Jadwiga Badecka-Jędrzejewska, Włodzimierz Jędrzejewski, Janusz Wojcieszak

POLAROGRAPHISCHE CHARAKTERISTIK DES KOBALT(II)-KOMPLEXES MIT BUTANDION-(2,3)-DIOXIM IN SAUREM MEDIUM

Es wurde die polarographische Charakteristik des Dimethylglyoxim-Komplexes mit Kobalt(II) angegeben. Dabei wurde die Möglichkeit gezeigt, die (d.c.) polarographische Reduktionsstufe des Komplexes in der polarographischen Bestimmung von Kobalt auszunutzen.

Butandion-(2,3)-dioxim, allgemein Dimethylglyoxim genannt, ist generell als ein sehr gutes Reagens in der gravimetrischen und spektralphotometrischen Bestimmung des Nickels bekannt [1]. Man nutzt es auch bei der spektralphotometrischen Bestimmung von Zinn, Kobalt, Kupfer, Palladium, Rhenium und Eisen [1,2,3, 4] aus.

Mit Kobalt(II)- Ionen bildet Dimethylglyoxim (DMG) in alkalischen Lösungen den gelben in Wasser lösbaren Komplex, der im Unterschied vom Nickel-Komplex nicht dem Zerfall in verdünnten Säuren unterliegt [5].

Die, in Molekül des DMG existierenden für Elektroreduktion empfänglichen NOH-Gruppen erlauben das Butandion-(2,3)-oxim zu den polarographisch aktiven Verbindungen zu zählen [6,7]. In der Fachliteratur wurde eine Information über polarographische Kobaltbestimmung im Dimethylglyoxim-Komplex in der alkalischen Lösung [8] und auch gleich über den Einfluss von Kobalt(II)--Ionen auf Halbstufenpotential des DMG in saurem Medium [9] angeliefert.

[93]

94 J. Badecka-Jędrzejewska, W. Jędrzejewski, J. Wojcieszak

In der vorgelegten Arbeit hat man die polarographische (d. c.) Charakteristik des Kobalt(II)-Komplexes mit Dimethylglyoxim in sauren Lösung angegeben; es wurde auch die polarographische Kobaltbestimmung auf Grund der Messungen von Reduktiongrenzstrom der Oximgruppe im Komplex vorgeschlagen.

Experimenteller teil

1. Reagenzien und Apparatur

Zweimal destillirtes Wasser in der Glasapparatur. Dimethylglyoxim, rein, POCh. Stammlösung von Konzentration $c(DMG) = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/1; 0,1450 g Präparats wurden in Äthanol gelöst und zu 100 ml in Messkolbe mit 96 % Äthanol aufgefällt. Geringer konzertrerte Lösungen gewann man durch die Verdännung der Stammlösung mit dem destillierten Wasser.

Kaliumnitrat, zur Analyse, POCh. Handelspräparat aus dem zweimal destillierten Wasser einmalig kristallisiert und bei 105°C getrocknet; die Konzentration c(KNO₃) der bei 20°C gesättigten Lösung ist 2,76 mol/l gleich.

Kaliumhydrogenphthalat, zur Analyse, POCh; die Lösung von der Konzentration $c(KHC_8H_4O_4) = 0,49 \text{ mol/l} (pH = 3,90)$ erhält man durch die Auflösung von 105 g Präparats im warmen Wasser und Auffählung mit Wasser in Messkolbe zu 1 Liter.

Ammoniak, zur Analyse, POCh; Lösung von Konzentration $c(MH_3) = 0,50 \text{ mol/l}$.

Cadiummnitrat, zur Analyse, POCh; Lösung von Konzentration $c(Cd(NO_3)_2) = 5,0 \cdot 10^{-3} mol/1.$

Kobaltchlorid. Kobalt Standardlösung, E.Merck, $1\pm0,002$ g Co enthaltend; Lösung von Konzentration $c(CoCl_2)=1,695$ mol/l wurde durch die Übertragung des Ampullgehaltes in die Messkolbe von 1 Liter und Verdünnen mit destillierten Wasser zur Eichmarke erhalten.

Kalium-rhodanid, zur Analyse, POCh. Gelatine, Loba Chemie Wien; 1 % m/m Lösung. Argon, rein, aus der Flasche. Polarograph PD-DC 112 ZAIMED. Square-wave-Polarograph OH-104 RADELKIS. Digital pH-Messgerät N-517 MERA ELWRO. Spektralphotometer UV-VIS SPECORD. Digitalvoltmeter VC-10 T UNITRA UNIMA.

Die Messungen wurden in dem Zweielektrodensystem durchgeführt: die Quecksilbertropfelektrode mit der Charakteristik von m = 1,78 mg/s, b = 2,1 s bei der Höhe des Quecksilbersäule von H = 69,5 cm (in der KNO₃-Lösung in Konzentration c(KNO₃) = 0,89 mol/l enthaltend Kaliumhydrogenphthalat, DMG, CoCl₂ in Konzentrationen von c(KHC₈H₄O₄) = 0,10 mol/l, c(DMG)= 1,0 · 10⁻³ mol/l, c(CoCl₂) = 1,5·10⁻⁴ mol/l und 0,006 % m/m Gelatine) - gesättigte Kalomelelektrode mit der KNO₃-Salzbräcke.

2. Einfluss der Komplexbildung auf die polarographische Reduktion von DMG

Um den Einfluss von Kobalt(II)-Ionen auf den Verlauf der polarographischen Reduktion von DMG zu bestimmen wurden zwei Proben vorbereitet, indem die erste DMG in Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l und die zweite DMG und CoCl₂ in Konzentrationen von $c(DMG)=3,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $c(CoCl_2)=1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l enthielt. Der Grundelektrolyt in den beiden Probelösungen bestand aus Kaliumnitrat und Kaliumhydrogenphthalat in Konzentrationen von $c(KNO_3)=0,89$ mol/l und $c(KHC_8H_4O_4)=0,1$ mol/l. Die für obenerwähnten Proben erhaltene polarographischen Kurven zeigt die Abb. 1 an.

Es wurde die Verschiebung des Halbstufenpotentials des komplexierten Liganden vom Wert $\Delta E_{1/2} = 0,27$ V gegenüber dem Halbstufenpotential des freien Liganden in Richtung der mehr positiven Potentiale festgestellt. Unter den dargestellten Versuchsbedingungen sind die Halbstufenpotentiale des freien und komplexierten Liganden hinsichtlich der gesättigten Kalomelelektrode gemäss $E_{1/2}$ DMG = -1,00 V und $E_{1/2}$ Kompl. =-0,73 V gleich.



Abb. 1. Polarographische Kurven von: a) DMG 1.10⁻³ mol/l. b) DMG 3,8.10⁻⁴ mol/l + CoCl₂ 1,5.10⁻⁴ mol/l. Grundelektrolyt: KNO₃ mol/l und Kaliumhydrogenphthalat 0,1 mol/l. pH - Wert 3,92.

3. Die Zusammensetzung des Co(II)-DMG Komplexes

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Co(II)-DMC Komplexes wurde die Yos-Jones Methode ausgenutzt. Für diesen Zweck wurden mehrere von polarographischen Kurven registriert bei der systhematischen Zunahme von Konzentration des DMG und beständigen Kobaltionenkonzentration. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 1 vorgezeigt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der polarographischen Stufenhöhe des Co(II)-IMG-Komplexes von dem Verhältnis n(DMG): n(Co). Empfindlichkeit des Registriergeräts 1.5 • 10⁻⁷ A/Skt.

c(Co ²⁺) mol/l	c(DMG) mol/l	$\frac{n DMG}{n(Co^{2+})}$	Stufen- höhe mm
1,5.10-4	0,5-10-4	0,33	5,5
n	1,0+10-4	0,67	10,5
	1,5.10-4	1,00	15,5
	2,0.10-4	1,33	22,0
	3,0.10-4	2,00	31,0
	4,0.10-4	2,67	31,5
10	5,0.10-4	3,33	32,0
	10,0*10-4	6,67	32,0
	19,0+10-4	12,67	32,0

Auf Grund der Daten aus Tabele 1 wurde die Abhängigkeit der Stufenhöhe von Verhältnis DMG/Co(II)graphisch dargestellt und die Zusammensetzung des Komplexes auf Co:DMG = 1:2 bestimmt (Abb. 2). Die gefundene Zusammensetzung des Komplexes wurde auf dem spektralphotometrischen Wege (durch Analyse der Absorptionsspektra und Absorptionsmessungen der polarographisch untersuchten Proben bei der Wellenlänge $\lambda = 312$ nm)bestätigt.

97

98



Abb. 2. Zusammensetzung des Co(II)-DMG-Komplexes nach der Yoe--Jones Methode. Empfindlichkeit des Registriergeräts 1.5·10⁻⁷ A/Skt.

4. Charakter des Grenzstromes, Elektronenumsatz und Reversibilität des Elektrodenprocesses

Der Charakter von Grenzstrom des Komplexes wurde aus der Abhängigkeit der polarographischen Stufenhöhe von der Höhe des Quecksilberbehälters festgesetzt. Bei gleichbleibender Konzentration des Depolarisators (in unserem Fall $c(DMG) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l und $c(CoCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und in Anwesenheit des obenerwähnten Grundelektrolyts registriert man die polarographischen Kurven bei der systhematisch in der Grenzen von 20 bis 106 cm geänderten Höhe des Quecksilber-behälters. Die Messergebniese sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die auf

Polarographische Charakteristik des Kobalt (II)

Grund dieser Daten aufgezeichnete Abhängigkeit des Stufenhöhelogarithmus von Logarithmus der Behälterhöhe gibt eine lineare Beziehung. Aus der Steigung der Gerade, von Wert 0,55, ist der Schluss zu ziehen, dass die Grenzstramstärke der Quadratwurzel der korrigierten Höhe der Quecksilbersäule (Behälterhöhe) direkt proportial ist. Damzufolge kann man feststellen, dass der Grenzstrom des in den Komplex mit Kobalt(II) verbunden DMG durch die Diffusionsgechwindigkeit bestimmt ist.

Tabelle 2. Abhängigkeit der polarographischen Stufenhöhe des Co(II)-IMG-Komplexes von der Höhe der Quecksilbersäule. Empflindlichkeit des Registriergeräts 7,5•10⁻⁸ A/Skt.

Korrektierte Quecksilber- behälterhöhe cm	Stufenhöhe mm	
20,0	34	
30,0	43	
40,0	51	
50,0	57	
60,0	63	
69,5	68	
86,0	77	
96,0	82	
106,0	87	

Um den Elektronenumsatz des Elektrodenprozesses zu bewerten, vergleicht man polarographischen Kurven des Co(II)-DMG Komplexes mit den Polarogrammen der katodischen Reduktion des Kobalt(II) zum Metall in Rhodanid-, Chlorid-, und Nitrat-Grundlösungen. In allen Fällen war die Kobaltkonzentration identisch.

Der Grenzstrom des Komplexes schien zweimal grösser zu sein als der im Falle der Zweielektronenreduktiom von hydratisierten Kobalt(II)-Ion. Analog war das Verhältnis von Stufenhöhen, das man beim Vergleich der polarographischen Kurven des

99

J.Badacka-Jedrzejewska, W.Jedrzejewski, J.Wojcieszak

Komplexes und Cadmiumstandardlösung erhalten hat. Es muss zugegeben werden, dass im Grundelektrolyten, verwendeten in dieser Arbeit, die Reduktion von Kobalt(II)- Ion in ganzem Spannungsbereich nicht beobachtet wurde.

Eine Annäherung zugelassen, dass die Diffusionskoeffizienten von beiden Depolarisatoren nahezu gleich sind, kann man den Schluss über 4-Elektronenumsatz in der Reduktion des Co(DMG)₂- Komplexes ziehen.

Als bequemes Kriterium der Reversibilität bzw. Irreversibilität des Elektroden-Vorgangs wurde die Halbwertbreite des square-wave-polarographischen Peaks ausgenutzt [10]. Man brauchte als Standard die Cadmiumnitratlösung in Konzentration $c(Cd^{2+})=5\cdot10^{-5}$ mol/1 in Gegenwart von Kaliumnitrat als Grundelektrolyt in Konzentration $c(KNO_3)=1$ mol/1. Die Versuchsprobe enthielt DMG, $CoCl_2, KNO_3$ und Phthalatpuffer in den Konzentrationen $c(DMG)=1\cdot10^{-3}$ mol/1, $c(CoCl_2)=7.5\cdot10^{-5}$ mol/1, $c(KNO_3)=0.89$ mol/1 und $c(KHC_8H_4O_4)=0.1$ mol/1.

Bei der Amplitude der Rechteckspannung $U_R = 40$ mV, Rechteckfrequenz 200 Hz, Polarisationsgeschwindigkeit 2 mV/min, Empfindlichkeiten 1.10⁻⁷ A/Skt für Standard und 3.10⁻⁸ A/Skt für Komplex erhielt man nachstehende Resultate:

 $W_1 = 46 \text{ mV}$ für Cadmium (theoretisch bei n = 2 - 45,25 mV) und $W_2 = 142 \text{ mV}$ für den Komplex.

Die Halbwertbreite von 142 mV bei den 4 ausgetauschten Elektronen zeigt eindeutig auf den irreversiben Elektrodenprozess. Erhaltene Grenzstromwerte und die Parameter der Quecksilberelektrode erlauben die Diffusionsstromkonstante zu berechnen:

 $K_{d} = \frac{I_{d}}{c^{*m^{2/3}} \cdot z^{1/6}} = 5,91$

5. Polarographische Kobaltbestimmung

Die Feststellung, dass der Grenzstrom den Diffusionscharakter zeigt veranliesst uns zu den neuen Forschungen über der polarographischen Bestimmung von Kobalt. Der 4-Elektronenumsetz des DMG-Reduktionsvorgangs im Komplex, höher als im Fall der

100

Polarographische Charakteristik des Kobalt (II)

101

Reduktion von hydratisierten Kobalt(II)-Ion, erlaubte vorauszusehen, dass die polarographische Kobaltbestimmungsgrenze erniedrigt wird.

Es wurde experimental festgestellt, dass man bei pH-Wert 3,92 gut gestalltete polarographische Kurven erhält. Ebenso, wie es schon fräher in Abb. 1 angezeigt wurde, bei dem angegebenen pH-Wert sind die polarographischen Stufen des freien und komplexierten Liganden gut getrennt.

Um die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu forschen, bereitete man in den 25-ml Messkolben eine Reihe von 36 Proben vor. Sie enthielten Kaliumnitrat und Phthalatpuffer in den Konzentrationen $c(KNO_3) = 0,89 \text{ mol/l}$ und $c(KHC_8H_4O_4) = 0,1 \text{ mol/l}$. Gelatine 0,006 % m/m, Dimethylglyoxim in Konzentration $c(DMG) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l und Kobalt(II) in sechs verschiedenen Konzentrationen je 6 Proben für jede - von $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ bis $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \text{ M}$.

Konzentration von Kobalt(II); genommen mol/l	Anzahl der Bestimmun- gen n	Konzentration von Kobalt (II);gefun- den X ± sx*t0,05 mol/1	Fehler %
2,00-10-5	6	(1,99 +0,07) + 10-5	-0,5
1,60.10-5	6	(1,61 +0,06) . 10-5	+0,6
-1,20-10-5	6	(1,21 ±0,07) · 10-5	+0,8
0,80:10-5	6	(0,78 ±0,03) · 10 ⁻⁵	-2,5
0,40.10-5	6	(0,42 +0,07) . 10-5	+5,0.
0,20.10-5	6	(0,18 ±0,02).10-5	-10,0

Tabelle 3. Resultate der polarographischen Bestimmung von Kobalt.

Die Komplexbildung erfolgt in ammoniakalischer Lösung bei pH--Wert 8. Danach führt man in Messkolben Kaliumnitratlösung und übrigen Reagenzien und füllt mit Wasser zur Eichmarke ein.

102 J.Badecka-Jędrzejewska, W.Jędrzejewski, J.Wojcieszak

Die Proben wurden nacheinander in die polarographische Zelle überiührt, mit Argon entläftet und im Bereich der Potentiale von -0,2 bis -1,0 V(bei - Empfindlichkeit von 5.10⁻⁹ A/Skt, Dämpfung 3, Kapazitätsstromkompensation 7 und Polarisationsgeschwindigkeit 200 mV/min) polarographiert.

Die Ergebnisse der Bestimmungen gleich mit ihren statistischen Auswertung sind in Tabelle 3 angegeben. Die Auswertung der einzelnen Konzentrationen wurde auf Grund der von allen 36 Proben konstruierten Eichkurve ausgeführt.

In dem beschriebenen analytischen Verfahren waren andere Depolarisatoren abwesend.

Literatur

- Z. Marczenko, Spektrofotcmetryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa 1979
- Z. Holzbecher u.A., Organičeski je reagenty w nieorganičeskom analizie, MIR, Moskwa, 1979
- 3. J. Zolotow, G. E. Wlasowa, J. Anal. Chim. (USSR), <u>24</u>, 1542 (1969)
- 4. I. W. Piatnicki, P. Michelson, L. T. Moskovskaja, J. Anal. Chim., (USSR), <u>28</u>, 2227 (1973)
- 5. A. K. Babko, M. W. Korotun, J. Obšć. Chim. (USSR), 24, 597 (1954)
- 6. I. M. Kolthoff, A. Langer, J. Am. Chem. Soc., 62, 211 (1940)
- 7. M. Spitzer, L. Meites, Anal. Chim. Acta, <u>26</u>, 58, (1962)
- 8. K. K o m a r e k, Colection Cechoslov. Chem. Communs, <u>12</u>, 399 (1947)
- 9. O.G.B. Nambiar, P. R. Subbaraman, Indian J. Chem., <u>8</u>, 843 (1970)
- M. Geissler, C. Kuhnhardt, Squarewave-Polarographie, VEB, Leipzig 1970.

Institut für Chemie Universität in Łódź Jadwiga Badecka-Jędrzejewska, Włodzimierz Jędrzejewski, Janusz Wojcieszak

POLAROGRAFICZNA CHARAKTERYSTYKA KOMPLEKSU KOBALT(II)-DIOKSYM BUTANDIONU-2,3 W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

103

Przedstawiono polarograficzną charakterystykę kompleksu kobalt(II)- dioksym butandionu-2,3. Określono skład kompleksu w roztworach kwaśnych. Stwierdzono dyfuzyjny charakter granicznego prądu redukcji dioksymu butandionu-2,3 (dimetyloglyoksymu) w kompleksie z kobaltem(II)i znaleziono wartość stałej prądu dyfuzyjnego K_A = 3,97 uA. 1/mmol.

Zaproponowano polarograficzną metodę ilościowego oznaczania kobaltu w oparciu o falę redukcji kompleksu.