

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В РАСПЛАВАХ ПРИ ПОМОЩИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

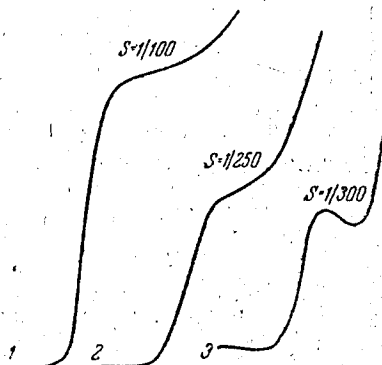
Ю. С. Ляликов

Криворожский горнорудный институт и Институт геохимии и аналитической химии им. акад. Вернадского Академии Наук СССР

Как было показано в нашей предыдущей статье [1], твердые электроды могут быть с успехом применены для поляррографического анализа расплавов. В качестве объекта для дальнейшего поляррографического исследования расплавов были выбраны расплавы солей серебра. Серебро в расплаве определялось в интервале температур 360—520° на фоне: KNO_3 , KHSO_4 , $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$ (до 10% KCl), (рис. 1).

Рис. 1. Полярrogramмы иона серебра:

1— $2,8 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$ AgNO_3 на фоне KNO_3 ;
 $I = 536 \mu\text{A}$; $\frac{\Delta I}{\Delta C} = 197 \frac{\mu\text{A}}{\text{мм}}$; 2— $3,2 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$ AgNO_3
 на фоне $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$; $I = 710 \mu\text{A}$; $\frac{\Delta I}{\Delta C} = 53,7 \frac{\mu\text{A}}{\text{мм}}$;
 3— $23 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$ AgNO_3 на фоне KHSO_4 ;
 $I = 685 \mu\text{A}$; $\frac{\Delta I}{\Delta C} = 29,7 \frac{\mu\text{A}}{\text{мм}}$



Концентрация в расплавах во всех дальнейших случаях измерялась в молях/моль — наиболее удобной единице измерения, применимой к расплавам. Как видно из рис. 1, во всех случаях получаются вполне четкие волны. Наибольшие и наиболее четкие волны получаются на фоне KNO_3 , наименьшие — на фоне KHSO_4 , где малые количества Ag^+ определяются с большим трудом. На фоне всех трех указанных выше расплавов волны серебра вполне устойчивы во времени, что указывает на устойчивость солей серебра в указанных расплавах. Потенциалы начала восстановления $E_{\text{восст.}}$ несколько изменяются с изменением фона:

На фоне KNO_3	$E_{\text{восст.}} = -0,05 - 0,00$
На фоне $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$	$E_{\text{восст.}} = -0,10 - 0,20$
На фоне KHSO_4	$E_{\text{восст.}} = -0,15 - 0,18$

Потенциалы определялись относительно системы микрокатод — макроанод.

При изучении работы макающего твердого электрода в расплавах были обнаружены закономерности такого же типа, как и для растворов. Высота волны серебра в расплаве, как KNO_3 , так и $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$, зависит от скорости образования пузырька. На рис. 2 приведена зависимость

относительной высоты волны от $\sqrt{\tau}$, где τ — время образования пузырька. Как видно, и для разных концентраций, и для разного фона все точки хорошо ложатся на прямую, уравнение которой имеет вид

$$H_{\tau} = H_1 [1 - 0,095 (\sqrt{\tau} - 1)].$$

Высота волны серебра в расплаве сильно зависит от температуры. На рис. 3 приведена зависимость относительной высоты волны от темпе-

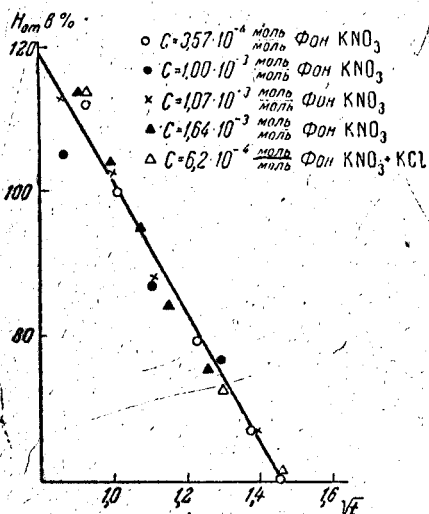


Рис. 2. Зависимость относительной высоты волны от времени образования пузырька

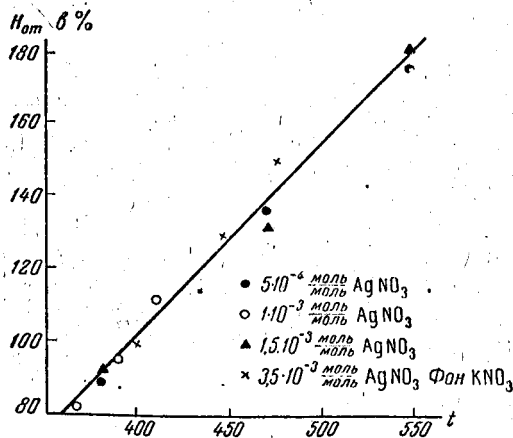


Рис. 3. Зависимость относительной высоты волны от температуры

ратуры; за 100% принята условно высота волны при 400° . Как видно из рис. 3, высота волны для разных концентраций и разных условий образования газового пузырька хорошо ложится на прямую уравнения

$$H_t = H_{400} [1 + 0,0054 (t - 400)].$$

В предыдущих статьях [2, 3] твердые электроды в растворах ведут себя, как электроды необратимые. Точно так же необратимость твердых электродов обнаружена и в расплавах. На необратимость поведения твердых электродов в расплавах указывает разница в ходе полярографирования прямым и обратным ходом. На рис. 4 приведена полярограмма прямого хода (кривая 1), полярограмма обратного хода (кривая 2) и кривая установления первоначального состояния (кривая 3). Несовпадение кривых прямого и обратного хода ясно указывает нам на необратимость происходящих электродных процессов. Наряду с этим быстрое возвращение к первоначальному состоянию (кривая 3) указывает на быстрый процесс дэполяризации электродов при замыкании их накоротко. Необратимость электродного процесса в расплаве на макающемся твердом электроде доказывается также измерением потенциалов по ходу полярографирования. Для измерения потенциалов в качестве электрода сравнения был применен электрод, сходный с описанным Делимарским с сотр. [4]. В стеклянной трубке диаметром 3—4 мм и стенками 0,5—0,75 мм выдувался небольшой шарик объемом 0,5—0,75 мл. Шарик заполнялся расплавленным KNO_3 , содержащим небольшие количества AgNO_3 , и в расплав опускалась посе-

ребренная платиновая спираль. Шарик опускался в исследуемый расплав и служил электродом сравнения. Электропроводность стекла шарика при температурах $400-500^\circ$ была достаточно высокая, чтобы вести измерения при помощи обычных нуль-инструментов. Так как для целей наших исследований представляли интерес только относительные изменения потенциалов, определение абсолютного значения потенциала электрода сравнения было излишним.

Потенциал электрода сравнения при условии постоянства температуры остается неизменным в течение всего процесса полярнографирования. Измерения потенциалов при полярнографировании чистого расплава KNO_3 , приведенные на рис. 5 при прямом и обратном

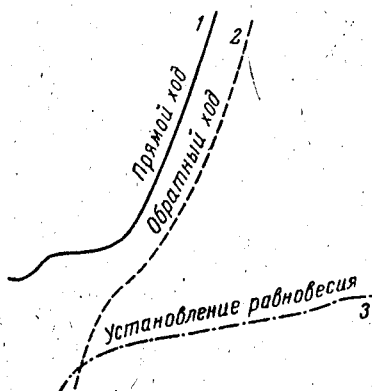


Рис. 4. Полярнограммы при прямом (кривая 1) и обратном (кривая 2) ходе полярнографирования и кривая установления равновесия (3)

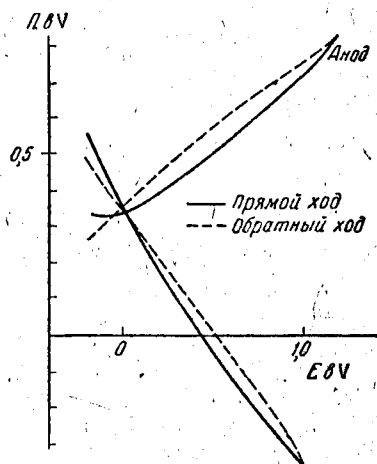


Рис. 5. Изменение потенциалов анода и катода при полярнографировании фона KNO_3

ходе полярнографирования, указывают на отсутствие явлений поляризации. Кривые прямого и обратного хода совпадают между собой.

В момент образования полярнографической волны потенциал катода остается почти постоянным, а потенциал анода резко возрастает. Потенциалы при обратном ходе сильно отличаются от потенциалов прямого хода и при возврате в начальное положение потенциалы анода и катода сильно отличаются от первоначальных. Через некоторое время происходит восстановление первоначальных потенциалов, соответствующее деполяризации электродов. На рис. 6 приведены кривые изменения потенциалов анода и катода в процессе прямого и обратного полярнографирования.

Ход кривых подтверждает высказанное мнение о необратимости поведения твердых электродов. Вместе с этим быстрое восстановление первоначальных потенциалов указывает на сравнительно быстрый процесс деполяризации электродов.

Последнее обстоятельство приводит к тому, что волны серебра в расплавах хорошо воспроизводимы как при повторных полярнографированиях одно за другим, так и при выдержке во времени.

Постоянство волны серебра во времени указывает также и на стойкость AgNO_3 в расплавах KNO_3 .

На довольно большом диапазоне концентраций между высотой волны и концентрацией существует прямолинейная зависимость, приведенная на рис. 7. Определение произвольных навесок по этой калибровочной прямой приведено в табл. 1.

Принимая во внимание точность взвешивания на торсионных весах до 0,5 мг и точность отсчета высоты волны до 0,5 мм, можно считать

ТАБЛИЦА 1

Взято AgNO_3 в мг	7,0	21,0	32,0	44,0	51,5
Высота шкалы в мм	6	34,5	57	77	98
Найдено AgNO_3 в мг	7,0	21,5	32	43,5	53,0
Ошибка абсолютная в %	0,0	+0,5	0,0	-0,5	+1,5
Ошибка относительная в %	0,0	2,4	0,0	1,1	3,0

результаты определения вполне удовлетворительными. Подобного же типа калибровочная кривая может быть построена для определения серебра на фоне $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$ (до 10% KCl). В этом случае высота волны несколько

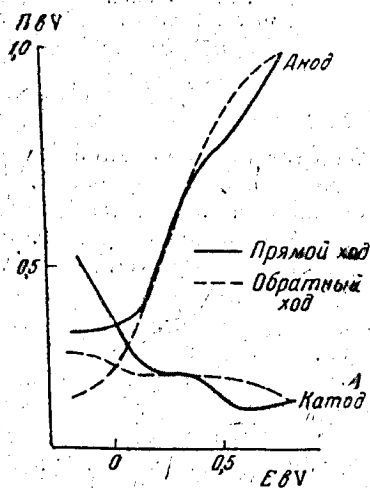


Рис. 6. Изменение потенциалов анода и катода при полярографировании расплавов $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$

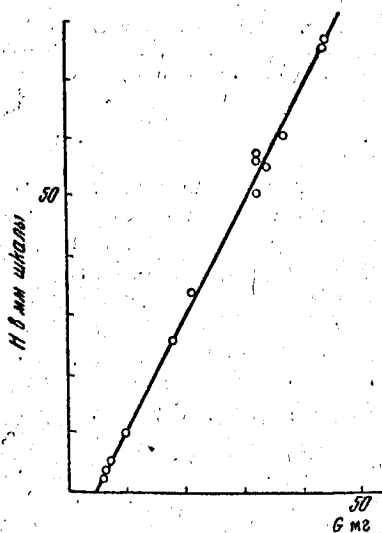


Рис. 7. Калибровочная прямая AgNO_3 на фоне KNO_3

ниже, но между H и G существует также прямолинейная зависимость. В расплавах AgNO_3 обнаружен эффект перевода Ag^+ в не растворимое в расплаве состояние, который может быть использован для вольтамперного титрования Ag^+ в расплавах.

На рис. 8 приведены полярограммы, полученные при последовательном добавлении навесок КОН в расплав AgNO_3 . При таком титровании в расплавах роль объема рабочего раствора играют навески КОН. Титр КОН

выражаем в $\frac{\text{мг AgNO}_3}{\text{мг КОН}}$. Последовательная установка титра показывает сходимость его. Например.

Взято AgNO_3 74 мг, израсходовано КОН 32 мг, $T = 2,31$ мг/мг.

Взято AgNO_3 123 мг, израсходовано КОН 53 мг, $T = 2,32$ мг/мг.

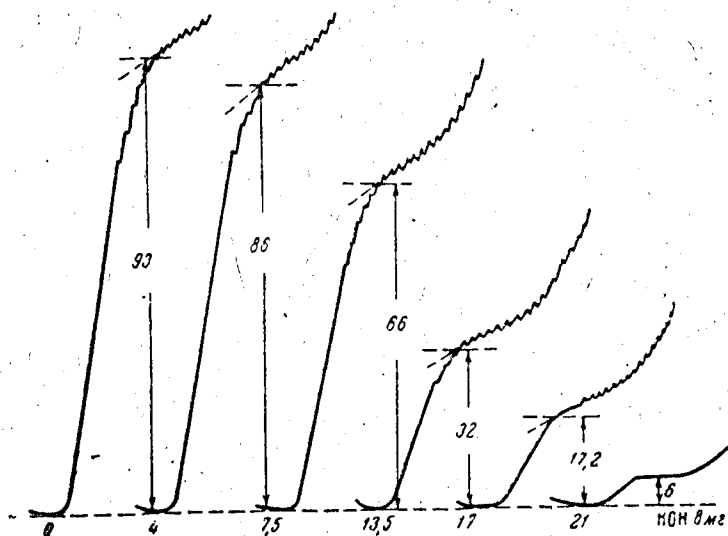


Рис. 8. Полиграммы вольтамперного титрования AgNO_3 — КОН

Строя по данным полиграмм кривую титрования, можно легко найти эквивалентную точку титрования. Результаты определения вольтамперным титрованием произвольных количеств AgNO_3 приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Титр КОН 2,31 мг/мг	Взято AgNO_3 в мг	69	144	53	75
	Израсходовано КОН в мг	30	61,5	22,5	32,5
	Найдено AgNO_3 в мг	69,5	142	52	75,2
	Относительная ошибка в %	+0,9	-1,4	-1,9	+0,3

Применение КОН в качестве реактива осадителя встречает большие трудности из-за большой его гигроскопичности, что заставляло принимать особые меры предосторожности, чтобы избежать поглощения влаги и CO_2 из воздуха. Вместо КОН с успехом можно применять сплав $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$, содержащий около 25—40% КОН. Такой расплав вполне однороден, значительно менее гигроскопичен и благодаря пониженному содержанию КОН вольтамперное титрование может быть произведено более точно.

Вместо съемки полярограмм при вольтамперном титровании можно с успехом применять и обычный метод вольтамперного титрования — титрования при постоянном напряжении. Титруя, как описано в статье по определению ртути [3], с фотозаписью, получаем характерные кривые титрования. В отличие от кривой, построенной по высотам волн, полученных при съемке полярограмм, в последнем случае за эквивалентной точкой отсчеты не остаются постоянными, как это следовало бы ожидать, а резко возрастают, причем возрастание пропорционально количеству добавленного КОН.

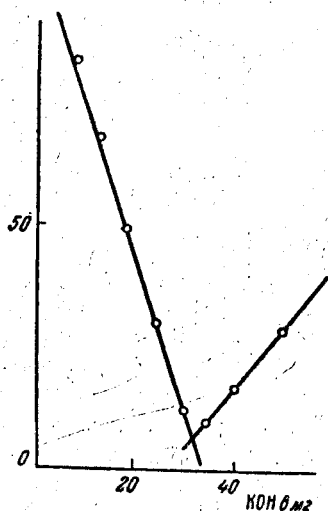


Рис. 9. График вольтамперного титрования AgNO_3 —КОН при постоянном потенциале

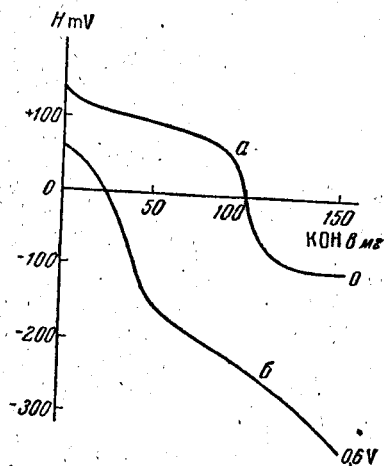


Рис. 10. Потенциометрические кривые титрования AgNO_3 — КОН

На рис. 9 приведен график подобного титрования ионов серебра КОН при напряжении $E = 0,6 \text{ V}$. Титры, установленные как по первому, так и по второму методам, совпадают.

Попытка применить в качестве осадителя ионов серебра в расплавах другие реактивы, как Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HPO_4 , хороших результатов не дала.

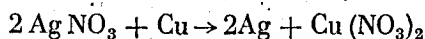
Представляют интерес кривые изменения потенциалов анода и катода в процессе вольтамперного титрования.

На рис. 10 приведены кривые измерения потенциалов катода при $E = 0 \text{ V}$ (a) и $0,6 \text{ V}$ (б). Как видно из чертежа, в то время как на кривой при $E = 0 \text{ V}$ имеет место характерный скачок потенциала в эквивалентной точке, при $E = 0,6 \text{ V}$ на кривой скачка потенциала не обнаруживается. Аналогичный вид имеют и кривые изменения потенциалов анода. По данным потенциометрического титрования можно построить кривую титрования и в координатах $G - \frac{\Delta E}{\Delta G}$. В эквивалентной точке наблюдается характерный максимум.

Эти опыты указывают на возможность определения ионов серебра в расплавах потенциометрическим путем. Более детальные исследования подобного определения выходят за рамки нашей статьи, но представляют безусловный интерес.

Процесс выделения серебра из расплавов может быть осуществлен и некоторыми металлами. На рис. 11 приведены полярограммы расплава

AgNO_3 в KNO_3 после добавления в него кусочков металлической меди. Как видно, высота волны серебра в результате процесса



постепенно уменьшается. Для аналитических целей этот процесс использовать нельзя, так как металлическая медь полностью с AgNO_3 не реагирует, так как сразу покрывается пленкой металлического серебра, прекращающего дальнейшую реакцию. На полярограммах, полученных при этом, не обнаруживается волна Cu^{2+} , причем медь переходит в расплав при взаимодействии с AgNO_3 . Очевидно, как это было замечено в предыдущих работах, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ очень быстро разлагается с выделением CuO , выпадающего в осадок. Добавление в расплав AgNO_3 других металлов, как Zn , Cd , не дает такого эффекта, как в случае меди. Волны этих металлов устойчивы в расплавах KNO_3 и, повидимому, при добавлении их в расплав AgNO_3 волны образующихся ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} сливаются с волной Ag^+ и эффекта понижения высоты волны обнаружить не удастся. Точно так же, несмотря на большую разницу в потенциалах восстановления, разделить в расплавах смеси двух ионов пока не удалось. При наличии в расплавах $\text{Ag}^+ + \text{Cd}^{2+}$ их волны, несмотря на разницу в потенциалах восстановления до 0,2 В, сливаются вместе.

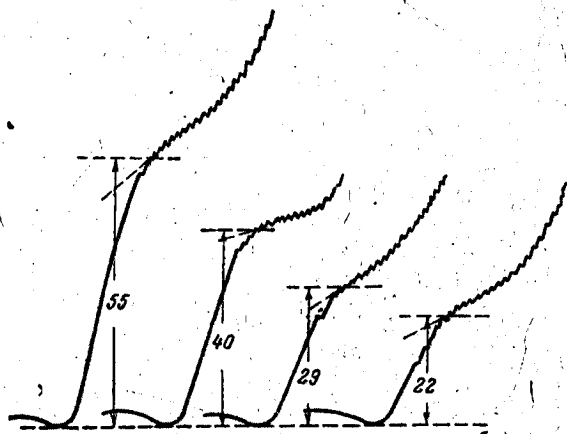


Рис. 11. Полярографические кривые AgNO_3 при добавлении металлической меди

Выводы

1. Указано на возможность полярографического определения Ag^+ на фоне KNO_3 , $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$, KHSO_4 в интервале температур от 360 до 550°.
2. Определены потенциалы восстановления и потенциалы полуволны Ag^+ на фоне указанных электролитов.
3. Определена зависимость высоты волны от температуры, скорости образования пузырька, глубины погружения катода. Обнаруженные зависимости аналогичны получавшимся для растворов.
4. На кривых прямого и обратного хода и на кривых изменения потенциалов в процессе полярографирования обнаружены явления, указывающие на поляризацию электродов в процессе полярографирования.
5. На значительном диапазоне концентраций найдена прямолинейная зависимость между высотой волны и концентрацией.
6. Показана возможность вольтамперного определения Ag^+ в расплавах титрованием его КОН.

Поступила в редакцию
10. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Ляликов, Зав. лаб. 14, 2, 144 (1948). ² Ю. С. Ляликов, Зав. лаб. 15, 8, 909 (1949). ³ Ю. С. Ляликов, Зав. лаб. 16, 422, (1950). ⁴ Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобеев, Л. С. Беренблюм, Ж. физ. хим. 22, 1108 (1948).