

Die Oxidelektrode als Indikator bei der amperometrischen Titration von Metallionen mit ÄDTA

Die Thallium(III)-oxid-Elektrode, die Nickel(III)-oxid-Elektrode und die Cobalt(III)-oxid-Elektrode

Von

Gerald Kainz, Gerhard Sontag und Hermann A. Müller*

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 5. April 1971)

The Oxide Electrode, an Indicator for EDTA in the Amperometrical Titration of Metal Ions. The Thallium(III)-oxide-Electrode, the Nickel-(III)-oxide-Electrode and the Cobalt(III)-oxide-Electrode

The equivalence point in chelatometric titrations can be indicated amperometrically, if a pin of platinum, coated with an oxide, is used as anode and bright platinum as cathode. A voltage of 0,8 to 1,0 volt is put on the electrodes. The current, flowing between the electrodes, increases very much, if there is an excess of EDTA in the solution. Following oxides are suitable for coating the anode: thallium(III)-oxide, nickel(III)-oxide and cobalt(III)-oxide. The titration curve is either V- or angle-shaped, according to the cation.

The behaviour of these oxide electrodes was investigated. The indication depends on the acidity of the solution. The highest indication is found at pH 3,5 to 5 and also at pH 10. The offered method is applied for determining various metal ions.

Der Endpunkt von chelatometrischen Titrationen kann amperometrisch indiziert werden, wenn man einen Platindraht, der mit einem Oxid überzogen ist, als Anode und blankes Platin als Kathode benützt und eine Spannung von 0,8 bis 1,0 Volt anlegt. Bei einem Überschuß an ÄDTA steigt der zwischen den Elektroden fließende Strom sehr stark an. Als Oxide eignen sich: Thallium(III)-oxid, Nickel(III)-oxid bzw. Cobalt(III)-oxid. Je nach Kation erhält man eine V-förmige oder eine gewinkelte Titrationskurve. Die Eigenschaften dieser Oxidelektroden wurden ermittelt. Die Höhe der Indikation hängt vom pH-Wert der Lösung ab: bei pH 3,5 bis 5 sowie bei pH 10

* Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Nowotny in Verehrung gewidmet.

treten Maxima in der Indikationshöhe auf. Die Bestimmung verschiedener Metallionen mit diesem Indikationssystem wird beschrieben.

Kürzlich fanden wir¹, daß gewisse Metallchelate, in geringer Menge zur Titrationslösung zugesetzt, eine amperometrische Anzeige des überschüssigen $\dot{A}DTA$ (nach dem Äquivalenzpunkt) ermöglichen. Als Ursache stellten wir fest, daß sich — unter dem Einfluß der angelegten Polarisationsspannung — ein hauchdünner Oxidfilm an der Platinanode bildet. Dieses Oxid reagiert mit $\dot{A}DTA$; dabei steigt der zwischen den Elektroden fließende Strom stark an.

Hervorzuheben ist, daß für den stromliefernden Vorgang eine sehr geringe Oxidmenge, etwa $1 \cdot 10^{-6}$ g, an der Anode genügt. Folgende Metallchelate waren in diesem Sinne wirksam: Blei(II)- $\dot{A}DTA$, Mangan(II)- $\dot{A}DTA$ und Thallium(I)- $\dot{A}DTA$. Zur Probelösung wurden $5 \cdot 10^{-7}$ Mol der angeführten Metallchelate zugesetzt. Die Oxidschicht bildete sich während der Titration aus.

Es schien vorteilhaft, von diesen wirksamen Zusätzen abzugehen und eine Elektrode herzustellen, die von vornherein mit einer Oxidschicht versehen war. Diese Oxidelektrode sollte dann als Anode gegen eine blanke Platinkathode bei der amperometrischen Titration von Metallionen mit $\dot{A}DTA$ benützt werden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir Elektroden mit einer Thallium(III)-oxid-, Nickel(III)-oxid- bzw. Cobalt(III)-oxid-Schicht versehen. Die Eigenschaften dieser Oxidelektroden zur Indikation eines $\dot{A}DTA$ -Überschusses wurden untersucht. Es ergab sich, daß solche Elektroden eine ganz ausgezeichnete Indikation von $\dot{A}DTA$ ermöglichen.

I. Die Thallium(III)-oxid-Elektrode

Herstellung. Zwei Platinelektroden wurden in eine 0,001*m*-Thallium(I)-nitratlösung getaucht und bei pH 10 bei einer Stromstärke von 5 μA 10 Min. elektrolysiert. Es schieden sich einige Mikrogramm gelbbraunes Tl_2O_3 ab.

Die Tl_2O_3 -Elektrode wurde dann mit einer blanken Platinelektrode in die Lösung des zu bestimmenden Metallions gebracht und eine Polarisationsspannung von 1,1 V angelegt. Nach 5 Min. war der Strom zwischen den Elektroden konstant.

Bei der Titration mit $\dot{A}DTA$ beobachteten wir zwei Arten von Titrationskurven: a) Falls das zu bestimmende Metallion an der Platin-kathode reduziert wurde, erhielten wir eine V-förmige Titrationskurve (Beispiel: Cu^{2+} , pH 10). Der abfallende Ast war bedingt durch die Abnahme der Metallionen-Konzentration (infolge Komplexbildung mit $\dot{A}DTA$). Der ansteigende Ast (nach dem Äquivalenzpunkt) wurde durch überschüss. $\dot{A}DTA$ verursacht. b) Wurde das zu bestimmende Metallion

an der Platinkathode nicht reduziert, erhielten wir eine winkelförmige Kurve. Der Strom blieb bis zum Äquivalenzpunkt annähernd konstant. Nach dem Äquivalenzpunkt wurde freies $\dot{A}DTA$ angezeigt (Beispiel: Ca^{2+} bei pH 10).

Das Indikationssystem Pt(Kathode)—Pt-Tl₂O₃ (Anode) ermöglicht also die direkte Anzeige von $\dot{A}DTA$, unabhängig davon, ob das zu be-

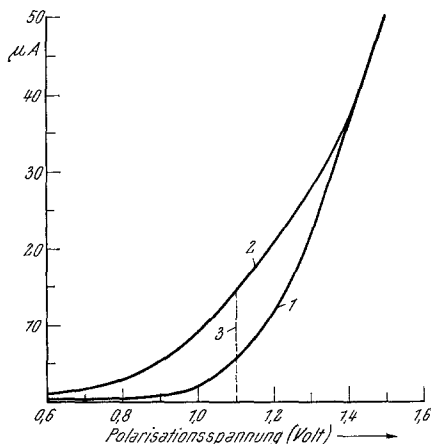


Abb. 1. Ermittlung der optimalen Polarisationsspannung. Elektroden: Pt/Pt-Tl₂O₃; pH 10. 1: Strom—Spannungsverlauf des Puffers; 2: Strom—Spannungsverlauf des Puffers mit 0,20 ml $\dot{A}DTA$ (0,01m); 3: Optimale Polarisationsspannung

stimmende Metallion an der Platinkathode indiziert wird oder nicht. Es war nun von Interesse, die Einsatzbedingungen für die Tl₂O₃-Elektrode näher zu untersuchen.

a) Einfluß der angelegten Polarisationsspannung

Es sollte geklärt werden, welche Polarisationsspannung an die Elektroden angelegt werden muß, um ein maximales Signal für $\dot{A}DTA$ zu erhalten. Hierzu wurde das angeführte Elektrodenpaar in eine Pufferlösung (pH 10) getaucht und eine konstante Spannung, beginnend mit 0,6 V, angelegt. Der durch die Pufferlösung fließende Strom wurde gemessen. Dann wurden 0,20 ml 0,01m- $\dot{A}DTA$ zugesetzt und der Stromanstieg bestimmt. Abb. 1 zeigt, daß man zwischen 1,0 und 1,1 V ein optimales Signal für $\dot{A}DTA$ erhält. Bei Erhöhung der Polarisationsspannung wird das Signal für $\dot{A}DTA$ kleiner und ist bei 1,4 V praktisch null.

b) *Einfluß des pH-Wertes der Lösung*

Wir fanden, daß der durch *ÄDTA* hervorgerufene Stromanstieg stark vom pH-Wert der Lösung abhängt (Abb. 2). Die Anzeige beginnt bei pH 2,5 und endet bei pH 11. Dazwischen liegen zwei Maxima (bei pH 5 und 10) sowie ein Minimum (bei pH 8).

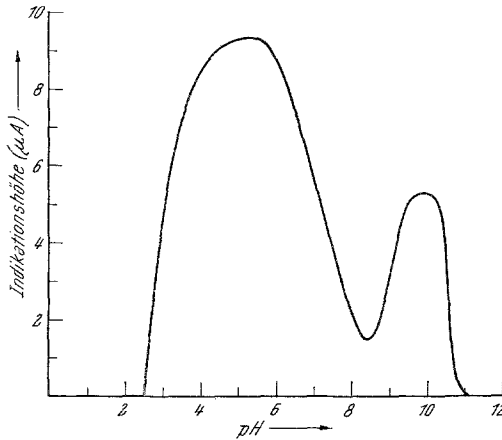


Abb. 2. Abhängigkeit der Indikationshöhe vom pH der Lösung. Ti_2O_3 -Elektrode. Indikationshöhe für 0,20 ml 0,01*m*-*ÄDTA*

Im besonderen ist zu erwähnen: Die Ti_2O_3 -Elektrode wurde zwischen pH 2,5 bis 6 von der Pufferlösung (Essigsäure—Natriumacetat) langsam abgelöst, so daß sie nur für ein bis zwei Titrationsen verwendbar war und sodann erneut formiert werden mußte. Dies war bedauerlich, denn die Indikationshöhen im sauren Bereich sind fast doppelt so groß wie im alkalischen Bereich. Später fanden wir, daß der verwendete Essigsäurepuffer für das Inlösengehen der Elektrode verantwortlich ist. Bekanntlich bildet Essigsäure mit gewissen dreiwertigen Ionen relativ stabile, lösliche Acetatkomplexe. Als wir dann einen anderen Puffer (z. B. Kaliumhydrogenphthalat mit HCl oder NaOH) benützten, blieb die Oxidschicht erhalten.

II. Die Nickel(III)-oxid-Elektrode

Herstellung. Zwei Platinelektroden wurden in eine 0,001*m*-Nickelnitratlösung, die etwas Natriumacetat enthielt, getaucht. Bei einer Stromstärke von 10 μA wurde die Anode mit einer Nickel(III)-oxid-Schicht überzogen (Zeitdauer: 10 Min.). Es schieden sich 5 μg schwarzes Ni_2O_3 ab.

Ammoniak—Ammoniumchlorid war als Puffer bei der Formierung nicht geeignet; es fand keine Oxidbildung statt. Ammoniak bildet nämlich mit Ni^{2+} einen relativ stabilen Tetrammin-Komplex.

a) *Optimale Polarisierungsspannung*

Diese liegt bei 0,95 V (Abb. 3). Wendet man eine höhere Polarisierungsspannung, z. B. 1,2 V, an, so findet man keine Anzeige für *ÄDTA* (bestimmt mit 0,20 ml einer 0,01*m*-Lösung).

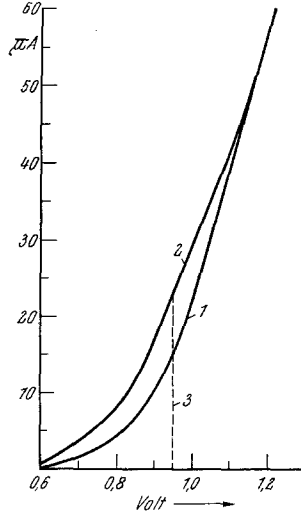


Abb. 3. Ermittlung der optimalen Polarisierungsspannung. Elektroden: Pt/Pt-Ni₂O₃; pH 10. 1: Strom—Spannungsverlauf des Puffers; 2: Strom—Spannungsverlauf des Puffers mit 0,20 ml 0,01*m*-*ÄDTA*; 3: Optimale Polarisierungsspannung

b) *Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung*

Man erhält zwischen pH 2,5 bis 11,5 ein Signal für *ÄDTA* (Abb. 4). Maxima treten bei pH 3,5 und 10 auf. Das Minimum der Anzeige liegt, wie bei der Ti₂O₃-Elektrode, bei pH 8.

Im besonderen ist zu bemerken: Zwischen pH 2,5 bis 5 ist die Elektrode gegen Essigsäure empfindlich; sie wird durch einen Acetatpuffer schnell aufgelöst und gibt dann unter pH 5 keine Anzeige für *ÄDTA*. Die Ursache ist die Bildung eines löslichen Acetat-Komplexes mit Ni³⁺. Bei den Versuchen zu Abb. 4 wurde daher als Puffer Kaliumhydrogenphthalat (mit HCl oder NaOH) verwendet.

Zwischen pH 2,5 und 6 ist die Elektrode auch empfindlich gegen einen Überschuß an *ÄDTA*: Ni₂O₃ geht langsam in Lösung. Eine einmalige Indikation von *ÄDTA* ist jedoch möglich; anschließend muß die Elektrode neu formiert werden. Um pH 10 ist die Ni₂O₃-Elektrode jedoch stabil und kann für viele Titrationsen benützt werden. In Abb. 4 wurde der Bereich der einmaligen Anwendung strichliert, der stabile Bereich voll eingezeichnet.

Wir haben auch das Verhalten der Ni_2O_3 -Elektrode bei pH 8 näher untersucht; es befindet sich dort ein Minimum der Anzeige. Einen Hinweis fanden wir, als wir die Signalhöhe in Abhängigkeit von der zugesetzten *ÄDTA*-Menge (bei verschiedenen pH-Werten) bestimmten.

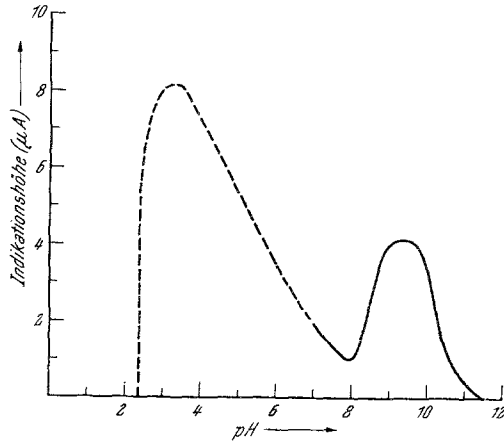


Abb. 4. Abhängigkeit der Indikationshöhe vom pH der Lösung. Ni_2O_3 -Elektrode. Indikationshöhe für 0,20 ml 0,01*m*-*ÄDTA*

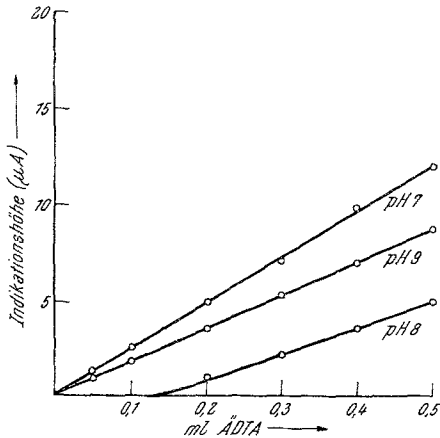


Abb. 5. Abhängigkeit der Indikationshöhe von der zugesetzten *ÄDTA*-Menge (0,01*m*) bei verschiedenen pH-Werten. Ni_2O_3 -Elektrode bei 0,9 V

Die erste Versuchsreihe wurde bei einer Polarisierungsspannung von 0,9 V durchgeführt (Abb. 5). Man sieht, daß bei pH 8 eine gewisse *ÄDTA*-Menge (0,13 ml) zugesetzt werden muß, bis ein Stromanstieg (= Indikation) auftritt. Bei den übrigen pH-Werten dagegen spricht die Elektrode sofort auf *ÄDTA* an.

Dieselbe Versuchsreihe machten wir auch bei einer Polarisationsspannung von 1,2 V (Abb. 6). Bei pH 7 ist bereits ein geringer Leerverbrauch vorhanden. Bei pH 8 ist der Leerverbrauch am größten (0,20 bis 0,25 ml 0,01m-Lösung) und nimmt dann wieder ab. Bei pH 9 beträgt der Leerverbrauch etwa 0,12 ml.

Man kann also sagen: Ein Leerverbrauch an $\dot{A}DTA$ tritt auf: a) wenn die Polarisationsspannung zu hoch ist (z. B. 1,2 V), b) bei pH 8

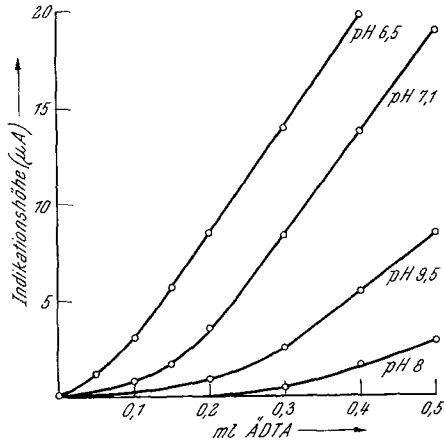


Abb. 6. Abhängigkeit der Indikationshöhe von der zugesetzten $\dot{A}DTA$ -Menge bei verschiedenen pH-Werten. Ni_2O_3 -Elektrode. Polarisationsspannung: 1,2 V

ist ein Leerverbrauch an $\dot{A}DTA$ auch bei einer Polarisationsspannung von 0,9 V nicht zu vermeiden. Die analytische Anwendung der Ni_2O_3 -Elektrode ist also nur für pH 10 (bei einer Polarisationsspannung von 0,9 V) zu empfehlen.

III. Cobalt(III)-oxid-Elektrode

Herstellung. 0,001m-Cobalt(II)-nitratlösung wurde mit Ammonacetat auf pH 7 gepuffert. Dann wurden zwei Platinelektroden eingetaucht und 5 Min. ein konstanter Strom von 5 μA angelegt. Es schied sich an der Anode 1,4 μg Co_2O_3 ab. Die Eignung des Elektrodenpaares Pt (Kathode)—Pt- Co_2O_3 (Anode) zur Indikation von $\dot{A}DTA$ wurde untersucht.

a) Abhängigkeit von der Polarisationsspannung

Man erhält eine ähnliche Kurve wie bei Ni_2O_3 (siehe Abb. 3); die optimale Polarisationsspannung liegt jedoch etwas niedriger (0,75 bis 0,8 V). Diese Spannung ist auch für die analytische Anwendung zu empfehlen.

Hingegen sind 1,2 V bereits zu hoch: beispielsweise werden bei pH 10 0,20 ml 0,01*m*-*ÄDTA* nicht mehr angezeigt. Erst bei größeren *ÄDTA*-Zusätzen tritt ein Signal auf. Co_2O_3 verhält sich demnach ähnlich wie Ni_2O_3 .

b) Signalthöhe und pH der Lösung

ÄDTA wird von Co_2O_3 zwischen 2,5 bis 11 angezeigt (Polarisationsspannung: 0,8 V). Die Maxima der Anzeige liegen bei pH 3,5 und 10. Bei pH 8 tritt ein Minimum auf.

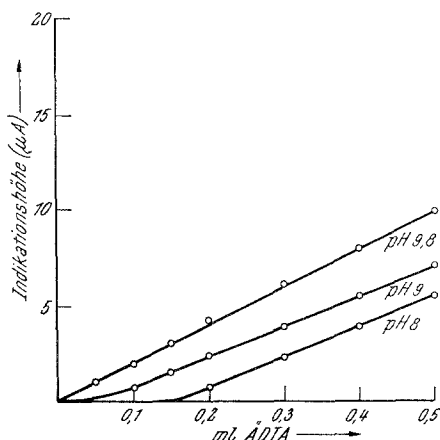


Abb. 7. Abhängigkeit der Indikationshöhe von der zugesetzten *ÄDTA*-Menge bei verschiedenen pH-Werten. Co_2O_3 -Elektrode. Polarisationsspannung: 0,8 V

Die Co_2O_3 -Elektrode ist — ebenso wie die Ti_2O_3 - und Ni_2O_3 -Elektrode — zwischen pH 2,5 bis 6 empfindlich gegen Essigsäure; diese löst die Oxidschicht langsam ab. Zum Unterschied von der Ni_2O_3 -Elektrode ist die Co_2O_3 -Elektrode jedoch im gesamten Bereich stabil gegen *ÄDTA* und kann daher für viele Titrationsen verwendet werden.

Es war nun zu prüfen, ob auch bei der Co_2O_3 -Elektrode unter gewissen Bedingungen (pH, Polarisationsspannung) ein Leerverbrauch an *ÄDTA* auftritt. Tatsächlich ist ein solcher vorhanden, und zwar:

a) bei 0,8 V Polarisationsspannung: der Leerverbrauch erreicht bei pH 8 ein Maximum (siehe Abb. 7),

b) bei 1,2 V Polarisationsspannung: der Leerverbrauch ist bedeutend höher als bei Punkt a) und erstreckt sich über einen größeren pH-Bereich (etwa von pH 6 bis 12).

c) Analytische Anwendung

Wenn man eine Polarisationsspannung von 0,8 V einhält, so kann man mit einer Co_2O_3 -Elektrode zwischen pH 2,5 bis 6,5 und von pH 9 bis 11 arbeiten. Der Bereich des Minimums ist auf jeden Fall zu vermeiden, ebenso eine höhere Polarisationsspannung als 0,8 V. Zu vermeiden ist auch Acetatpuffer, denn dieser bewirkt ein langsames Ablösen der Oxidschicht (unter pH 6), so daß die Elektrode nach wenigen Bestimmungen neu formiert werden müßte.

IV. Klärung des Reaktionsablaufes

Die obige Untersuchung brachte einige Fragen, die zu überdenken waren. Es sind dies:

1. Ursache der Indikation

Zwischen $\ddot{A}DTA$ und dem Oxid läuft eine Redoxreaktion ab. $\ddot{A}DTA$ reduziert zunächst einen Teil des Oxids. Die reduzierten Stellen des Oxidfilms werden laufend anodisch oxydiert. Die bei dieser Reaktion ausgetauschten Elektronen werden durch das Meßinstrument angezeigt und sind ein äußerst empfindlicher Indikator für freies $\ddot{A}DTA$.

Die an der Elektrode umgesetzte Substanzmenge ist sehr gering, beträgt doch die gesamte Oxidmenge an der Anode nur etwa $5 \cdot 10^{-6}$ g. Visuell ist während der Reaktion keine Veränderung bzw. kein Ablösen des Oxids zu beobachten.

2. Ursache der Maxima und des Minimums in der Indikationshöhe

Hierzu ist zu sagen: Die Oxide sind zwischen pH 2,5 bis 11 beständig und verändern sich chemisch nicht. Das verschiedene Ausmaß der Reaktion muß daher durch $\ddot{A}DTA$ bedingt sein. $\ddot{A}DTA$ liegt, je nach pH, in verschiedenen Dissoziationsstufen vor. Es kommen drei Reaktionen in Frage:

a) *pH 9 bis 11*: Der Umsatz, und damit die Signalhöhe, steigt von pH 8 bis 10 an; bei pH 10 ist ein Maximum. In gleicher Weise nimmt auch die Konzentration an Y^{4-} zu (Tab. 1). Nun ist bekannt, daß Amine relativ leicht zu den entsprechenden Aminoxiden oxydiert werden; hingegen sind Aminalsalze nur schwer oxydierbar.

b) *pH-Bereich um 8*: Hier tritt ein Minimum in der Anzeige sowie ein Leerverbrauch an $\ddot{A}DTA$ auf. Bei pH 8 liegt fast ausschließlich HY^3- vor. Es scheint, daß diese Dissoziationsstufe zunächst in sehr geringer Menge an der Ni^{3+} - bzw. Co^{3+} -Oberfläche festgehalten wird und den weiteren Zutritt von $\ddot{A}DTA$ sterisch erschwert. Dafür spricht auch die

Zunahme des Leerverbrauches, wenn man die Polarisationsspannung erhöht (verstärkte Ansammlung von HY^{3-} um die Anode).

Tabelle 1

Dissoziations- stufe	pH										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Y^{4-}	—	—	—	—	—	—	1	6	37	84	98
HY^{3-}	—	—	—	7	43	87	98	94	63	16	2
H_2Y^{2-}	7	67	95	93	57	13	1	—	—	—	—
H_3Y^-	46	30	5	—	—	—	—	—	—	—	—
H_4Y	47	43	—	—	—	—	—	—	—	—	—

c) *pH* zwischen *pH* 2,5 bis 7: In diesem Bereich liegt *ADTA* als Aminsalz vor, wobei die Dissoziationsstufe H_2Y^{2-} vorherrscht. Bei der Reaktion mit dem Oxid dürften die Carboxylgruppen des *ADTA* angegriffen werden. Aus den Abb. 2 und 4 ersieht man, daß das Signal — und damit der Umsatz — um so höher ist, je saurer die Lösung ist. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das Redoxpotential von Oxiden mit steigender Hydroniumionen-Aktivität ansteigt. Dem Anstieg im sauren Bereich ist durch die Anflösung des Oxids eine Grenze gesetzt.

V. Analytische Anwendung der Oxidelektroden

Alle drei Oxidelektroden sind ausgezeichnet als Indikatorelektroden bei der amperometrischen Titration von Metallionen mit *ADTA* verwendbar. Ti_2O_3 wird empfohlen für den *pH*-Bereich 2,5 bis 11, wobei dem Bereich um 4,5 sowie 10 der Vorzug zu geben ist. Dasselbe gilt für Co_2O_3 . Hingegen ist Ni_2O_3 nur um *pH* 10 anwendbar.

Nicht geeignet sind diese Elektroden für *pH* 1 bis 2, wo normalerweise die drei- und vierwertigen Metallionen titriert werden. Derzeit arbeiten wir noch an der Entwicklung von Oxidelektroden für diesen Bereich.

Arbeitsweise

Reagentien: Lösungen zur Formierung: 0,001*m*-Thallium(I)-nitrat, 0,001*m*-Nickel(II)-nitrat, 0,001*m*-Cobalt(II)-nitrat.

Apparate: Polarograph, Metrohm E 261, zur Erzeugung der Polarisationsspannung und zur Messung des Diffusionsstromes; Polarizer, Metrohm E 456, zur Formierung der Elektroden; Platin-Doppelelektrode, Metrohm EA 210.

Herstellung der Oxidelektrode: Die Platin-Doppelelektrode wird in eine der oben angeführten Lösungen getaucht. Nach Einstellung des *pH*-Wertes (siehe oben) scheidet man an der Platinanode das entsprechende Oxid ab. Die konstante Stromstärke (5 oder 10 μA) wird dem Polarizer entnommen;

Dauer 5 bis 10 Min. Die Elektroden können für viele Titrationsen verwendet werden.

Titration: Man taucht das Elektrodenpaar Pt (Kathode)—Pt-Oxid (Anode) in die Probelösung, versetzt mit Puffer, legt die optimale Polarisationsspannung an und wartet 5 Min., bis der Grundstrom konstant ist. Dann stellt man die Empfindlichkeit des Polarographen entsprechend der Höhe des Grundstromes ein, und zwar bei 5 μA Grundstrom: 1 bis $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm; bei 10 μA Grundstrom: $1 \cdot 10^{-7}$ A/mm; bei 20 bis 30 μA Grundstrom: $1 \cdot 10^{-6}$ A/mm. Dann titriert man mit 0,01*m*-*ADTA*-Lösung und liest die jeweilige Stromstärke ab. Man kann die Titrationskurve auch mit dem Polarecord aufzeichnen. Die Geschwindigkeit der Zugabe darf jedoch nicht höher als 0,5 ml/Min. sein. Man titriert bis zu einem deutlichen Anstieg des Diffusionsstromes. Die Auswertung erfolgt graphisch durch Extrapolation der beiden Kurvenäste.

Für die Titration werden folgende pH-Bereiche empfohlen:

a) *pH 9,5 bis 10:* Eingestellt mit NH_3 — NH_4Cl . Titrierbar sind folgende Ionen: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Bei Mn^{2+} muß ein (geringer) Überschuß an Ascorbinsäure zugesetzt werden, da sonst Mn^{3+} entstehen würde; dieses gibt mit *ADTA* keinen Komplex.

b) *pH 4,5:* Titrierbar sind: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Hg^{2+} .

Literatur

¹ G. Kainz, F. Meisinger und G. Sontag, Mikrochim. Acta [Wien] 1971, 630.