

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid, 5. Mitt.¹

Von

H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Dezember 1961)

Auf Grund der Untersuchung des polarographischen Verhaltens von Aluminium(III)-chlorid und Aluminiumacetylacetonat in Dimethylsulfoxid werden die Bedingungen aufgezeigt, unter denen die polarographisch-analytische Erfassung von Aluminium möglich ist.

Die direkte polarographische Erfassung von Aluminiumionen ist bekanntlich bisher nicht möglich gewesen. Im Zuge polarographischer Untersuchungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid^{1,2} wurde gefunden, daß Aluminium(III)-chlorid in 0,1 m Tetraäthylammoniumperchloratlösung bei $c < 10^{-3}$ eine schlecht ausgebildete Doppelstufe gibt. Bei höherer Depolarisatorkonzentration erhält man eine einzige gut ausgebildete Aluminiumstufe, und zwar bei etwa $-1,5$ V, gemessen gegen Bodenquecksilber (Abb. 1).

Wenn man zu konzentrierten Aluminiumchloridlösungen Chloridionen zusetzt, erfolgt ein Anstieg der Stufenhöhe sowie auch eine bessere Ausbildung der Welle. Von analytischer Bedeutung könnte sein, daß Zugabe von bis zu 10 Vol. % Wasser weder die Form noch die Höhe der Welle verändert, woraus hervorgeht, daß die polarographisch wirksamen Formen des Aluminiums nur schwer hydratisierbar und hydrolysierbar sind.

Aluminiumacetylacetonat gibt in chloridionfreien Lösungen zwei Stufen mit den Halbwellenpotentialen von etwa $-2,2$ V sowie $-2,4$ V

¹ 4. Mitt.: G. Schöber und G. Rehak, Mh. Chem. **93**, 445 (1962).

² V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 212 (1962).

(gegen Bodenquecksilber), welche gut ausgebildet sind. Chloridionenzusatz verschiebt nur die Stufe bei $-2,2$ V, und zwar bis zu -1 V, während die Lage der zweiten Stufe konstant bleibt.

Bekanntlich kann Aluminium (zusammen mit anderen Metallionen) als Acetylacetonat extrahiert werden³. Bei geeigneter Wahl der Extrak-

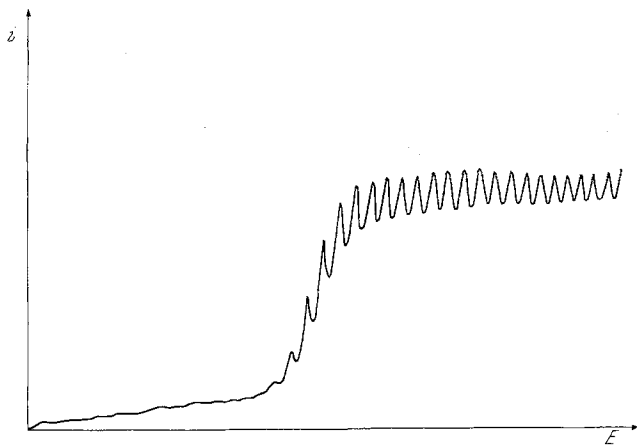


Abb. 1. Polarogramm einer Lösung von 3 mMol/l Aluminiumchlorid in Dimethylsulfoxid. Leitsalz: Tetraäthylammoniumperchlorat ($c = 10^{-3}$)

tionsbedingungen dürfte Aluminium allein oder zusammen mit anderen Metallionen als Acetylacetonat extrahiert werden. Das sodann in Dimethylsulfoxid gelöste Gemisch sollte mit einem Chlorid als Leitsalz eine Aluminiumstufe geben, die von den Stufen der Begleitelemente abgesetzt ist und so zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums herangezogen werden kann. Auf diese Weise sollten sich kleine Konzentrationen erfassen lassen.

Für die teilweise Unterstützung wird der Regierung der USA, und für die Überlassung des Dimethylsulfoxids der Union Rheinische Braunkohlen- und Kraftstoff-AG. gedankt.

³ J. Steinbach und H. Freiser, Anal. Chem. **26**, 375 (1954).