

VOLTAMPEROMETRISCHE BESTIMMUNG NIEDRIGER CHLORIDIONENKONZENTRATIONEN

H. BEŇADIKOVÁ, † F. ŠTRÁFELDA und J. VULTERIN

*Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

Eingegangen am 28. Mai 1973

Es wurde eine voltamperometrische Methode zur Bestimmung von niedrigen Chloridionenkonzentrationen (bis $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit Hilfe einer Rotations-Goldelektrode ausgearbeitet. Die gewonnenen *i-E*-Kurven zeigen im sauren Medium ein ausgeprägtes Maximum, dessen Höhe von der Chloridionenkonzentration abhängig ist. Es wurde der Einfluß der Geschwindigkeit der Elektrodenrotation, der Geschwindigkeit der Polarisationsänderung, der Temperatur und der Gegenwart anderer Ionen in der Lösung auf die Höhe, die Form und die Reproduzierbarkeit des Chloridionenmaximums untersucht.

Es war der Zweck dieser Arbeit, sich mit der Möglichkeit der Bestimmung kleiner Chloridmengen zu beschäftigen. Die Mehrzahl der derzeitigen Methoden ist entweder wenig empfindlich oder hinsichtlich der Zeitdauer und Apparateausstattung zu anspruchsvoll. Daher wurde eine voltamperometrische Methode zur Bestimmung kleiner Chloridionenkonzentrationen in einer Lösung mit Hilfe einer Rotations-Goldelektrode ausgearbeitet. Gewichts- und maßanalytische Methoden sind durch hervorragende Präzision gekennzeichnet, sind jedoch fähig, Chloridionen lediglich bei der Grenzkonzentration $\approx 10^{-3}$ mol/l zu bestimmen. Optische Methoden, wie Turbidimetrie und Nephelometrie sind empfindlich und sind selbst zur Bestimmung von Chloridkonzentrationen bis 10^{-5} mol/l geeignet, sind jedoch weniger präzise. Bei wenig konzentrierten Lösungen ($c < 10^{-3}$ mol/l) kann der Bestimmungsfehler bis 5–7% betragen. In der letzten Zeit werden Methoden zur Ionenbestimmung mit Hilfe von Membranelektroden entwickelt. Sie können auch zur Bestimmung von Chloridionenkonzentrationen bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l mit einem Relativfehler bis 7% herangezogen werden. Die voltamperometrischen Methoden weisen die gleichen Vorzüge wie bei der Arbeit unter Benützung von Membranelektroden auf, sie sind empfindlich und genügend präzise. Der Bestimmbarkeitsgrad von Chloridionen mittels der voltamperometrischen Methode beträgt bis 10^{-6} mol/l und bei Verwendung der Inversionspolarographie bis 10^{-8} mol/l mit einem Maximalfehler von 5%.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate, Kaliumchlorid wurde noch durch Kristallisation und Glühen gereinigt. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser wurde dreimal destilliert. Beim Trägerelektrolyten handelte es sich um $1\text{M-H}_2\text{SO}_4$.

Als Indikatorelektrode diente eine 2 mm lange Rotationsgoldelektrode, die durch Einschmelzen eines Golddrahts mit einer Reinheit von 99,9% Au und einem Querschnitt von 0,5 mm in ein Glasröhrchen hergestellt wurde. Die Vergleichselektrode bestand aus einer einmolaren Mercuriosulfatelektrode. Sämtliche Messungen wurden in einem modifizierten Kalousek-Gefäß mit Hilfe des Polarographen OH-102 (Radelkis, Ungarn) durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf der anodischen Polarisationskurve von $1\text{M-H}_2\text{SO}_4$ zeigt sich beim Potential von $+0,775 \pm 0,025$ V ein Maximum, dem ein rapider Stromanstieg folgt. Dieser Stromanstieg entspricht im sauren Medium dem Ausscheiden von Sauerstoff am Gold¹⁻³. Die Höhe des Maximums beim Potential $+775$ V ist abhängig von der Konzentration der zugegebenen Chloridionen und wächst mit ihrer steigenden Konzentration. In der uns zugänglichen Literatur wurden keine, die Chloridionen-oxydation an Gold behandelnden Angaben gefunden, eine Reihe von Autoren⁴⁻⁷ beschäftigte sich mit der Chloridoxydation an einer Platinelektrode im sauren Medium. Sie führen an, daß der Chloridoxydation zu Chlor eine Sauerstoffausscheidung vorausgeht. Voraussetzungsgemäß verläuft dieser Vorgang auch an der Goldanode, und zwar bei einem Potential, das niedriger ist als das des Sauerstoffausscheidens.

Da auf der anodischen Kurve der einmolaren Schwefelsäure ohne Zugabe von Chloridionen beim gleichen Potential ein analoges Maximum wie in Gegenwart von Chloriden entsteht, drängt sich die Vermutung auf, daß dieses Maximum infolge der Gegenwart von Chloridspuren in der Lösung des Trägerelektrolyten entsteht. Experimentell wurde jedoch von uns nachgewiesen, daß dies nicht der Fall ist. Das Maximum des Trägerelektrolyten wird selbst in Gegenwart organischer Verunreinigungen nicht hervorgerufen. Dieses Maximum entsteht, wie sich aus folgenden Tatsachen ergibt, durch anodisches Lösen der Elektrode.

Das Strömungsmaximum auf der anodischen Kurve der Goldelektrode in der Lösung des Trägerelektrolyten in Abwesenheit von Chloridionen weist keinen diffusen Charakter auf. Seine Höhe ist nämlich von der Geschwindigkeit der Elektrodenrotation nicht, von der Temperaturänderung nur geringfügig abhängig, da sich bei der Temperaturänderung von 15°C die Höhe des Maximums nur um 1% ändert und ist, auch wenn die Elektrode nicht rotiert, gut reproduzierbar.

Die Höhe des Maximums ist der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit der Spannungsabzweigung proportional.

Die Höhe dieses Strömungsmaximums ist desweiteren von der Reinheit des zur Elektrodenherstellung verwendeten Goldes abhängig. Es wurden drei Goldarten erprobt, und zwar technisches Gold (durch Emissionsspektalanalyse Verunreini-

gungen wie Ag, Cu, Fe, Mg, Si stellenmäßig in Zehntelprozenten festgestellt), 99,9% reines Gold (die gleichen Verunreinigungen, die Konzentration jedoch um ca. eine Größenordnung niedriger) und mittels Elektrolyse hergestelltes Gold mit einer Reinheit von 99,98%. Die Höhe des Maximums auf der anodischen Kurve des Träger-elektrolyten, die an der Elektrode aus durch Elektrolyse hergestelltem Gold gewonnen wurde, ist merklich niedriger. Diese Elektrode war jedoch für die Änderung der Chloridionenkonzentration in der Lösung wenig empfindlich und trug zur höheren Empfindlichkeit der Methode nicht bei. Am vorteilhaftesten ist die Verwendung von Gold mit einer Reinheit von 99,9%.

In Gegenwart von Chloridionen in einer sauren Trägerlösung wird das anodische Lösen der Elektrode noch von elementarem, durch anodische Chloridoxydation entstehendem Chlor unterstützt. Die Höhe des erwähnten Maximums wird proportional mit der Chloridionenmenge in der Lösung erhöht. Das Lösen der Elektrode wurde durch qualitative Bestimmung von Gold(III)-ionen mittels einer Zinn(II)-lösung nach Elektrolyse von 100 ml 0,1M Kaliumchloridlösung in einmolarer Schwefelsäure während 10 Stunden beim Potential des anodischen Maximums nachgewiesen. In Abwesenheit von Chloriden gelang das Lösen der Elektrode beim Potential des Maximums zufolge der geringen Empfindlichkeit des qualitativen Nachweises nicht. Die Abhängigkeit der Höhe des Maximums von der Chloridionenkonzentration kann zu deren quantitativen Bestimmung herangezogen werden.

Der Einfluß der Chloridionengegenwart wurde vor allem im Bereich der niedrigeren Konzentration ($c < 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) untersucht, wo zahlreiche Bestimmungsmethoden der Chloridionenkonzentration nicht mehr entsprechen. Die lineare Abhängigkeit der Höhe des Strömungsmaximums von der Konzentration wurde im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l festgestellt. Bei über $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l liegenden Konzentrationen ändert sich der Richtungskoeffizient der Abhängigkeit

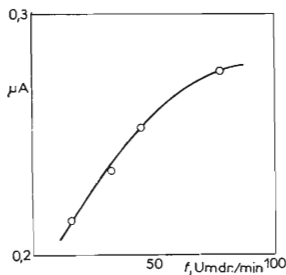


ABB. 1

Einfluß der Rotationsgeschwindigkeit auf die Höhe des Maximums der Chloridionen

$i-c$, bei unter $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l liegenden beginnt sich das auf der Kurve des Träger-elektrolyten als solchen entstehende Maximum ungünstig geltend zu machen.

Die Abhängigkeit der Höhe des Maximums von der Geschwindigkeit der Spannungsabzweigung in Gegenwart von Chloridionen ist die gleiche wie beim Maximum des Trägerelektrolyten allein. Weist die Abzweigungsgeschwindigkeit den Nullwert auf, wobei nach dem Einsetzen der Spannung der Stromwert erst nach dessen Einstellung abgelesen wird, gewinnt man in den die Chloridionen enthaltenden Lösungen eine glatte anodische Kurve ohne Maximum.

Zum Unterschied vom Maximum im Trägerelektrolyten allein erhöht sich die Höhe des Maximums in Gegenwart von Chloridionen mit wachsender Geschwindigkeit der Elektrodenrotation (Abb. 1) und die Höhe des Maximums ist von der Temperatur abhängig (Änderung 2,5% K). Aus diesen zwei Tatsachen ergibt sich die Abhängigkeit der Höhe des Chloridmaximums von der Diffusionsgeschwindigkeit der Cl^- -Ionen.

Die Reproduzierbarkeit der Höhe des Chloridionenmaximums wurde durch statistische Verarbeitung der Ergebnisse von zehn Bestimmungen bei $c_{\text{Cl}^-} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. (Trägerelektrolyt 1M- H_2SO_4 , Empfindlichkeit des Apparats $2 \cdot 10^{-8}$ A/25 mm) festgestellt. Die mittlere Relativstandardabweichung betrug 0,9%. Die Reproduzierbarkeit der Messung erweist sich also als sehr gut.

Desweiteren erstreckte sich die Untersuchung auf den Einfluß der Gegenwart von Fremdionen in der Lösung, und zwar hauptsächlich solcher, die einer anodischen Oxydation an der Elektrode fähig sind, und weiter auf den Einfluß von Substanzen, bei denen die Gegenwart von Chloridionen unerwünscht ist und die daher präzise festgestellt werden muß.

Die Chloridionenbestimmung wird selbst von gerinfügigen Jodid-, Permanganat- und Thiosulfatmengen ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) gestört. Durch die Gegenwart von Bromidionen, von Nitriten, Oxalaten sowie von Eisen(II)-ionen wird, falls ein Überschuß in Form einer zehnfachen Chloridkonzentration zugegen ist, ein präzises Ablesen der Höhe des Chloridmaximums unmöglich gemacht. Bei Gegenwart der Ionen im Konzentrationsverhältnis 1 : 1 wird die Chloridionenbestimmung nicht beeinflusst.

Die Chloridionenbestimmung wird selbst durch zehnfachen Überschuß an Chloraten, Perchloraten, Jodaten, Bromaten, Nitraten, Phosphaten, Dichromaten, Acetaten, sowie Natrium- und Kaliumionen nicht gestört.

Die Methode zur voltamperometrischen Chloridionenbestimmung an der Rotationsgoldelektrode wurde praktisch bei der Konzentrationsbestimmung dieser Ionen im Trinkwasser und in analysenreinen Chemikalien untersucht.

Trinkwasser wurde unter Verwendung einer Indikatorgoldelektrode mit Hilfe der Methode der Standardzugaben analysiert. Die Ergebnisse von drei Bestimmungen betragen $6,86 \cdot 10^{-4}$, $7,3 \cdot 10^{-4}$ und $7,14 \cdot 10^{-4}$ mol/l, der Mittelwert $7,10^{-4}$ mol/l. Der Vergleich wurde mittels der Methode der Titrationsbestimmung mit potentiometrischer Indikation⁸ durchgeführt. Die Ergebnisse von zwei Bestimmungen be-

trugen $8,02 \cdot 10^{-4}$ und $8,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l, der Mittelwert $8,01 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Die Reproduzierbarkeit der mittels der Titrationsmethode gewonnenen Ergebnisse war besser, diese Bestimmung ist jedoch bei so kleinen Konzentrationen mit einem auf die Löslichkeit des Silberchlorids zurückzuführenden Fehler behaftet. Der Verbrauch an Titrationsmittel und damit auch die Bestimmungsergebnisse sind daher im Vergleich mit den mit der voltamperometrischen Methode gewonnenen größer.

Eine bessere Übereinstimmung wurde beim Vergleich der turbidimetrisch und voltamperometrisch gewonnenen Ergebnisse bei der Chloridbestimmung in analysenreinem Kaliumchlorat (Lachema, Brno) und in analysenreinem Natriumperchlorat (Xenon, Lodž) erzielt. In beiden Fällen wurde bei der voltamperometrischen Bestimmung mit der Methode der Eichkurve und beim Natriumperchlorat zu Vergleichszwecken auch mit der Methode der Standardzugabe vorgegangen (zweite Angabe):

Probe	c_{Cl^-} in der gemessenen Lösung mol/l	%Cl ⁻	
		A	B
NaClO ₄	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$
	$2,46 \cdot 10^{-5}$		
KClO ₃	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$

A In der ursprünglichen Lösung voltamperometrisch, B in der ursprünglichen Lösung turbidimetrisch.

LITERATUR

1. Barnartt S.: J. Elektrochem. Soc. 106, 722 (1939).
2. Tsinman A. I.: Ukr. Chim. Ž. 1960, 454.
3. Tsinman A. I.: Elektrochimija 1, 409 (1965).
4. Teodoradze G. A.: Ž. Fiz. Chim. 33, 129 (1959).
5. Drosbach P.: Electrochim. Acta 11, 667, 679 (1966).
6. Křišťalík L. I., Z. A. Rotenberg: Ž. Fiz. Chim. 39, 907 (1965).
7. Flisky M. M.: Ž. Fiz. Chim. 39, 186 (1965).
8. Maděra V., Hamáčková J., Effenberger M., Pavlík M.: Přiručka pro analytiku vody, S. 50. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.