

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Math.-Phys.-Chemischen Fakultät U.M.C.S.
Direktor: Prof. Dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI — Zofia ZYCHIEWICZ

**Polarographische Bestimmung von Kadmium
in flüssigem Lithiumnitratammoniakat**

**Polarograficzne oznaczenie kadmu w ciekłym
amoniakacie azotanu litu**

**Полярографическое определение кадмия
в жидком аммиакате азотнокислого лития**

Wie bekannt unterliegen viele chemische Verbindungen in flüssigem Ammoniak einer elektrolytischen Dissoziation. In diesem Lösungsmittel verlaufen die Prozesse der Dissoziation, Solvatation, Oxydation und Reduktion vielfach anders als in Wasserlösungen und die Redoxnormalpotentiale haben andere Werte. Daher eröffnet die Anwendung von Ammoniak als wasserähnlichen Lösungsmittels in der Präparatik, insbesondere der Analyse, bzw. der Elektroanalyse den Weg zu neuen chemischen Problemen. Was die Elektroanalyse in flüssigem Ammoniak anlangt, so seien hier nur die interessanten Arbeiten aus dem Gebiet der Polarographie genannt, die Laitinen¹⁾ begonnen hat und die von vielen anderen fortgeführt worden sind.

Das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak ist experimental schwierig, schon wegen der niedrigen Siedetemperatur dieser Verbindung ($-33,5^{\circ}\text{C}$.). Da nun in der Polarographie sowie in anderen Gebieten der Elektroanalyse als Lösungsmittel nicht reines Ammoniak benutzt wird (wegen der allzu kleinen spezifischen Leitfähigkeit), sondern Lösungen seiner Salze, entstand in unserem Institut die Idee an Stelle von flüssigem Ammoniak zu elektroanalytischen Zwecken flüssige Ammoniakate gewisser Salze zu verwenden, d. i. Verbindungen vom Typus der Divers'schen Flüssigkeit, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{NH}_3)_n$. Diese Verbin-

dungen kann man gewissermassen als gesättigte Salzlösungen in flüssigem Ammoniak auffassen. Sie sind in höheren Temperaturen flüssiger als Ammoniak (die Messungen können bei über 0°C durchgeführt werden), ausserdem sind hohes elektrolytisches Leitvermögen, sowie verhältnismässig grosse Löslichkeit vieler Substanzen, sowohl organischer wie anorganischer, für sie charakteristisch. Diese Verbindungen können demnach in gewissen Fällen mit Erfolg die Rolle von Grundlösungen in der Polarographie spielen. Ein Beweis dafür sind die von W. Hubicki und J. Matysik²⁾ erhaltenen Ergebnisse. In der Arbeit der genannten Verfasser wurde die Divers'sche Flüssigkeit als Grundlösung benutzt.

Im Rahmen der systematischen Untersuchungen, die in unserem Institut über flüssige Ammoniakate geführt werden, legen wir diese Arbeit vor, deren Ziel es war festzustellen, in welchem Masse flüssiges Lithiumnitratammoniakat sich als Grundlösung für polarographische Messungen eignet.

Wasserfreies Lithiumnitrat ist ähnlich wie Ammoniumnitrat eine stark ammonoskopische Verbindung; sie zerfliesst bei der Absorption von Ammoniak in eine lebhaft bewegliche Flüssigkeit. Die Absorption von NH_3 durch wasserfreies LiNO_3 erfolgt verhältnismässig langsam und hängt stark von der Temperatur ab. Dadurch erklärt sich die Tatsache, dass die Angaben über die Grösse der Absorption verschieden sind. Nach Ephraim³⁾ beträgt in flüssigem Lithiumnitratammoniakat das Molverhältnis $\text{LiNO}_3 : \text{NH}_3$ bei 0°C ungefähr 1:3, wobei die durch Sättigung von LiNO_3 mit gasförmigem Ammoniak entstandene Grenzverbindung $\text{LiNO}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ ist. Flüssiges Lithiumnitratammoniakat gefriert in einer Kältemischung Eis-Kochsalz; es zerfällt unter Ausscheidung von Ammoniak bei etwa 70°C .

Wie schon erwähnt, kann man flüssiges Lithiumnitratammoniakat als gesättigte Lösung dieses Salzes in flüssigem Ammoniak betrachten. Diese Lösung zeigt — im Unterschied zur Divers'schen Flüssigkeit — keine grössere Konzentration positiver Ionen des Lösungsmittels (welches in diesem Falle flüssiges Ammoniak ist), sie besitzt also gemäss der Lösungsmitteltheorie von Säuren und Basen keine sauren Eigenschaften. Dies erklärt die verhältnismässig grosse chemische Indifferenz von Lithiumnitratammoniakat in Bezug auf Metalle. Nichtsdestoweniger besitzt, wie wir uns überzeugen konnten, flüssiges LiNO_3 — Ammoniakat die Fähigkeit viele Salze und organische Substanzen zu lösen, ähnlich wie flüssiges Ammoniak, wobei natürlich die Löslichkeit von

Salzen in flüssigem Lithiumnitratammoniakat wesentlich durch die Ionenkraft ($I = 0,5 \sum c z^2$) beeinflusst werden muss, die durch die hohe Konzentration beider Ionen von Lithiumnitrat hervorgerufen wird.

Experimenteller Teil

Wasserfreies Lithiumnitrat wurde aus dem hydratisierten Präparat der Firma F.O.Ch. Gliwice, chem. rein durch vielstündiges Erhitzen bei einer Temperatur von 200°C gewonnen. Das so erhaltene Salz wurde mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, wobei das Gas durch eine Trockenflasche mit festem KOH zugeleitet wurde. Die Sättigung mit Ammoniak ging in Kolben vor sich, die in das Kühlbad gesenkt waren. Für die polarographischen Messungen wurde ein Polarograph von Heyrovsky, Typ V 301, ein 4-Volt Akkumulator und eine Quecksilbertropfenelektrode (Ausflusszeit der Tropfen 3 Sekunden) benutzt. Als Ruhelektrode diente eine Quecksilberelektrode; die Verwendung von Kalomel, Quecksilbersulfat bzw. Chlorsilberelektroden erwies sich als unmöglich.

Die bei ca. 8°C . durchgeführten Messungen erfolgten unter Verwendung eines einfachen polarographischen Gefäßes, das in Figur 1 schematisch wiedergegeben ist.

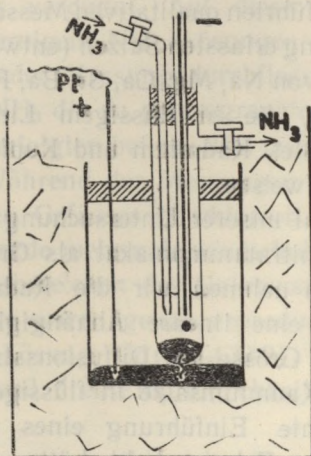


Fig. 1

Die mit Lithiumnitratammoniakat selbst aufgenommenen Polarogramme waren regulär, ohne jede Störung, wobei der Wert des Diffusionsstromes bei etwa 1,2 V heftig anwuchs, was durch Kathodenreduktion der NO_3^- Ionen bei dieser Spannung wahrscheinlich hervorgerufen wird (Fig. 2, Polarogramm a).

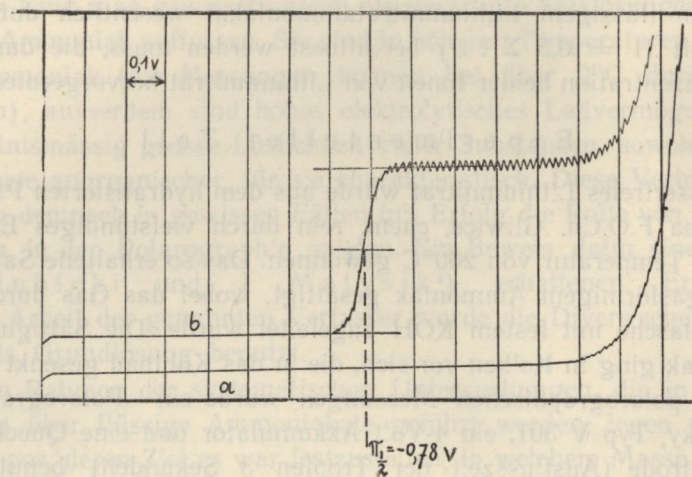
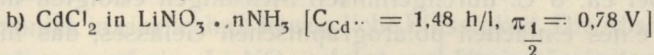
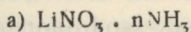


Fig. 2

$$U = 2V, \text{ Empfindlichkeit} = \frac{1}{50}$$



Die von uns durchgeführten qualitativen Messungen zeigten, dass von den von der Untersuchung erfassten Salzen (entwässerte Chloride, Nitratre, Acetate und Sulfate von Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Hg, Bi, Cu, Cd, Pb, Ag), die in flüssigem Lithiumnitratammoniakat gelöst waren, nur die Blei, Kadmium und Kupfersalze deutliche polarographische Stufen aufweisen.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchung über die Verwendung von flüssigem Lithiumnitratammoniakat als Grundlösung bei polarographischen Messungen nahmen wir die Kadmiumsalze in Angriff um klar zu stellen, ob eine lineare Abhängigkeit zwischen der Cd Konzentration und der Grösse des Diffusionsstromes besteht. Da das Lösen wasserhaltiger Kadmiumsalze in flüssigem LiNO_3 — Ammoniakat die unerwünschte Einführung eines vierten Bestandteiles, nämlich von Wasser zur Folge gehabt hätte und damit auch eine Änderung der Eigenschaften der Grundlösung, wurden folgende entwässerte Cadmiumsalze hergestellt:

a) entwässertes $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ durch mehrtägiges Trocknen von Tetrahydrat, chem. rein der Firma F.O. Gliwice bei 75°C , im Vakuum über H_2SO_4 ;

b) entwässertes $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, durch mehrstündiges Trocknen von Dihydratsalz, Merk chem. rein bei 130°C und nachher bei Zimmertemperatur über H_2SO_4 , sowie über CaO ;

c) entwässertes CdCl_2 aus $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ der Firma F.O. Glöckle, chem. rein durch mehrtägiges Trocknen im Vakuum über konz. H_2SO_4 bei 80°C .

Die gesättigten Lösungen der so präparierten entwässerten Kadmiumsalze wurden in der Weise erhalten, dass die Salze in flüssiges Lithiumnitratammoniakat geschüttet und die entstandenen Mischungen durch einen Strom gasförmigen trockenen NH_3 bei 0°C umgerührt wurden.

Die Lösung von CdCl_2 in $\text{LiNO}_3 \cdot n \text{NH}_3$ enthielt 1,48 g Cd pro Liter Flüssigkeit.

Die Lösung von $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in $\text{LiNO}_3 \cdot n \text{NH}_3$ enthielt 1,29 g Cd pro Liter Flüssigkeit.

Die Kadmiumkonzentration der Lösung $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{NH}_3$ wurde nicht untersucht.

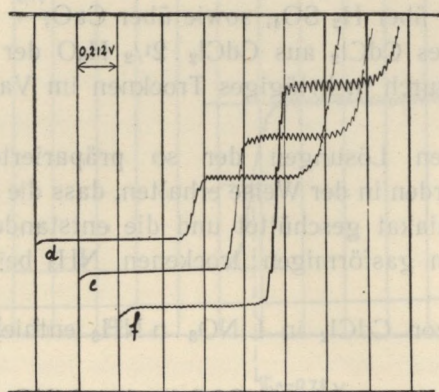
Zur Durchführung der Messungen wurden mit einer kalibrierten Pipette bestimmte Volumina der gesättigten Lösungen von Kadmiumsalz-ammoniakat entnommen und durch bekannte Volumina flüssigen LiNO_3 Ammoniakats verdünnt. Auf diese Weise entstanden, nach Umrühren mit gasförmigem NH_3 , Lösungen verschiedener Kadmiumkonzentration. Vor jeder Messung durchfloss zwei Minuten lang ein Strom gasförmigen NH_3 die zu polarographierende Lösung.

Die Messungen erfolgten bei ca. 8°C unter Benutzung eines Kältebades Wasser-Eis. Während der Messungen waren die beiden Hähne des polarographischen Gefäßes geschlossen.

Jede Messung wurde mehrmals wiederholt bei 2, 3 oder 4 verschiedenen Empfindlichkeitsbereichen des Galvanometers (1/100, 1/50, 1/30, 1/10). Die Ergebnisse waren genau reproduzierbar. Fig. 3 stellt die Polarogramme der Lösung $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bei einer Konzentration von 1,1246 g/Liter und drei Empfindlichkeitsbereichen des Galvanometers dar.

Aus den Messungen ergibt sich, dass das Halbstufenpotential ($\Pi_{1/2}$) in Bezug auf eine Hg — Ruheelektrode für Cd^{2+}/Cd bei Polarographieren der Lösungen von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und CdCl_2 in $\text{LiNO}_3 \cdot n \text{NH}_3$ beträgt — 0,78 V. Die Kurve *b* in Fig. 2 gibt das Polarogramm der gesättigten CdCl_2 Lösung in $\text{LiNO}_3 \cdot n \text{NH}_3$ wieder. Die Empfindlichkeit betrug 1/50, die angelegte Spannung 2 V.

Fig. 3. Polarogramm der Lösung $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (1,246 g Cd Liter Lösungsmittel ($U = 4,24 \text{ V}$))



$$\text{d) Empfindlichkeit} = \frac{1}{100}, \quad h = 17 \text{ mm}$$

$$\text{e) } \quad \quad \quad = \frac{1}{50}, \quad h = 34 \text{ mm}$$

$$\text{f) } \quad \quad \quad = \frac{1}{30}, \quad h = 57 \text{ mm}$$

Zum Vergleich wurden auch Messungen von $\Pi_{1/2}$ von Cd^{2+}/Cd in gesättigten wässrigen Lösungen LiNO_3 sowie in 1 n wässrigem LiNO_3 durchgeführt, unter Verwendung derselben Elektrode ($\text{Hg} - \text{Tropfkathode}$, $\text{Hg} - \text{Ruheanode}$ als Vergleichselektrode). Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

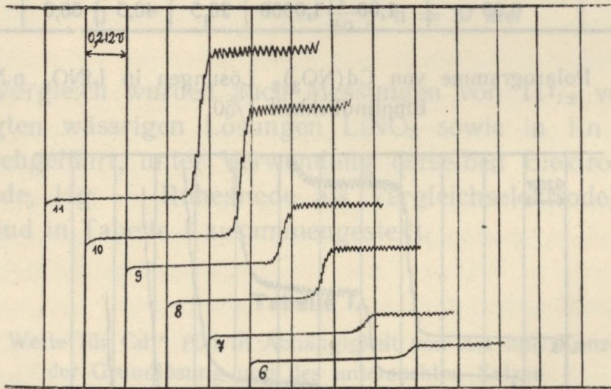
$\Pi_{1/2}$ — Werte für Cd^{2+} (Cd in Abhängigkeit von Art und Konzentration der Grundlösung und des untersuchten Salzes)

Untersuchtes Salz Grundlösung	$\text{Cd}/\text{NO}_3/2$	$\text{Cd}/\text{CH}_3/\text{COO}/2$	CdCl_2
	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$	— 0,78 V	— 0,78 V
Wässrige, gesättigte Lösung LiNO_3	— 0,79 V	— 0,79 V	— 0,69 V
Wässrige 1n Lösung LiNO_3	— 0,97 V	— 0,92 V	— 0,75 V

Tabelle III.

Abhängigkeit der Grösse h von c bei $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Lösungen in $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

V_1 $\text{Cd}/\text{CH}_3\text{COO}/2 \cdot$ $\cdot x \text{LiNO}_3 \cdot$ $\cdot y \text{NH}_3$ in ml	V_2 $\text{LiNO}_3 \cdot$ $\cdot n\text{NH}_3$ in ml	$V_1 + V_2$ in ml	$c_{\text{Cd}^{2+}}$		h Stufe in mm			Polarogramm Nr
			$\frac{V_1}{V_2 + V_1}$	g/l	Empfindlichkeit			
					1/10	1/50	1/30	
0,20	2,40	2,60	0,0769	0,0992	1,5	3,0	—	6
0,25	1,70	1,95	0,1282	0,1654	2,5	5,0	—	7
1,00	2,00	3,00	0,3333	0,4300	6,5	13,0	—	8
1,00	1,60	2,60	0,3846	0,4961	7,5	15,0	—	9
1,70	0,25	1,95	0,8718	1,1246	17,0	34,0	57,0	10
2,00	0,00	2,00	1,0000	1,2000	19,5	39,0	—	11

Fig. 5. Polarogramme von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ Lösungen in $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$; Empfindlichkeit 1/50.

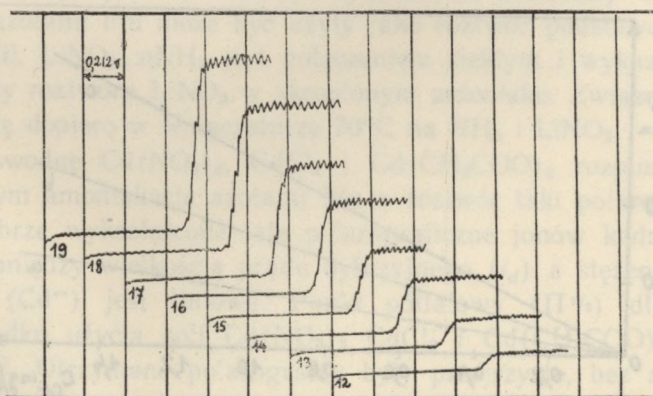
- 6) $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,0992 \text{ g/l}$, $h = 3 \text{ mm}$
 7) $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1654 \text{ g/l}$, $h = 5 \text{ mm}$
 8) $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,4300 \text{ g/l}$, $h = 13 \text{ mm}$
 9) $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,4961 \text{ g/l}$, $h = 15 \text{ mm}$
 10) $c_{\text{Cd}^{2+}} = 1,1243 \text{ g/l}$, $h = 34 \text{ mm}$
 11) $c_{\text{Cd}^{2+}} = 1,2900 \text{ g/l}$, $h = 39 \text{ mm}$

und 6 geben die Messergebnisse wieder und zwar die Höhe der polarographischen Stufen in den Lösungen dreier Cadmiumsalze (Nitrat, Acetat, Chlorid) in flüssigem LiNO_3 Ammoniakat bei verschiedenen

Tabelle IV.

Abhängigkeit der Grösse h von c bei CdCl_2 Lösungen in $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

V_1 $\text{CdCl}_2 \cdot$ $\cdot x \text{LiNO}_3 \cdot$ $\cdot y \text{NH}_3$ in ml	V_2 $\text{LiNO}_3 \cdot$ $\cdot n\text{NH}_3$ in ml	$V_1 + V_2$ in ml	$c_{\text{Cd}^{++}}$		h Stufe in mm			Polaro- gramm Nr
			$\frac{V_1}{V_1 + V_2}$	g/l	Empfindlichkeit			
					1/100	1/50	1/30	
0,25	2,00	2,25	0,1111	0,1644	2,5	5,0	—	12
0,20	1,10	1,30	0,1539	0,2277	3,5	7,0	—	13
0,50	1,00	1,50	0,3333	0,4933	7,5	15,0	25,0	14
0,60	1,00	1,60	0,3750	0,5550	8,5	17,0	28,0	15
0,80	0,70	1,50	0,5333	0,7893	12,0	24,0	40,0	16
0,90	0,50	1,40	0,6429	0,9514	14,5	29,0	49,0	17
2,70	0,50	3,20	0,8438	1,2488	19,0	38,0	63,0	18
2,00	0,00	2,00	1,0000	1,4800	22,5	45,0	74,0	19

Fig. 6. Polarogramme von CdCl_2 Lösungen in $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$;
Empfindlichkeit 1/50.

- 12) $c_{\text{Cd}^{++}} = 0,1644 \text{ g/l}$, $h = 5 \text{ mm}$
 13) $c_{\text{Cd}^{++}} = 0,2277 \text{ g/l}$, $h = 7 \text{ mm}$
 14) $c_{\text{Cd}^{++}} = 0,4933 \text{ g/l}$, $h = 15 \text{ mm}$
 15) $c_{\text{Cd}^{++}} = 0,5550 \text{ g/l}$, $h = 17 \text{ mm}$
 16) $c_{\text{Cd}^{++}} = 0,7893 \text{ g/l}$, $h = 24 \text{ mm}$
 17) $c_{\text{Cd}^{++}} = 0,9514 \text{ g/l}$, $h = 29 \text{ mm}$
 18) $c_{\text{Cd}^{++}} = 1,2488 \text{ g/l}$, $h = 38 \text{ mm}$
 19) $c_{\text{Cd}^{++}} = 1,4800 \text{ g/l}$, $h = 45 \text{ mm}$

Fig. 7. Abhängigkeit zwischen c_{cd}^{**} und i_d bei $Cd(NO_3)_2$ Lösungen in $LiNO_3 \cdot nNH_3$.

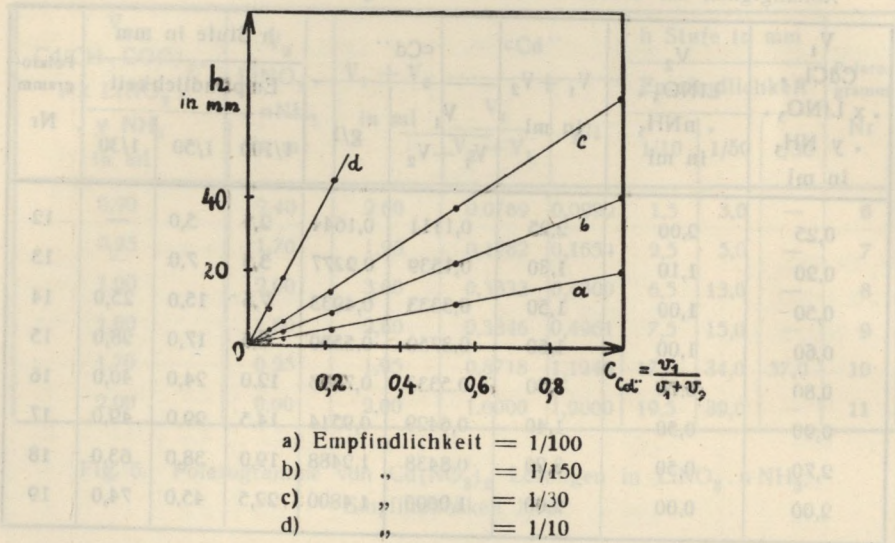
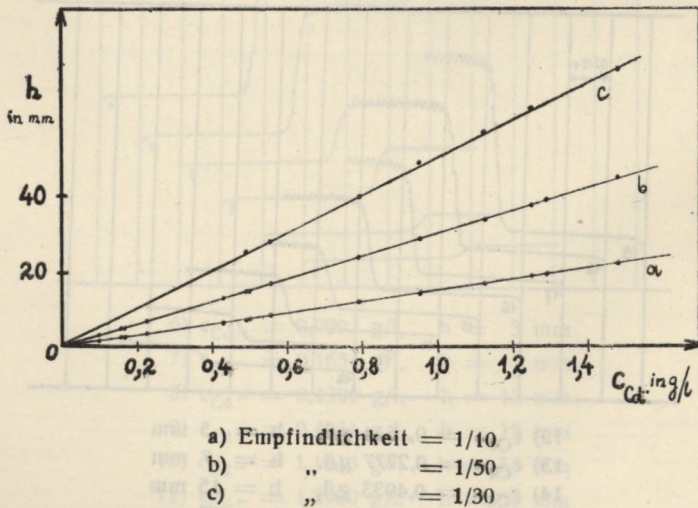


Fig. 8. Abhängigkeit zwischen c_{cd}^{**} und i_d (h) bei $Cd(CH_3COO)_2$ und $CdCl_2$ Lösungen in $LiNO_3 \cdot nNH_3$.



Konzentrationen und verschiedener Empfindlichkeit des Galvanometers. Jeder in der Rubrik „ h — Stufe” angegebene Wert entspricht mehreren durchaus reproduzierbaren Messungen.

Die Abhängigkeit zwischen der Grösse des Diffusionsstromes i_d (gemessen durch die Höhe der Polarisationsstufe h) und der Konzentration der Kadmiumionen c_{cd} (gemessen durch das Verhältnis V_1 ($V_1 + V_2$), Tabelle II) gibt die Figur 7 wieder. Sie stellt die Messungen an $Cd(NO_3)_2$ in $LiNO_3 \cdot nNH_3$ bei verschiedener Empfindlichkeit des Galvanometers dar.

Figur 8 zeigt die Abhängigkeit zwischen der Konzentration der Kadmiumionen c_{cd} (gemessen in g/Liter, Tab. III und IV) und der Höhe der polarographischen Stufen. Sie gibt die Messungen an $Cd(CH_3COO)_2$ und $CdCl_2$ Lösungen in $LiNO_3 \cdot nNH_3$ bei verschiedener Empfindlichkeit des Galvanometers wieder.

Aus Fig. 7 und 8 entnimmt man, dass die untersuchte Abhängigkeit linearer Art ist (Die Höhe der polarographischen Stufen ist der Konzentration c_{cd} der Kadmiumionen direkt proportional und dass also flüssiges Lithiumnitratammoniakat mit Erfolg als Grundlösung bei quantitativer polarographischer Bestimmung von Kadmiumionen verwendet werden kann.

Streszczenie

W niniejszej pracy autorzy wykazali, że bezwodny ciekły amoniak azotanu litu może być użyty jako roztwór podstawowy w polarografii. $LiNO_3 \cdot nNH_3$ jest połączeniem ciekłym i wykazuje wszelkie cechy roztworu $LiNO_3$ w skroplonym amoniaku. Związek ten rozkłada się dopiero w temperaturze $70^\circ C$ na NH_3 i $LiNO_3$.

Bezwodne $Cd(NO_3)_2$, $CdCl_2$ i $Cd(CH_3COO)_2$ rozpuszczają się w ciekłym amoniakacie azotanu litu a roztwór taki polarografowany daje dobrze wykształcone fale polarograficzne jonów kadmu. Zależność pomiędzy wielkością prądu dyfuzyjnego (i_d) a stężeniem jonów kadmu (Cd^{**}) jest liniowa. Punkt półfalowy ($\Pi_{1/2}$) dla Cd^{**}/Cd w wypadku użycia soli $Cd(NO_3)_2$, $CdCl_2$ i $Cd(CH_3COO)_2$ wynosi $-0,78$ V. Otrzymane polarogramy były przejrzyste, bez maksimumów. Pomiary przeprowadzano w ca $+8^\circ C$, stosując rtęciową kropłową katodę i rtęciową anodę.

LITERATURA

- 1 Laitinen H. A. — Nyman C. J. — J. Am. Soc. 70, 3002 (1948).
- 2 Hubicki W. — Matysik J. — Annales UMCS. IX, 1 (1954)
- 3 Ephraim Fr. — Ber. 52, 236 (1919).

РЕЗЮМЕ

В этой работе авторы выказали, что безводный раствор аммиаката азотнокислого лития может быть применен при полярографических определениях в виде основного раствора. $\text{LiNO}_3 \cdot x\text{NH}_3$ характеризуется всеми особенностями раствора LiNO_3 в жидком аммиаке, в температуре 70°C раскладываясь на газобразный NH_3 и кристаллический LiNO_3 .

Безводные $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворяются в жидком аммиаке азотнокислого лития а раствор при полярографировании дает хорошо образованные волны для ионов Cd . Зависимость между величиной диффузионного тока (i_d) а концентрацией ионов кадмия ($\text{C}_{\text{Cd}^{2+}}$) линейная. Потенциал полу волны ($\Pi^{1/2}$) для Cd^{2+}/Cd при применении ртутного электрода в случае соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ равен $-0,78$ v.

Получено чистые без максимумов повторительные полярограммы.

Измерения проводились в температуре 8°C , при применении капельного ртутного катода и ртутного анода.