

Spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen in SiCl_4 und SiHCl_3 . L. Vecsernyés

Es wird ein durch Voranreicherung mit Triphenylchlormethan kombiniertes spektrographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen (Al, As, B, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Sb, Ti und V) im Bereich von $1 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-3} \%$ in Siliciumtetrachlorid und Trichlorsilan beschrieben.

Die untere Grenze der Bestimmung von Bor wurde auf $1 \cdot 10^{-8} \%$ erhöht.

Die erwähnten 12 Spurenelemente können gleichzeitig mit einer Anregungsart bestimmt werden.

Es werden zwei Verfahren zur Herstellung von Standardserien und die Untersuchungen zur Erhöhung der Empfindlichkeit mitgeteilt.

Budapest, Távközlési Kutató Intézet.
Érkezett: 1965. XI. 30.

A dimetil-glioxim és átmenetifém-komplexei polarográfiás viselkedéséről

A nikkel és a kobalt meghatározása

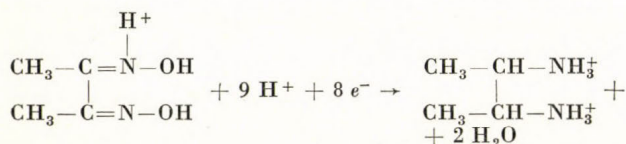
BURGER KÁLMÁN, SYREK GYÖNGYI és FARSANG GYÖRGY

A nikkel(II)- és kobalt(II)-ionok közel azonos féllépcső-potenciáljuk miatt egymás polarográfiás meghatározását zavarják. A nikkel(II)-dimetil-glioxim-csapadék kis oldékonysága lehetővé teszi ugyan a két ion elválasztását, más fémek nagyobb mennyiségének jelenlétében meghatározásuk mégis eléggé nehézkes.

A dimetil-glioxim és fémkomplexeinek polarográfiás vizsgálatával kevesen foglalkoztak. Spritzer és Meites¹ megállapították, hogy a dimetil-glioxim savanyú közegben nyolcelektronos lépcsővel redukálódik a csepegő higanyelektrodon. Stromberg² rámutatott, hogy a kobalt(II)-dimetil-glioxim katalizálja a hidrogénleválást a csepegő higanyelektrodon, s az így keletkező polarográfiás lépcső analitikai célokra alkalmazható. Szelektív analitikai eljárás kidolgozásához jobban meg kellett ismernünk a dimetil-glioxim és átmenetifém-komplexeinek viselkedését a csepegő higanyelektrodon.

A dimetil-glioxim polarográfiás viselkedése

Spritzer és Meites¹ feltételezése szerint a dimetil-glioxim monoprotonált formája redukálódik 2,3-diamino-butánná sósavas alapoldatban:



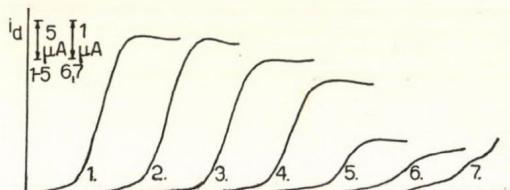
A reakcióterméket kontrollált potenciálon történő elektrolízissel kipreparálták és alkalmas módon azonosították.

Az elektrodon redukálódó részecske vagy részecskék koncentrációjának (móltörtjének) p_{H} -függéséből egyértelműen megállapítható, hogy

¹ M. Spritzer, L.: Meites Anal. Chim. Acta, 26. 58. 1962.

² A. Stromberg i A. I. Zeljanszkaja: Zs. Obscs. Him., 15. 303. 1945.

hány és milyen részecske a polarográfián aktív. A görbéből a „polarográfiás” savi disszociációs állandók is meghatározhatók. Ezért különböző kémhatású ($p_{\text{H}} = 1-5$) oldatokban mért lépcső-

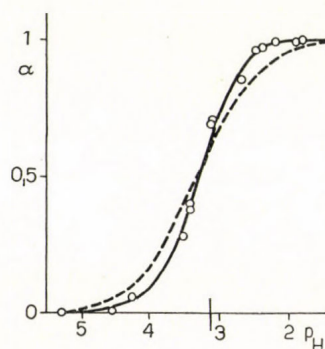


1. ábra

A dimetil-glioxim redukációs lépcsője különböző kémhatású oldatokban

$c_{\text{dmg}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l, $c_{\text{NaClO}_4} = 0,3$ mól/l

1. $p_{\text{H}} = 2,20$, 2. $p_{\text{H}} = 2,50$; 3. $p_{\text{H}} = 2,70$; 4. $p_{\text{H}} = 3,10$
5. $p_{\text{H}} = 3,50$; 6. $p_{\text{H}} = 4,55$; 7. $p_{\text{H}} = 5,30$)



2. ábra

Az elektrodon redukálódó protonált dimetil-glioxim móltörtje a p_{H} függésében ábrázolva. (A karikák a kísérleti adatokból számított pontokat jelölik; a kihúzott vonal a III. feltételezés alapján számolt legjobban illeszkedő görbe; a szaggatott vonal az I. feltételezés alapján számolt görbe)

magasság-értékekből (1. ábra) kiszámítottuk a redukálódó protonált részecskék móltörtjét (α), és azt a p_{H} függvényében ábrázoltuk (2. ábra). Az így kapott pontokat, a következőkben fel-

³ L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 10. 186. 1956.

sorolandó háromféle feltételezés alapján szerkesztett Sillén-féle³ normalizált görbesorhoz illesztettük.

I. A dimetil-glioxim (HA) csak egy protont képes felvenni és a monoprotonált részecske (H_2A^+) redukálódik az elektródon:

$$\alpha = \frac{[H_2A^+]}{[HA] + [H_2A^+]} \quad (1)$$

Az (1) egyenlet normalizált alakja

$$\alpha = \frac{v}{1+v} \quad (2)$$

ahol

$$v = K [H^+] \quad (3)$$

és

$$K = [H_2A] [HA]^{-1} [H^+]^{-1} \quad (4)$$

II. Csak a diprotonált részecske (H_3A^{2+}) redukálódik, és az oldatban dimetil-glioxim, valamint mono- és diprotonált származéka van jelen

$$\alpha = \frac{[H_3A^{2+}]}{[HA] + [H_2A^+] + [H_3A^{2+}]} \quad (5)$$

Az (5) egyenlet normalizált alakja:

$$\alpha = \frac{v^2}{1 + pv + v^2} \quad (6)$$

ahol

$$v = \sqrt{K_1 K_2} [H^+] \quad (7)$$

$$p = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \quad (8)$$

$$K_1 = [H_2A] [HA]^{-1} [H^+]^{-1} \quad (9)$$

$$K_2 = [H_3A] [H_2A]^{-1} [H^+]^{-1} \quad (10)$$

III. Feltételezve, hogy mindkét protonált részecske redukálódik az elektródon:

$$\alpha = \frac{[H_2A^+] + [H_3A^{2+}]}{[HA] + [H_2A^+] + [H_3A^{2+}]} \quad (11)$$

A (11) egyenlet normalizált alakja:

$$\alpha = \frac{pv + v^2}{1 + pv + v^2} \quad (12)$$

ahol

$$v = \sqrt{K_1 K_2} [H^+] \quad (13)$$

és

$$p = K_1^{\frac{1}{2}} K_2^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

A (9) és (10) egyenlet adja meg K_1 és K_2 értelmezését.

A kísérleti adatokból számított pontok a III. feltételezés alapján szerkesztett görbesorozat egyik görbéjéhez illeszkedtek, bizonyítva, hogy a dimetil-glioxim mono- és diprotonált származéka redukálódik a csepegő elektródon (2. ábra). A legjobban illeszkedő görbe adataiból megkaptuk a megfelelő savi disszociációs állandókat:

$$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ és } K_2 = 5,4 \cdot 10^{-4}$$

A savanyú közegben jelentkező diffúziós jellegű lépcsőn kívül a dimetil-glioxim nátrium-acetát—ecetsav puffertartalmú oldatában 0,8—0,9

V között katalitikus hidrogénlépcső is jelentkezett.

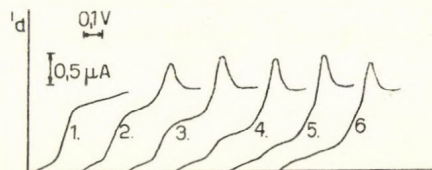
Feltételezhető, hogy a dimetil-glioxim a szerves nitrogénvegyületekhez hasonlóan katalizálja a hidrogén leválását. A H_3O^+ és a dimetil-glioxim egymásra hatása útján az oximnitrogén egy protont köt meg, és a nitrogéneken levő proton redukálódik az elektródon hidrogén fejlődése közben. Puffer távollétében a proton rekombinációja olyan lassú, hogy mérhető nagyságú áram nem keletkezik. Mérhető áramot csak akkor kapunk, ha az elektródon biztosítjuk a protonált dimetil-glioxim kialakulásához szükséges protonkoncentrációt, ami megfelelő p_H -n és puffer jelenlétében lehetséges.

A nikkelt meghatározása

A dimetil-glioxim redukciós lépcsőjének magassága arányos a koncentrációval. A lépcsőmagasság kiértékelése nikkelt jelenlétében is elvégezhető. A nikkelt(II)-dimetil-glioxim-csapadék ui. savban oldódik és a dimetil-glioxim mérése szempontjából optimális p_H -nál ($p_H = 1,8$) a nikkelt(II)komplex még nem képződik. A módszer alkalmasnak bizonyult 15—180 γ/ml nikkelt meghatározására.

Az átmenetifém-dimetil-glioxim-komplexei polarográfiás viselkedése

Az átmenetifém - dimetil - glioxim - komplexek stabilitási állandói ismeretében olyan összetételű oldatokban (p_H , dmg-felesleg stb.) vizsgáltuk a



3. ábra

Különböző kémhatású, dimetil-glioximot és réz(II)ionot tartalmazó oldatok polarogramja

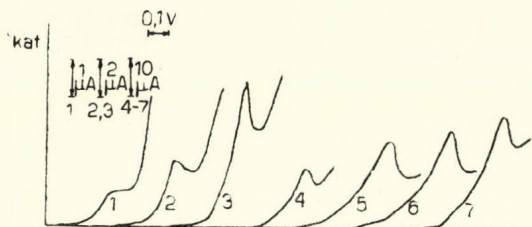
$c_{dmg} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mól/l, $c_{Cu} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l, $c_{NaClO_4} = 0,3$ mól/l

1. $p_H = 3,87$, 2. $p_H = 4,33$, 3. $p_H = 4,48$, 4. $p_H = 4,63$,
5. $p_H = 4,83$, 6. $p_H = 5,50$

vízben oldódó komplexek polarográfiás viselkedését, amelyek a komplexek kvantitatív kialakulását biztosítják. Megállapítást nyert, hogy a vizsgált mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)-, réz(II)- és cink(II)komplexek közül a csepegő elektródon adott potenciálintervallumban csak a réz(II)- és kobalt(II)komplex adott polarográfiás lépcsőt.

A réz(II)komplex polarográfiás lépcsője (3. ábra) $p_H < 3$ kémhatású oldatban jelent meg. A lépcsőmagasság a higanyoszlop-magasság négyzetgyökével arányos, tehát a lépcső diffúziós jellegű. A réz(II)-ion és réz(II)-dimetil-glioxim különböző féllépcső-potenciálja lehetővé tette a két részecske koncentrációjának meghatározását. Ezekből az adatokból kiszámítható a komplex stabilitási állandója is.

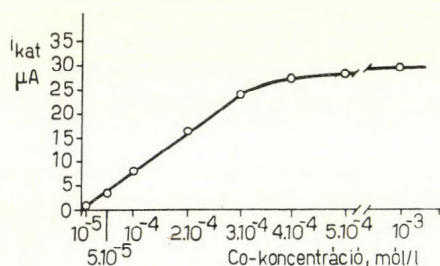
A kobalt(II)komplex polarográfiás lépcsője (4. ábra), amely kb. $p_H = 6$ kémhatású pufferoldatban* oldatban jelent meg, katalitikus hidrogénlépcsőnek bizonyult. A lépcsőmagasság kb. 5–7-szer akkora, mint a kobalt(II) redukciójánál várható volna. A katalitikus áram nagysága bizonyos határok között ($10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$ mól/l) arányos a kobaltkoncentrációval, nagyobb koncentrációknál azonban telítési jellegű a görbe (5. ábra).



4. ábra

A kobalt(II)-dimetil-glioxim katalitikus lépcsői különböző kobalt(II)-koncentrációt tartalmazó oldatokban

- $c_{dmg} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mól/l, $p_H = 6,0$, $c_{NaClO_4} = 0,3$ mól/l
 1. $c_{Co} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mól/l, 2. $c_{Co} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mól/l,
 3. $c_{Co} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l, 4. $c_{Co} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l,
 5. $c_{Co} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l, 6. $c_{Co} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l,
 7. $c_{Co} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mól/l



5. ábra

A kobalt(II)-dimetil-glioxim katalitikus áramának nagysága a kobaltkoncentráció függvényében ábrázolva
 $c_{dmg} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mól/l, $c_{NaClO_4} = 3,3$ mól/l, $p_H = 6,0$

A kobalt(II)komplex katalitikus lépcsőjével analóg lépcsőt a többi dimetil-glioxim-komplex nem ad. A jelenség magyarázatára feltételezhető, hogy a komplex hídiban kötött hidrogénje redukálódik, ez okozza a komplexmolekula katalizátorhatását. Az infravörös spektrumok tanúsága szerint⁴ a vizsgált kétértékű átmenetifémek komplexei közül a kobalt(II)komplexben a leggyengébbek a hidrogénhidak. A katalizátor regenerálódását a víz biztosítja, ezért puffer távollétében is jól mérhető katalitikus áramot kapunk.

A katalitikus hidrogénlépcső, abban a koncentrációtartományban, amelyben a lépcsőmagasság a kobalttartalommal arányos, kis mennyiségű (1,5–120 γ /ml) kobalt meghatározására használható. Mint ismeretes, a katalitikus lépcsők formája és nagysága is az oldat összetételére rendkívül érzékeny⁵. Ezért a kobalttartalom meg-

* Pufferolt oldatban a dimetil-glioxim is katalizálja a hidrogén leválását.

⁴ K. Burger, I. Ruff and F. Ruff: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 179. 1965.

⁵ S. G. Majranovszkij: J. Electroanal. Chem., 6. 77. 1963.

határozása nem kalibrációs görbék segítségével történt, hanem az ún. addíciós módszerrel. Az ismeretlen tartalmazó oldat polarogramját ismert mennyiségű kobalt hozzáadása után ismételt felvettük, és a lépcsőmagasság növekedéséből számítottuk ki az eredeti kobalttartalmat.

Vizsgálat tárgyát képezte, hogy a nikkell, réz, vas, mangán, higany, ólom, cink, palládium, kalcium és magnézium mennyire zavarják az eljárást. A felsorolt ionok közül a reakcióelegy összemérésekor a nikkell, palládium és a higany (utóbbi bázisos só formájában) oldhatatlan csapadék alakjában levált. A kobaltkomplexet tartalmazó oldatból a csapadékot centrifugálással távolítottuk el. Vizsgálataink szerint az eljárás 100-szoros mennyiségű kísérő fém jelenlétében is használható (1. táblázat). Az eljárás hibája a katalitikus lépcső átlagos hibájával terhelt ($\pm 10\%$). A centrifugacsőben visszamaradt csapadék nikkeltartalmát a nikkellel egyenértékű dimetil-glioxim mérése útján határoztuk meg.

1. táblázat

A kobalt meghatározásának hibája kísérő ionok jelenlétében

Neve	A kísérő ion (Me) koncentrációja, mól/l	Me : Co arány	A meghatározás hibája, %
Ni	$5 \cdot 10^{-5}$	1	+10
	$5 \cdot 10^{-4}$	5	-2
	$1 \cdot 10^{-3}$	10	-4
	$1 \cdot 10^{-3}$	20	+4
	$2 \cdot 10^{-3}$	25	+2
	$2 \cdot 10^{-3}$	100	+11
Cu	$5 \cdot 10^{-4}$	10	+5
	$2 \cdot 10^{-3}$	50	-12
	$2 \cdot 10^{-3}$	100	+15
Fe	$5 \cdot 10^{-4}$	50	+16
	$2 \cdot 10^{-3}$	50	-2
	$2 \cdot 10^{-3}$	80	+10
Mn	$2 \cdot 10^{-3}$	100	+15
Hg	$2 \cdot 10^{-3}$	100	+12
Pb	$2 \cdot 10^{-3}$	50	+5
Zn	$1 \cdot 10^{-3}$	50	+5
Pd	$2 \cdot 10^{-3}$	100	-3
	$5 \cdot 10^{-4}$	10	+8
Ca	$2 \cdot 10^{-3}$	100	+5
	$2 \cdot 10^{-3}$	100	+8
Mg	$2 \cdot 10^{-3}$	100	-7

2. táblázat

A kobalt és nikkell polarográfiás meghatározásának eredményei

Lemért, μ g/ml		Talált, μ g/ml		Hiba, %	
Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1,47	15,0	1,48	13,51	+ 0,7	- 3,0
2,95	15,0	3,02	15,1	+ 2,5	+ 0,7
14,73	30,0	14,64	31,2	- 0,6	+ 4,0
2,95	30,0	3,00	27,0	+ 1,7	-10,0
117,8	45,0	114,9	43,7	- 2,4	- 2,9
1,47	45,0	1,7	43,0	+15,5	- 4,5
117,8	90,0	102,5	90,1	-13,0	+ 0,1
14,7	90,0	13,6	90,3	- 7,9	+ 0,3
117,8	180,0	117,8	187,2	± 0	+ 4,0
14,7	180,0	14,6	180,3	- 0,06	+ 0,17

Az analitikai eljárás leírása

Kémszerek:

3 mólos nátrium-perklorát-oldat,
ismert töménységű kobalt(II)-nitrát-oldat,
kálium-jodid p. a.,
0,1 mólos alkoholos dimetil-glioxim-oldat,
0,1 mólos nátrium-tioszulfát-oldat,
2 n és 0,1 n nátronlúg.

Műszerek:

A p_H -mérést Orion KTS gyártmányú p_H -mérővel és Metrohm kombinált üvegelektóddal végeztük. A polarogramokat Radiometer PO 3 típusú polarográfval vettük fel.

Eljárás:

A vizsgálandó (kobaltot és nikkelt) tartalmazó anyagból olyan törzsolatot készítettünk, amelynek kobalttartalma 0,6–10 mg/100 ml. Ebből 10,0 ml-t 10 ml 3 mólos nátrium-perklorát-oldattal és 10 ml 0,1 mólos alkoholos dimetil-glioxim-oldattal együtt főzőpohárba pipettáztunk, majd a kémhatását nátronlúggal $p_H \approx 6$ -ra állítottuk be. A kivált nikkelt(II)-dimetil-glioxim-csapadékot szűrővel vagy centrifugálással eltávolítottuk. A csapadékot desztillált vízzel mostuk, míg 100 ml szűrlet összegyűlt. A kapott elegyet hidrogéngáz átbuborékolásával történő oxigénmentesítés után polarográfiásan mértük. Ezután az előbbivel azonos összetételű reakcióelegyhez az ismert töménységű kobalt-oldatból olyan mennyiséget mértünk, hogy a kapott polarogramon a kobalt lépcsőmagassága kb. kétszerese legyen az előbb mért értéknek. A lépcsőmagasság növekedéséből és a hozzáadott kobalt ismert mennyiségéből az eredeti oldat kobalttartalma kiszámítható.

Ha réz is van a vizsgálandó anyagban, akkor a dimetil-glioxim hozzáadása előtt kálium-jodidot oldunk az elegyben, majd a kiváló jódot 0,1 mólos nátrium-tioszulfát-oldattal redukáljuk. Ezután adjuk hozzá a dimetil-glioximot és állítjuk be a kémhatást. A továbbiakban fentiek szerint járunk el.

Ha a reakcióelegy nikkeltartalmát is meg kell határozni, a nikkelt-dimetil-glioxim-csapadékot centrifugálásal választjuk el az oldattól. A centrifugált és kimosott csapadékot 0,1 n sósavban oldjuk. (A sósavval lapos fenekű üvegsészébe mossuk át a csapadékot és üvegpisztillussal dörzsölgetjük, míg a sósavban teljesen feloldódik.) Ezután az oldatot desztillált vízzel, illetve sósavval annyira hígítjuk, hogy kb. 5–15 γ /ml nikkelt tartalmazzon és kémhatása $p_H \approx 1,5$ –2 legyen. A nikkeltartalom kiértékelése ismert mennyiségű nikkelt(II)-szulfát hozzáadása után itt is addíciós módszerrel történik (2. táblázat).

Összefoglalás

A szerzők megvizsgálták a dimetil-glioxim és átmenetifém-komplexei viselkedését a csepegő higanyelektrodon.

Megállapították, hogy 1. a dm-g egyszer és kétszer protonált pozitív töltésű formája redukálódik az elektrodon; 2. $p_H = 6$ kémhatású pufferolt oldatban a dm-g katalizálja a hidrogénleválást; 3. az adott potenciálintervallumban a réz(II)komplex redukciós lépcsője és a kobalt(II)komplex katalitikus lépcsője jelentkezik.

A szerzők eljárást dolgoztak ki a kobalt és nikkelt meghatározására egymás mellett.

The polarographic behaviour of dimethylglyoxime and its transitional metal complexes. Determination of nickel and cobalt. K. Burger, Gy. Syrek and Gy. Farsang

The behaviour of dimethylglyoxime (dm-g) and its transition metal complexes on the dropping mercury electrode has been investigated.

It has been found that (1) the once and twice protonated positively charged form of dm-g is reduced on the electrode; (2) hydrogen ion discharge is catalyzed by dm-g in a buffered solution of $p_H = 6$; (3) in the given potential range the reduction wave of copper(II) complex and the catalytic hydrogen wave of cobalt(II) complex appear (the other investigated dm-g complexes were found to be polarographically inactive).

A method has been developed for the determination of cobalt and nickel in the presence of each other.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervet-
len- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1965. XII. 18.

Szerves reagensek alkalmazásának néhány elméleti és gyakorlati kérdéséről, IX.

Átmenetifémek o-kinon-dioxim-komplexeinek vizsgálata

BURGER KÁLMÁN és RUFF IMRE

Az o-kinon-dioxim Feigl^{1,2} szerint a többi dioximtól eltérően az átmenetifémionokkal nem komplexeket, hanem vízben oldhatatlan sókat képez. Az o-kinon-dioxim e reakcióban kétfázisú savként viselkedik. A csapadékok összetétele és szerkezete azonban eddig nem képezte vizsgálat tárgyát. Tekintettel arra, hogy az eddig tanulmányozott dioximok átmenetifém-komplexei ana-

lóg összetételű kelátoknak bizonyultak³ és semmilyen elvi megfontolás nem látszik indokolni az o-kinon-dioximnak a többi dioximtól alapvetően különböző viselkedését, célul tűztük ki a vegyületnek és átmenetifémekkel képezett komplexeinek vizsgálatát.

I. A komplexek összetétele és szerkezete

Az o-kinon-dioxim szilárd állapotban előállított vas(II)-, kobalt(II)-, nikkelt(II)- és réz(II)-

³ D. Dyrssen: Svensk Kemisk Tidskrift, 75. 12. 1963.

¹ F. Feigl: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8. 401. 1936.

² F. Feigl: Chemistry of specific, selective and sensitive reactions. New York, 1949.