven möglich. Ihre Form ist von den Halbstufenpotentialen der Reduktion des zu titrierenden Kations, von der Reduktion des Kationenkomplexonats, von der Anodenwelle des komplexbildenden Reagens und von der Oxydation des Grundelektrolyten abhängig.

Die polarometrischen, mittels zweier polarisierbarer Elektroden durchgeführten, auch als "dead stop" bezeichneten oder die biamperometrischen Titrationen erfreuten sich in den letzten zwanzig Jahren in der analytischen Praxis einer außerordentlichen Verbreitung. Nach der theoretischen Seite hin und vom Gesichtspunkt der Anwendung in der organischen Analyse wurden sie vor kurzem von Štulík und Vydra^{1,2} in übersichtlichen Mitteilungen beschrieben. In der Mehrzahl der Fälle wurden bei diesen Titrationen Systeme von zwei Platinelektroden, seltener von zwei gleichen Graphit-, Quecksilber-, Amalgam- und Silberelektroden herangezogen.

Vor kurzem wurde vom Autor dieser Mitteilung³ auf die Verwendungsmöglichkeit zweier verschiedener Tropfelektroden (Cadmiumamalgam- und Quecksilberelektroden) für einen neuen Typ von polarometrischen Titrationen mit linearem Verlauf der Titrationskurve hingewiesen.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe des Systems zweier Quecksilbertropfelektroden der theoretische Verlauf der resultierenden Polarisationskurven in den einzelnen Phasen der einfachen Redox-Titration untersucht. Es wurden die Bedingungen des linearen Verlaufs der Titrationskurve, auf den von Charlott, Badoz-Lam-

bling und Trémillon⁴ hingewiesen wurde, geprüft. Desweiteren wurden die Bedingungen für die lineare Form der Titrationskurve bei der *komplexometrischen Titration* mit zwei Quecksilbertropfelektroden einer Untersuchung unterzogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparate

Die polarographischen Kurven wurden mit Hilfe des Polarographen LP-55 registriert. Anstelle eines gedämpften Galvanometers diente der Linienschreiber EZ-2, dessen Empfindlichkeit auf 1/20 gesenkt wurde. Die Angaben der bei den Abbildungen angeführten Empfindlichkeit betrifft die am Polarographen eingestellte Empfindlichkeit. Zur Untersuchung der Polarisationskurven kam das Kalousek-Gefäß mit gesättigter Kalomel- oder Mercurousulfatelektrode zur Anwendung. In der zu untersuchenden Lösung wurden zwei Quecksilbertropfelektroden versenkt. Es wurden die Kurven für die Elektrodenkombinationen registriert; 1. eine Quecksilbertropfkathode gegen eine gesättigte Kalomelektrode, 2. eine Quecksilbertropfanode gegen eine gesättigte Kalomelektrode und 3. eine Quecksilbertropfkathode gegen eine Quecksilbertropfanode. Die polarometrischen Titrations wurden in einem einfachen Gefäß mit der Möglichkeit, Stickstoff durchperlen zu lassen, vorgenommen.

Konstruktion der theoretisch berechneten Polarisationskurven bei der Redox-Titration

Es wurde der theoretische Verlauf der Redox-Titration unter Verwendung zweier gleicher Quecksilbertropfelektroden untersucht. Es gelangte die graphische Lösungsmethode zur Anwendung, die von Tockstein⁵ bei der Untersuchung der Form der Polarisationskurven bei der Titration irreversibler Redox-Systeme verwendet wurde.

Der Einfachheit halber wurde von mir vorausgesetzt, daß es sich um eine einfache Redox-Reaktion zwischen zwei reversiblen Redox-Systemen $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$ mit den Halbstufenpotentialwerten $E_{1/2(1)} = -0,3$ V und $E_{1/2(2)} = -0,7$ V handelt. Die Diffusionskonstanten aller in der Lösung gegenwärtigen Depolarisatoren (x) wurden in gleicher Größe gewählt. In Übereinstimmung mit der Heyrovský-Ilkovičschen Gleichung wurden die Produkte

$$\kappa \cdot [Ox_j] = I_{Dj} \quad \text{und} \quad \kappa \cdot [Red_j] = -i_{Dj}$$

bezeichnet. Die Werte der gewählten Grenzströme sind in Tabelle I angeführt. Die Grenzströme der Oxydation und Reduktion des Grundelektrolyten $I_{D(C)}$ und $-i_{D(A)}$ wurde mit 1000 gewählt und die Halbstufenpotentiale $E_{1/2(C)} = -1,0$ V und $E_{1/2(A)} = 0,0$ V. Die Stromabhängigkeit für die Kathode $i_{(C)}$ vom Potential $E_{(C)}$ ist auf Grund der Superposition der Ströme der einzelnen polarographischen Wellen durch

$$i_{(C)} = \sum [(I_{Dj} + P_j i_{Dj}) / (P_j + 1)] \quad (I)$$

gegeben ($j = 1, 2, A, C$), $I_{D(A)} = 0$, $i_{D(C)} = 0$, $P_j = \exp. [(E_{(C)} - E_{1/2j}) F / RT]$. Der Strom für die Anode $i_{(A)}$ beim Potential $E_{(C)} = E_{(A)}$ ist durch die Beziehung $i_{(A)} = -i_{(C)}$ gegeben, so daß die Polarisationskurven der Kathode und Anode in bezug auf die Achse $i = 0$ in Form eines Spiegelbildes erscheinen.

Unter der Voraussetzung, daß das Potentialgefälle $i \cdot R$ vernachlässigbar klein gegenüber der eingesetzten Spannung U ist, gilt

$$U = E_{(A)} - E_{(C)}.$$

TABELLE I
Werte der gewählten Grenzströme

% Titration	$I_{D(1)}$	$-i_{D(2)}$	$I_{D(2)}$	$-i_{D(1)}$
0	100	0	0	0
25	75	0	25	25
50	50	0	50	50
75	25	0	75	75
100	0	0	100	100
125	0	25	100	100
150	0	50	100	100

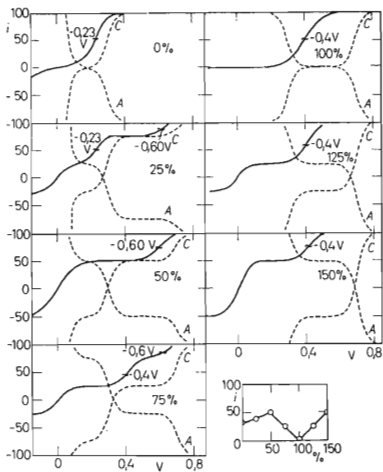


ABB. I

Polarisationskurven in verschiedenen Phasen der Redox-Titration

C Polarisations-Kathodenkurven, A Polarisations-Anodenkurven. Die voll ausgezogenen Kurven stellen die Endkurven zwischen den zwei Quecksilbertropfelektroden dar. Bei jedem Kurvensatz sind die Prozente der Titration bezeichnet.

Die in Abb. 1 mit *C* bezeichneten Kurven wurden nach Gleichung (1) berechnet. Die mit dem Buchstaben *A* bezeichneten Kurven sind das Spiegelbild der Kurven *C*. Die voll ausgezogenen Kurven ohne Bezeichnung stellen die resultierenden Polarisationskurven zwischen den zwei Quecksilbertropfelektroden dar. Bei einer bestimmten gewählten Stromstärke wird die resultierende Spannung *U* aus der Differenz $E_{(A)} - E_{(C)}$ ermittelt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Form der Polarisationskurven bei der Redox-Titration

Es mögen nun in Abb. 1 die resultierenden Kurven in den einzelnen Titrationsphasen der Substanz Ox_1 mit dem Reagens Red_2 untersucht werden. Bei 0% Titration erscheint an der Polarisations-Endkurve eine einzige Stufe $E_{1/2} = -0,23$ V. Sie ist durch Reduktion von Ox_1 an der Kathode und durch Oxydation des Grundelektrolyten an der Anode gegeben. Bei 25% Titration ist die erste Stufe $E_{1/2} = 0$ V durch die Oxydation von Red_1 und durch die Reduktion von Ox_1 gegeben. Außer der Stufe $E_{1/2} = -0,23$ V zeigt sich eine weitere Stufe $E_{1/2} = -0,6$ V, die durch die Reduktion von Ox_2 an der Kathode und durch Oxydation des Grundelektrolyten an der Anode gegeben ist. Bei 50% Titration verschwindet die Stufe $E_{1/2} = -0,23$ V. Bei 75% Titration zeigt sich eine neue Stufe $E_{1/2} = -0,4$ V, die durch Reduktion von Ox_2 an der Kathode und durch Oxydation von Red_1 an der Anode gegeben ist. Im Äquivalenzpunkt ist diese Stufe die einzige auf der Polarisations-Endkurve. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes ist die Stufe $E_{1/2} = 0$ V durch Oxydation von Red_2 und durch Reduktion von Ox_2 gegeben.

Polarometrische Titrationskurven bei der Redox-Titration

Für die hyperbolische Form der Titrationskurve bei der polarometrischen Titration mit zwei Quecksilbertropfelektroden muß eine Spannung von 5–20 mV eingesetzt werden. Bei dieser geringen Spannung ist die Stromstärke durch die Reduktion von Ox_1 und Oxydation von Red_1 gegeben und erlangt beiweitem nicht den Grenzwert.

Etwas komplizierter ist die polarometrische Titration unter Verwendung von zwei Quecksilbertropfelektroden mit linearem Verlauf der Titrationskurve. Auf Grund einer Literaturangabe⁴ wird allgemein eine dachförmige Titrationskurve gewonnen, wenn an den Elektroden eine „große Spannung“ eingesetzt wird, wobei die Größe nicht näher definiert wurde. Wird in Abb. 1 die Form der resultierenden Kurve von der 50%igen Titration an verfolgt, ersieht man, daß die Titrationskurven einen linearen Verlauf bei der eingesetzten Spannung nehmen, wenn der Grenzstrom der Ox_1 -Reduktion und der Red_1 -Oxydation vor dem Äquivalenzpunkt und die Ox_2 -Reduktion und die Red_2 -Oxydation nach dem Äquivalenzpunkt gemessen werden. Diese Spannung wird vorteilhaft durch die Gleichung

$$E_T = \frac{1}{2}(E_{1/2(1)} - E_{1/2(2)})$$

definiert, da bei dieser Spannung die Grenzströme, die durch die Oxydation und Reduktion des Systems 1 vor dem Äquivalenzpunkt und des Systems 2 nach dem Äquivalenzpunkt gegeben sind, gemessen werden. In unserem Fall ist $E_T = 0,2$ V. Bei dieser Spannung ist die Form der Titrationskurve in Abb. 1 angeführt. Der erste Kurventeil (bis 50% Titration) ist nicht linear. In dem von uns gewählten Fall wird dies dadurch verursacht, daß sich $E_{1/2(1)}$ nahe bei $E_{1/2(A)}$ befindet. Würde man $E_{1/2(A)} = +0,2$ V wählen, gewänne man eine Kurve von dachförmigem Aussehen und wählte man umgekehrt $E_{1/2(1)} = E_{1/2(A)}$, bekäme man eine glatte V-Kurve.

Die Form der Titrationskurve beim Potential E_T ist nicht nur von $E_{1/2(1)}$ und $E_{1/2(2)}$, sondern auch von $E_{1/2(A)}$ und $E_{1/2(C)}$ abhängig. Theoretisch sind bei dem oben definierten E_T nur drei Titrationskurventypen möglich, die in Abb. 2 angeführt sind. Die Bedingungen, unter welchen die einzelnen Kurventypen erhalten werden, sind aus Tabelle II ersichtlich.

TABELLE II
Abhängigkeit der Titrationskurvenform von den Halbstufenpotentialen

Reagens		$E_{1/2(A)} - E_{1/2(1)}$ V	Typ der Titrationskurve
Titriertes	Titration-		
Ox ₁	Red ₂	>0,5	dachförmig ^a
Ox ₁	Red ₂	<0,5	Übergangs- ^a
Ox ₁	Red ₂	0,0	V ^a
		$E_{1/2(2)} - E_{1/2(C)}$	
Red ₂	Ox ₁	>0,5	dachförmig ^b
Red ₂	Ox ₁	<0,5	Übergangs- ^b
Red ₂	Ox ₁	0,0	V ^b

^a Form der Titrationskurve ist von $E_{1/2(2)} - E_{1/2(C)}$ unabhängig; ^b Form der Titrationskurve ist von $E_{1/2(A)} - E_{1/2(1)}$ unabhängig.

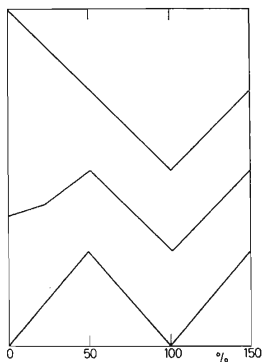
Nach dieser theoretischen Untersuchung wurde von uns die Titration von Eisen(II)-Ionen mit Kaliumdichromat und andernfalls im Medium von Oxalsäure und Natriumoxalat durchgeführt. Bei der Spannung von 20 mV erhielten wir typische hyperbolische Titrationskurven, bei der Spannung von 250 mV wurden lineare Titrationskurven gewonnen (Abb. 3). Da es sich um reale Systeme handelt, ist die dachförmige Titrationskurve nicht symmetrisch.

Polarographische Titrationskurven bei der komplexometrischen Titration

Die Form der Polarisationsendkurven und damit auch der Titrationskurven unter Verwendung zweier Quecksilbertropfelektroden ist vom Halbstufenpotential der Reduktion des zu titrierenden Kations $E_{1/2(\text{Me})}$, von der Reduktion des Komplexonats des Kations $E_{1/2(\text{MeY})}$, von der anodischen Stufe des komplexbildenden Reagens $E_{1/2(\text{Y})}$ und von der Oxydation des Quecksilbers $E_{1/2(\text{A})}$ abhängig.

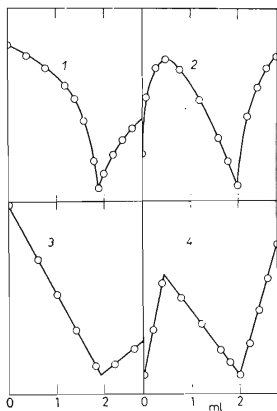
Wir begegneten zwei Typen von Titrationskurven. Der erste Typ der Titrationskurve unterschied sich in seiner Form nicht von der polarographischen Titrationskurve mit einer Quecksilbertropfelektrode. Diesen Kurventyp erhält man bei der Titration von Metallen, bei denen die Bedingung

$$E_{1/2(\text{A})} > E_{1/2(\text{Y})} > E_{1/2(\text{Me})} \gg E_{1/2(\text{MeY})}$$


ABB. 2

Die Typen der Titrationskurven (schematische Veranschaulichung)

1 V-Kurve, 2 Übergangskurve, 3 dachförmige Kurve.


ABB. 3

Titration von Eisen(II)-ionen mit Kaliumdichromat und umgekehrt

1 Titration mit $1 \cdot 10^{-2} \text{N-FeSO}_4$, $U = 20 \text{ mV}$; 2 Titration mit $1 \cdot 10^{-2} \text{N-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $U = 20 \text{ mV}$; 3 Titration mit $1 \cdot 10^{-2} \text{N-FeSO}_4$, $U = 250 \text{ mV}$; 4 Titration mit $1 \cdot 10^{-2} \text{N-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $U = 250 \text{ mV}$.

erfüllt ist. Die eingesetzte Spannung muß so groß sein, daß der durch die Reduktion des zu titrierenden Kations an der Kathode gegebene Grenzstrom registriert wird. Bis zum Äquivalenzpunkt zeigen sich auf der Polarisationsendkurve zwei Stufen,

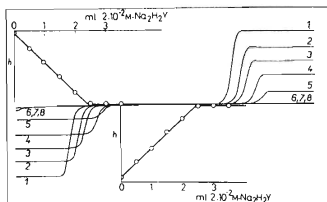


Abb. 4

Chelatometrische Titration des Cadmiumsalzes

In der Abbildung sind auch die Titrationskurven beim Grenzstrompotential angegeben. Zu 2,5 ml $1 \cdot 10^{-2} \text{M-CdCl}_2$ wurden sukzessive zugegeben: 1 0 ml, 2 0,5 ml, 3 1,0 ml, 4 1,5 ml, 5 2,0 ml, 6 2,5 ml, 7 3,0 ml, 8 3,5 ml mit $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Chelaton III ($f = 1,1121$). Den Lösungen wurde 1 ml 0,5%ige Gelatine zugegeben und das Volumen wurde mit 0,5M- NH_4Cl und 0,5M- NH_4OH auf 25 ml aufgefüllt. Es wurden zwei Quecksilbertropfelektroden herangezogen; das Potentialgefälle betrug 200 mV/abs., 1/300 Empfindlichkeit.

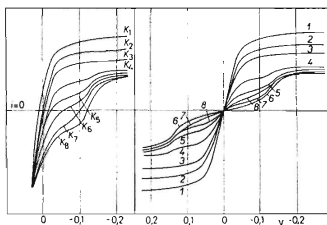


Abb. 5

Chelatometrische Titration des Quecksilber(II)-salzes

6,25 mg Quecksilber(II)-acetat in 25 ml Grundelektrolyten (0,5M Natriumacetat, 0,5M Essigsäure, 2 ml 0,5%ige Gelatine) wurden mit 0,01M Chelaton III ($f = 1,1249$) titriert). K_1-K_8 sind Polarisations-Kathodenkurven, 1—8 sind Polarisations-Endkurven in den einzelnen Titrationsphasen: 1 0,0%, 2 13,7%, 3 27,0%, 4 56,0%, 5 78,2%, 6 103,0%, 7 124,0%, 8 147,0% Titration. Es kam das polarographische Kalousek-Gefäß mit gesättigter Mercurosfatelektrode zur Anwendung; Potentialgefälle 100 mV/abs., 1/150 Empfindlichkeit.

und zwar die Stufe der Reduktion des zu titrierenden Kations und seines Komplexonats. Beide Stufen sind durch die Quecksilberoxydation an der Anode und die Reduktion des Kations und seines Komplexonats an der Kathode gegeben. Nach dem Äquivalenzpunkt zeigt sich vor der Stufe des Komplexonats noch eine Stufe, die durch die Reduktion des Metallkomplexonats an der Kathode und durch Lösen des Quecksilbers in den Komplex mit überschüssigem komplexbildendem Reagens an der Anode gegeben ist.

Die eingesetzte Spannung muß sich daher in folgenden Grenzen bewegen:

$$[E_{1/2(A)} - E_{1/2(Me)}] > U > [E_{1/2(Y)} - E_{1/2(MeY)}]$$

$$U = \frac{1}{2}[E_{1/2(A)} - E_{1/2(Me)} - E_{1/2(Y)} + E_{1/2(MeY)}]$$

Ein Beispiel der Titration von Cadmiumionen mit Chelaton III ist in Abb. 4 angeführt.

Der zweite kompliziertere Typ der Titrationskurve ist durch folgende Bedingungen charakterisiert:

$$E_{1/2(Y)} = E_{1/2(MeY)} \quad \text{und} \quad E_{1/2(Me)} = E_{1/2(A)}$$

Dieser Fall ist bei der Titration von Quecksilber(II)-ionen mit Chelaton III in Abb. 5 veranschaulicht. Um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten, sind die Polarisation-Anodenkurven nicht angeführt. Wie man auf den ersten Blick ersieht, ist die polarometrische Titrationskurve unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode vollkommen von der Titrationskurve unter Verwendung zweier Quecksilbertropfelektroden verschieden (die Gerade, die die Null-Linie der Stromstärke im Äquivalenzpunkt durchschneidet). Im zweiten Fall hat die Titrationskurve das Aussehen eines auseinandergezogenen V (Abb. 6). Vor dem Äquivalenzpunkt wird der Grenzstrom der Quecksilber(II)-ionenreduktion an der Kathode und der Quecksilberoxydation an der Anode registriert. Nach dem Äquivalenzpunkt wird der Grenzstrom

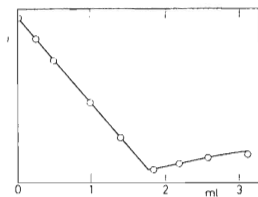


Abb. 6

Polarometrische Kurve der Titration des Quecksilber(II)-salzes mit Chelaton III unter Verwendung zweier Quecksilbertropfelektroden

Ausgewertet aus der Abb. 5.

des Quecksilberlössens in den Komplex an der Anode und der Quecksilberchelatonat-reduktion an der Kathode registriert. Der resultierende Strom ist durch den niedrigen der beiden Ströme gegeben. Er steigt linear bis zur Gleichheit beider Ströme und bleibt dann konstant. Die Titrationskurve bei der eingesetzten Spannung von 100 mV ist in Abb. 6 veranschaulicht.

Die polarometrischen Titrationsen mit zwei Quecksilbertropfelektroden weisen eine Reihe unstrittbarer Vorteile vor den Titrationsen mit zwei Platinelektroden auf: 1. Nach der theoretischen Seite hin sind sie vollkommen präzis definiert. 2. Die Polarisationskurven in den einzelnen Titrationsphasen sind vollauf reproduzierbar, weshalb auch die bei der Titration gewonnenen Ergebnisse gut reproduzierbar sind. 3. Durchaus verlässlich können auch sehr verdünnte Lösungen titriert werden. Die niedrigste verlässlich bestimmbare Konzentration beläuft sich auf $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. 4. Auch bei der Titration verdünnter Lösungen bleibt die hohe, bei den polarometrischen Titrationsen übliche Präzision, d.i. $\pm 0,3$ Rel.% erhalten.

LITERATUR

1. Štulík K., Vydra F.: Chem. listy 60, 628 (1966).
2. Štulík K., Vydra F.: Chemist Analyst 55, 24 (1966).
3. Novák V.: diese Zeitschrift 32, 2089 (1967).
4. Charlot G., Badoz-Lambling J., Trémillon B.: *Les Réactions Electrochimiques, Méthodes Electrochimiques d'Analyse*, S. 203. Masson & Cie, Paris 1959.
5. Tockstein A., Komers K.: diese Zeitschrift 24, 2328 (1959).

Übersetzt von F. Grundfestová.