

Polarographische Untersuchungen in Dimethylsulfoxid, 7. Mitt.¹: Die Erfassung von Beryllium

Von

H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Juni 1962)

Die in Dimethylsulfoxid aufgefundene Berylliumstufe ermöglicht die polarographisch-analytische Bestimmung des Be im Anschluß an die Abtrennung durch Acetylaceton-extraktion.

In wäßriger Lösung werden Berylliumsalze nur im stark sauren Gebiet nicht hydrolysiert. Unter gewöhnlichen Bedingungen addiert sich daher zu der polarographischen Welle der Wasserstoffbuckel². In 0,5 m Lithiumchlorid-Lösung werden zwei Stufen beobachtet³, die im pH-Bereich zwischen 2,4 und 4,2 um etwa 0,2 V voneinander getrennt sind.

Da Beryllium durch Acetylacetonextraktion von polarographisch störenden Ionen getrennt werden kann⁴, wurde versucht, Beryllium in einer Acetylaceton enthaltenden Lösung zu polarographieren. Dazu erwies sich eine Grundlösung aus 90 Vol% Dimethylsulfoxid und 10 Vol% Acetylaceton mit 0,1 Mol/l Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz und 0,03 Gew% Gelatine als Dämpfer als geeignet.

Gut vermeßbare Kurven mit einem Halbwellenpotential von etwa — 1,05 V (gegen Bodenquecksilber) werden in dieser Grundlösung unter folgenden Bedingungen erhalten:

¹ 6. Mitt.: H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber, Mikrochim. Acta [Wien], im Druck.

² W. Kemula und M. Michalski, Coll. Czech. Chem. Comm. **5**, 436 (1933).

³ G. Venkataraman und B. S. V. Raghora, J. Sci. Ind. Res. [Indien] **17**, 360 (1958); ref. in Anal. Abstr. **6**, 2875 (1959).

⁴ J. A. Adam, E. Booth und J. D. H. Strickland, Anal. Chim. Acta **6**, 462 (1952).

1. Die Tropfzeit der Kapillare soll im stromlosen Zustand mindestens 8,5 sec betragen, da ansonsten ein Maximum 1. Ordnung auftritt, welches durch Gelatine nicht vollständig gedämpft wird.

2. Starke Dämpfung, da infolge der geringen Tropfzeit starke Oscillationen auftreten.

Unter diesen Bedingungen ist der Grenzstrom durch Diffusion bedingt und damit die analytische Verwertbarkeit der Welle gegeben. Abb. 1 zeigt die Linearität zwischen Stufenhöhe und Konzentration zwischen

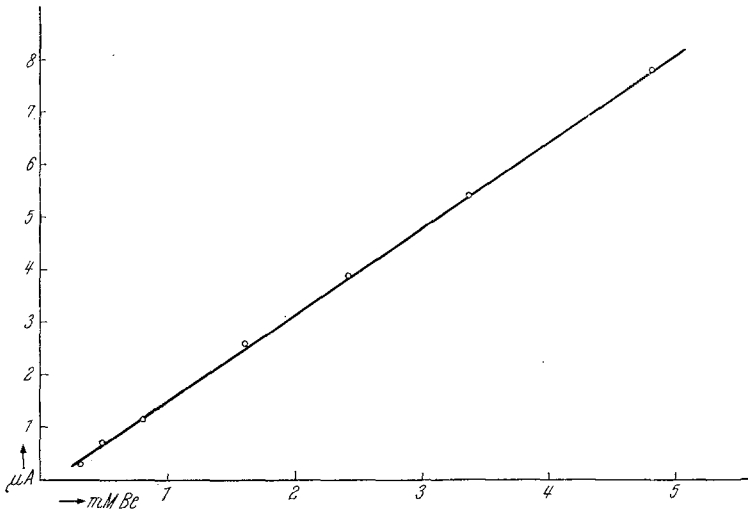


Abb. 1. Konzentrationsproportionalität zwischen Grenzstrom und Berylliumgehalt in der Grundlösung

0,3 mMol und 4,8 mMol Be/l. Die Gerade geht nicht durch den Ursprung, da die Höhe der Stufe durch gelösten Sauerstoff entsprechend der angehöert als gültig gefundenen Beziehung

$$(i_G)_{\text{Be}} + (i_G)_{\text{O}_2} = \text{const.}$$

verändert wird. Die Welle wird durch größere Sauerstoffmengen überhaupt unterdrückt, wird jedoch nach dem Ausblasen des Sauerstoffes in der erwarteten Form wieder erhalten. Daher muß sauerstofffrei oder bei sämtlichen Eichungen und Bestimmungen mit identer Stickstoffqualität gearbeitet werden.

Abb. 2 und Abb. 3 sind Beispiele für unter den angegebenen Bedingungen erhaltene Polarogramme. Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid ruft die Bildung eines Maximums erster Ordnung hervor (Abb. 4), welches durch Gelatine nicht gedämpft werden kann.

Geringe Mengen Feuchtigkeit, wie sie aus der Atmosphäre absorbiert werden können, haben auf die Meßergebnisse keinen Einfluß. Erst bei

einem Wassergehalt von etwa 3 Vol% wurde eine Änderung um etwa 8% im Grenzstrom festgestellt, welche zeitabhängig ist. Daher soll die Gegenwart größerer Wassermengen in der Grundlösung vermieden werden.

Daraus ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift: Die Abtrennung von Be wird durch Acetylaceton-Extraktion in Gegenwart von Äthylendiamintetra-

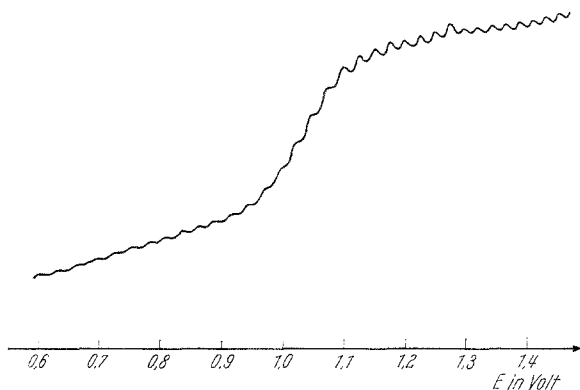


Abb. 2. 0,322 mM $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ DMSO}$ in der Grundlösung (90% Dimethylsulfoxid + 10% Acetylaceton + 0,03% Gelatine — 0,1 m Tetraäthylammoniumperchlorat). Empfindlichkeit: $1 \mu\text{A}$, Tropfzeit: 8,5 sec in DMSO

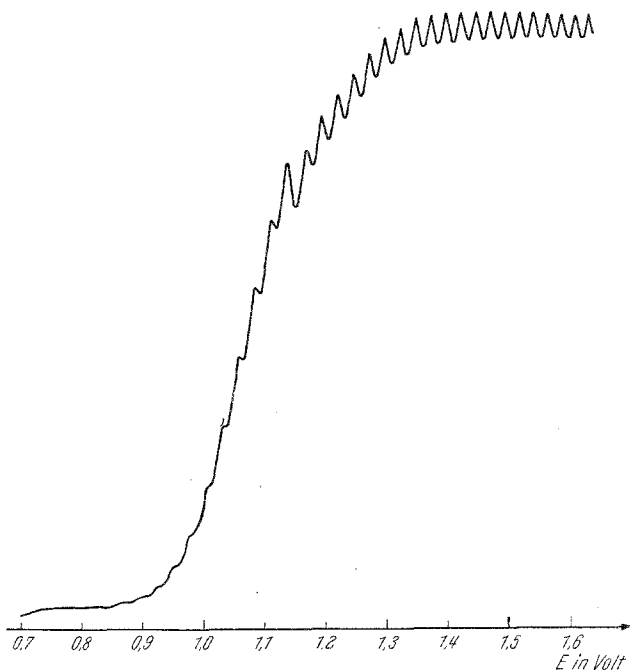


Abb. 3. 4,83 mM $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ DMSO}$ in der Grundlösung. Empfindlichkeit: $10 \mu\text{A}$, Tropfzeit: 8,5 sec in DMSO

essigsäure vorgenommen⁴. Die vereinigten Extrakte werden durch Abdampfen von CHCl_3 und H_2O befreit, der Rückstand in der zur polarographischen Analyse verwendeten Grundlösung (90% Dimethylsulfoxid + 10% Acetylaceton [chromatographisch rein], 0,1 m Tetraäthylammoniumperchlorat, 0,03% Gelatine) gelöst, mit der gleichen Grundlösung im Meßkolben auf ein dem Berylliumgehalt angepaßtes Volumen aufgefüllt und nach Entfernen des Sauerstoffes polarographiert.

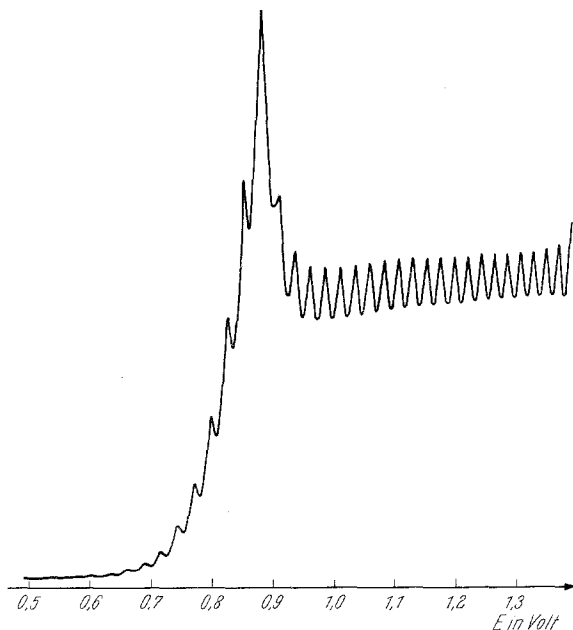


Abb. 4. 4,83 mM $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ DMSO}$ in der Grundlösung gemäß Abb. 3 nach Zusatz von 0,05 M Tetraäthylammoniumchlorid. Empfindlichkeit: 20 μA , Tropfzeit: 8,5 sec in DMSO

Experimentelles

Dimethylsulfoxid wurde, wie früher beschrieben, in polarographischer Reinheit erhalten und Acetylaceton chromatographisch rein verwendet. Die Darstellung des Leitsalzes wurde an anderer Stelle beschrieben⁵. Ferner wurden verwendet: $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ „purum“ und $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ DMSO}$, dessen Herstellung analog der des Aluminiumsalzes¹ erfolgte. Gef.: C 18,65, H 5,65, S 24,10%; ber. für $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ C}_2\text{H}_6\text{OS}$: C 18,46, H 4,65, S 24,65%.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika danken wir für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen.

⁵ V. Gutmann und G. Schöber, *Mh. Chem.* **88**, 206 (1957).