

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская

Химический институт Уральского филиала Академии Наук СССР. Свердловск

Вопрос быстрого определения кобальта имеет большое значение в контроле процесса обогащения кобальтовых руд, в процессе гидрометаллургического получения кобальта, при массовых анализах горных пород на содержание кобальта и т. д. Существующие химические методы (с β -нитрозо- α -нафтолом и нитритный метод) очень длительны. Поэтому в последнее время было предложено довольно много физико-химических методов: потенциометрические [1], колориметрические [2-7], электро-анализ [8, 9]. Очень удобным для быстрого определения кобальта является полярографический метод, так как кобальт дает отчетливую волну с потенциалом полуволи равным 1.24 V в кислом растворе и 1.34 V в аммиачном растворе. Все потенциалы полуволи отнесены к нормальному каломельному электроду (НКЭ). В ряде работ [10-13], полярографический метод был применен для определения кобальта в сталях. Большим затруднением при полярографическом определении кобальта является близкое расположение потенциалов полуволи никеля и кобальта в кислом и аммиачном растворах. Это затруднение пытались преодолеть Лингейн и Керлинггер [14] путем раздвижения потенциалов полуволи никеля и кобальта при образовании комплексов этих элементов с роданистым аммонием и пиридином ($\Delta E_{1/2} = 0.33$ и 0.29 V соответственно). Однако при большом содержании никеля ($\text{Ni}:\text{Co} > 10:1$) этот метод не годится, так как кобальт выделяется после никеля.

В настоящей работе для определения кобальта в присутствии никеля мы добавляли к раствору диметилглиоксим. Никель осаждался, а кобальт оставался в растворе и определялся полярографически (в присутствии осадка никеля). Однако при этом мы столкнулись с рядом явлений, которые можно было объяснить образованием так называемых каталитических волн водорода. В дальнейшем мы приводим полученные нами экспериментальные данные, их теоретическое объяснение, а также разработанный нами метод полярографического определения кобальта в рудах. При этом нам пришлось уделить некоторое внимание также вопросу отделения железа и меди от кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прибор и техника эксперимента

Полярограммы получались при помощи визуального полярографа. Делителем напряжения служила потенциометрическая линейка длиной 100 см, на концы которой подавалось напряжение 2500 V от аккумулятора. Падение напряжения на концах делителя регулярно проверялось при помощи нормального кадмиевого элемента Вестона. Сила тока, протекающего через электролизер, измерялась при помощи зеркального гальванометра со следующей

характеристикой: чувствительность $0.46 \cdot 10^{-9}$ А мм/м, внутреннее сопротивление 2100 Ω , критическое сопротивление 3400 λ и период колебания 14.5 см. Работа проводилась при степени чувствительности $S = \frac{1}{40}$.

Для того, чтобы элиминировать влияние периода капания ртути из капилляра и температуры на высоту волны, прибор перед каждой серией опытов

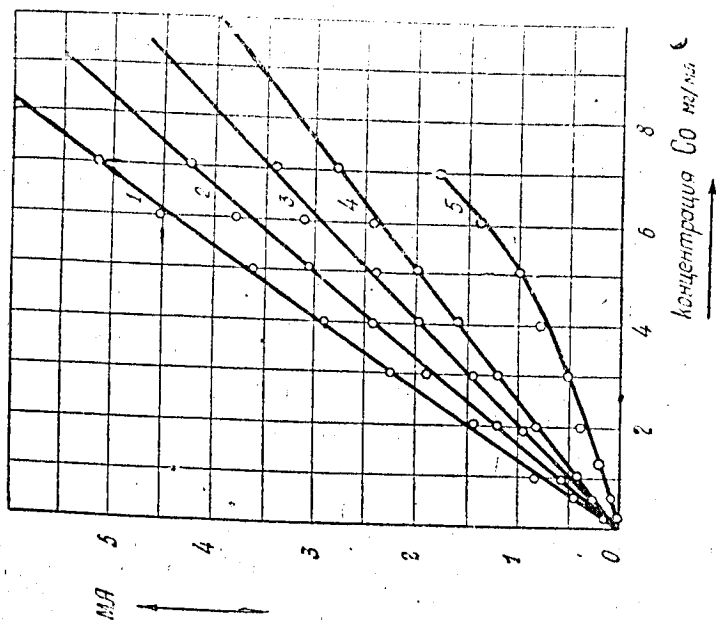


Рис. 16. Зависимость высоты волны кобальта от содержания кобальта. Высоты волн замерены при начальном потенциале 1.10 вольт и различном конечном потенциале.

1—1.30; 2—1.23; 3—1.37; 4—1.40 вольт. Кривая 5 соответствует высоте волны восстановления $\text{Co}^{++} \rightarrow \text{Co}^0$, измеренной при потенциалах 0.85 и 1.10 вольт. Высоты волн кобальта исправлены на величину остаточного тока.

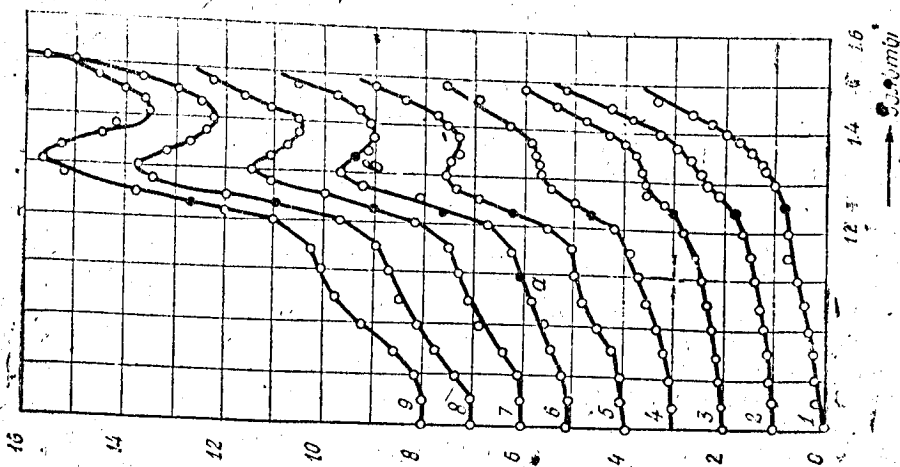


Рис. 1а. Волны кобальта при различном содержании кобальта.

1—0.0; 2—0.6; 3—1.0; 4—2.0; 5—3.0; 6—4.0; 7—5.0; 8—6.0; 9—7.0 мг/мл кобальта.

„настраивался“ по стандартному аммиачному раствору цинка, содержащему 0.05 мг цинка в 1 мл раствора. Высота волны цинка определялась по разности показаний гальванометра при потенциалах —1.2 В и —1.6 В (по отношению к НКЭ). При помощи „реостата настройки“ разность показаний гальванометра при этих потенциалах во всех случаях делалась равной 250 дел. (мм) по шкале гальванометра, длиной 800 дел. (0.8 м) и расположенного на расстоянии 1 м от зеркала гальванометра. Применение визуального полярографа позволило производить с большой точностью измерение высоты волны на полярограммах (длина шкалы 800 мм) и, кроме того, можно было

применять зеркальный гальванометр с большим периодом колебания (14.5 сек.), благодаря чему осцилляции силы тока, связанные с изменением поверхности ртутной капли в процессе ее капания из капилляра, были очень небольшими.

Мы применяли электролизер с внешним анодом. В качестве электрода сравнения (анода) применялся нормальный каломельный электрод, который через промежуточный сосуд с 1 н. хлористым калием при помощи двух агар-агаровых ключей (с раствором 1 н. хлористого калия) соединялся с испытуемым раствором. Внутреннее сопротивление такой цепи (непосредственно измеренное при помощи мостика Уитстона с переменным током) оказалось равным 1500 Ω . Таким образом, омическим падением напряжения внутри электролизера ($1500 \Omega \times 10^{-6} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ V}$) можно было пренебречь.

Типичная волна кобальта в аммиачном растворе диметилглиоксима приведена на рис. 1а (кривая б). Измерение высоты волны производилось по двум точкам (а и в на рис. 1а) при потенциалах 1.10 и 1.32 V, соответствующих нижнему участку и максимуму волны кобальта. Из полученной величины разности показаний гальванометра при этих двух потенциалах вычитался „остаточный ток“, т. е. разница показаний гальванометра при этих же потенциалах, но при отсутствии кобальта (рис. 1б, кривая 1). Во всех таблицах и рисунках приведены высоты волн в микроамперах (μA).

Влияние составных частей раствора на характер полярографической волны кобальта

В первую очередь нами была проведена серия экспериментов по выяснению влияния состава раствора на высоту волны и характер волны кобальта в аммиачном растворе диметилглиоксима. А именно, было выяснено влияние на высоту волны кобальта концентрации кобальта (рис. 1), диметилглиоксима (рис. 2), желатины (рис. 3), сернокислого аммония (рис. 4) и аммиака (рис. 5). При этом на рисунках (а) приведены полярограммы для различных концентраций, а на рисунках (б) графики зависимости высоты волны кобальта от концентрации соответствующего компонента. В этой серии экспериментов никель и другие элементы, находящиеся совместно с кобальтом в практических пробах и могущие мешать определению кобальта (как, например, железо, медь, цинк) — отсутствовали. Исходный состав раствора во всех экспериментах этой серии был следующий:

Сернокислый аммоний — 1 н	Сульфит натрия — 0.01 н.
Аммиак — 1 н	Желатина — 0.02%
Диметилглиоксим . . . — 0.015 мол/л	Кобальт — 4 $\mu\text{г/мл}$
	(4 микрограмма на мл)

При изучении влияния концентрации одного из этих компонентов на высоту волны кобальта, концентрация других компонентов (составных частей) раствора поддерживалась постоянной. Переменные значения концентраций изучаемого компонента указаны под соответствующими рисунками.

Результаты, приведенные на рисунках 1—5 позволяют сделать следующие выводы.

Влияние концентрации кобальта. Из графика на рис. 2б следует, что высота волны кобальта меняется пропорционально концентрации кобальта в интервале концентрации от 0.6 до 7.0 $\mu\text{г/мл}$ в данном растворе и поэтому может применяться для аналитических целей. При малых концентрациях кобальта (менее 2 $\mu\text{г/мл}$) максимум на кривых отсутствует (рис. 2а); с увеличением концентрации максимум увеличивается. Однако это не влияет на пропорциональность между высотой волны и концентрацией кобальта. Потенциал максимума волны кобальта и потенциал полуволны кобальта при этом не смещаются по потенциалу (—1.30 и —1.23 V соответственно).

Небольшая ступенька перед основной волной кобальта соответствует восстановлению трехвалентного кобальта в двухвалентный, который образуется при постепенном окислении двухвалентного кобальта в аммиачном растворе. Поэтому для аналитических целей в условиях наших опытов (когда окисление двухвалентного кобальта до трехвалентного не является полным), эта волна не может служить.

Влияние концентрации диметилглиоксима. Из рис. 2а и 2б видно, что в интервале концентраций диметилглиоксима от 0.1 до 0.5 мг/мл высота волны кобальта с концентрацией диметилглиоксима растет, но не по прямой линии, а с постепенным приближением к предельному значению.

Это обстоятельство является довольно неприятным моментом для полярографического определения кобальта, так как в присутствии никеля часть диметилглиоксима расходуется на образование осадка комплексной соли никеля и таким

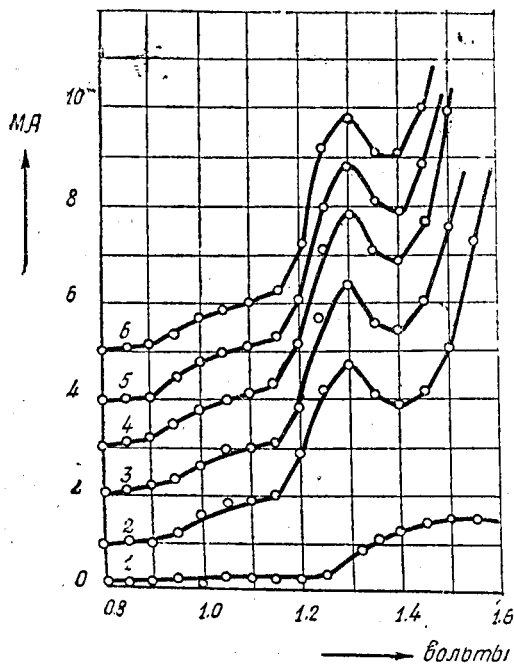


Рис. 2а. Волны кобальта при различном содержании диметилглиоксима.

— 0.1; 2—0.2; 3—0.3; 4—0.4; 5—0.5 мг/мл диметилглиоксима.

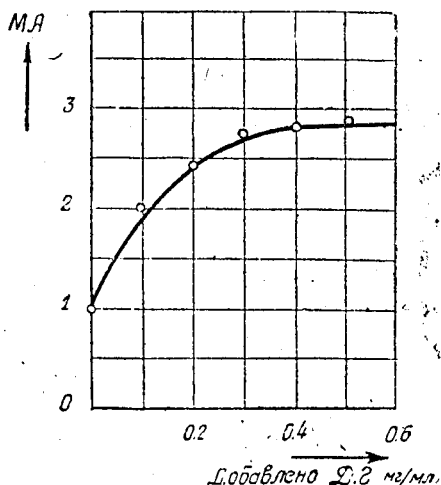


Рис. 2б. Зависимость высоты волны кобальта от количества добавленного диметилглиоксима.

образом, казалось бы, невозможно получить правильные результаты для кобальта в присутствии никеля. Однако эта трудность была преодолена следующим образом. Нами было установлено, что при концентрации диметилглиоксима около 0.5 мг/мл в растворе данного состава дальнейшее добавление диметилглиоксима перестает оказывать влияние на высоту волны кобальта (рис. 2б). Таким образом, если иметь в регулирующем растворе достаточное количество диметилглиоксима, то расход диметилглиоксима, пошедшего на образование нерастворимого комплексного соединения с никелем, не будет оказывать влияния на высоту волны кобальта. Повидимому, отсутствие влияния добавлений диметилглиоксима свыше 0.5 мг/мл на высоту волны кобальта (рис. 2б) связано с тем, что при этом раствор данного состава оказывается насыщенным диметилглиоксимом и поэтому концентрация диметилглиоксима в растворе, несмотря на расход диметилглиоксима, идущего на реакцию с никелем, остается постоянной. Потенциал максимума волны (-1.30 В) и потенциал полу волны (-1.22 В) кобальта не меняются в этом интервале концентраций диметилглиоксима. Однако (рис. 2а) наблюдается заметный сдвиг потенциала полуволны кобальта (на 0.10 В) в сторону положительных потенциалов

по сравнению с волной кобальта (-1.32 V) в том же растворе, но при отсутствии диметилглиоксима. Повидимому, этот сдвиг потенциала полу волны кобальта связан с образованием растворимого комплексного соединения кобальта с диметилглиоксимом. Минимум на кривой кобальта несколько смещается влево в связи с тем, что с увеличением концен-

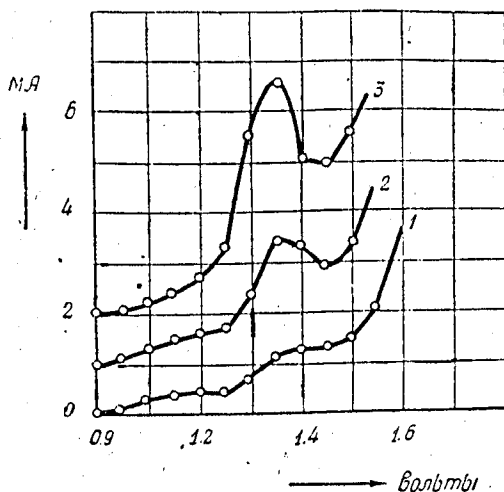


Рис. 3а. Волны кобальта при различном содержании желатины.
1—0.01; 2—0.02; 3—0.04% желатины.

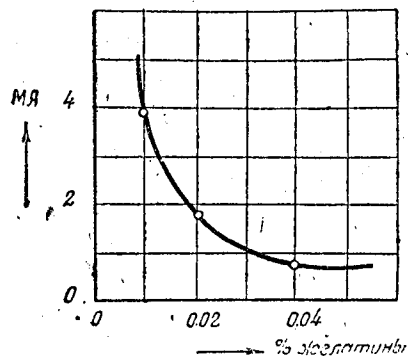


Рис. 3б. Зависимость высоты волны кобальта от концентрации желатины.

трации диметилглиоксима смещается влево конечный подъем полярграммы, вызванный присутствием диметилглиоксима.

Кроме того, сравнение кривой 1 (без диметилглиоксима) с кривыми 2—6 (с диметилглиоксимом) показывает, что в присутствии диметилглиоксима высота волны кобальта возрастает в несколько раз, появляется максимум на кривой, вслед за которым следует конечный подъем полярграммы.

Влияние концентрации желатины. Увеличение концентрации же-

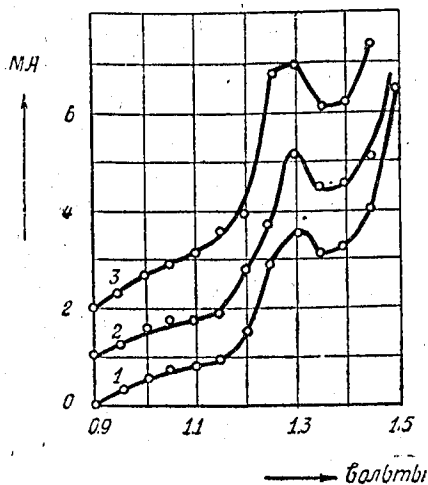


Рис. 4а. Волны кобальта при различном содержании сернокислого аммония.
1—0.5; 2—1.0; 3—1.5 нормальный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

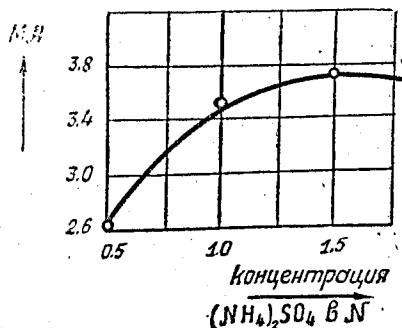


Рис. 4б. Зависимость высоты волны кобальта от концентрации сернокислого аммония.

латины в интервале от 0.01 до 0.04% резко влияет на понижение высоты волны кобальта в присутствии диметилглиоксима (рис. 3а и 3б). При увеличении концентрации желатины (кривые 1 и 3) происходит

сильное уменьшение высоты волны и сглаживание максимума на кривой. При этом зависимость высоты волны кобальта от концентрации желатинной особенно резко выражена при малых концентрациях желатинной, а при больших концентрациях желатинной эта зависимость более слабая (рис. 36). С аналитической точки зрения целесообразно иметь среднюю концентрацию желатинной (напр. 0.02%) с тем, чтобы высота волны кобальта была достаточно велика, но в то же время максимум был не слишком резкий.

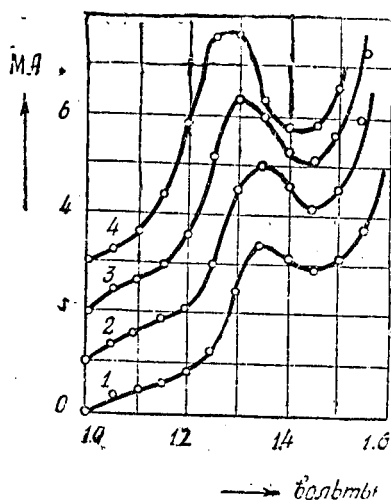


Рис. 5а. Волны кобальта при различном содержании аммиака. 1—0.5; 2—1.0; 3—1.5; 4—2.0 — нормальный раствор аммиака.

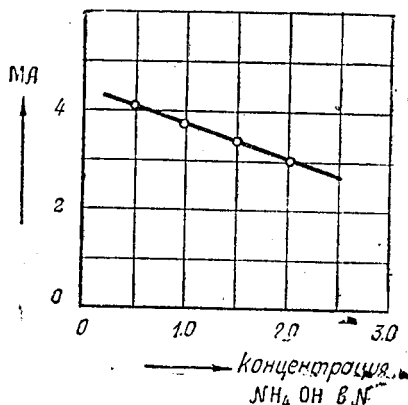


Рис. 5б. Зависимость высоты волны кобальта от концентрации аммиака.

Влияние концентрации сернокислого аммония. С увеличением концентрации сернокислого аммония в интервале от 0.5 до 1.5 н. высота волны кобальта увеличивается (рис. 4а и 4б).

Влияние концентрации аммиака. С увеличением концентрации аммиака в интервале от 0.8 до 1.5 н. высота волны кобальта немного уменьшается, а максимум сглаживается и смещается в сторону отрицательных потенциалов (рис. 5а и 5б).

Теоретическое обсуждение результатов описанных выше экспериментов будет приведено в конце настоящей статьи.

Выяснение условий, необходимых для полярографического определения кобальта в присутствии никеля, меди, железа и цинка

Влияние никеля. После того, как нами было установлено влияние концентрации диметилглиоксима на высоту волны кобальта, мы проверили наши выводы о возможности определения кобальта в присутствии никеля в пробе при применении регулировочного раствора, насыщенного диметилглиоксимом и содержащего, кроме того, избыток нерастворившегося диметилглиоксима (достаточный для пополнения убыли диметилглиоксима, пошедшего на образование нерастворимого комплекса диметилглиоксима с никелем). Как видно из рис. 6, присутствие даже десятикратного избытка никеля не влияет на высоту волны кобальта.

Влияние меди. Присутствие диметилглиоксима не оказывает влияния на волну меди. Ввиду того, что потенциалы полуволн меди (-0.52 В, вторая волна) и кобальта (-1.22 В) сильно различаются, медь не мешает определению кобальта при сравнимых количествах с кобальтом. Если же содержа

ние меди значительно превышает содержание кобальта, то необходимо ее предварительное отделение.

Влияние железа. В аммиачном растворе вместе с выделением осадка гидроокиси железа происходит также соосаждение значительной части кобальта из раствора. Поэтому необходимо предварительное отделение железа в таких условиях, в которых бы исключалась возможность соосаждения кобальта.

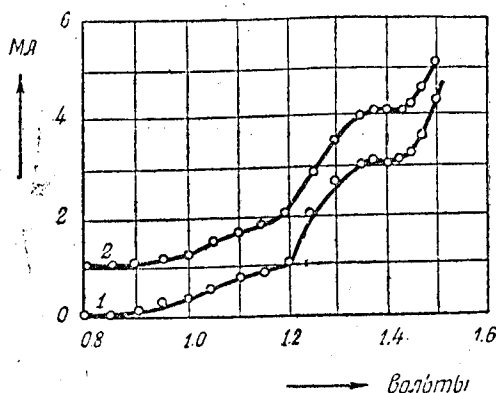


Рис. 6. Влияние никеля на волну кобальта.
1—Ni=0, Co=2 мкг/мл; 2—Ni=20 мкг/мл; Co=2 мкг/мл
(Ni:Co=10:1).

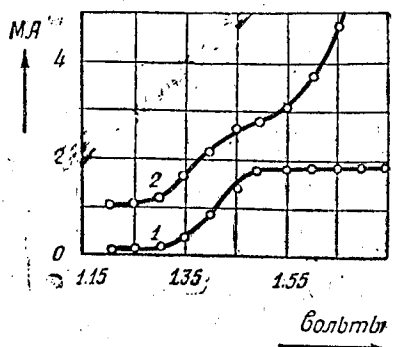


Рис. 7. Волны цинка в аммиачном растворе:
1—без диметилглиоксима; 2—в присутствии
0.4 мкг/мл диметилглиоксима.

Влияние цинка. Как видно из рис. 7, в присутствии диметилглиоксима высота волны цинка и потенциал полуволны цинка (-1.38 В) не меняется. Этого и следовало ожидать, так как цинк не образует комплексов с диметилглиоксимом. Однако ввиду близости потенциалов полуволны кобальта (-1.22) и цинка (-1.38) уже при небольших содержаниях цинка волна кобальта становится мало отчетливо выраженной (рис. 8).

Отделение меди и железа

Ввиду того, что методика полярнографического определения кобальта разрабатывалась нами в основном применительно к кобальтовым рудам с содержанием: железа 40—50%, меди 3—15%, никеля 0.5—1% и кобальта 0.1—0.5% — возникла необходимость разработки быстрого и удобного предварительного отделения меди и железа.

а) Отделение меди. При соотношении концентраций меди и кобальта более чем 10:1, медь необходимо выделять, так как при этом в самом начале полярнограммы получается большая волна меди ($E_{1/2} = -0.54$ В), а волна кобальта ($E_{1/2} = -1.22$ В) получается на гребне этой волны и не уместается в пределах шкалы гальванометра. При пользовании же компенсатором измерение волны получается неточным из-за сильных осцилляций гальванометра. Таким образом, не требуется количественного выделения меди. Нужно только, чтобы концентрация оставшейся меди была сравним:

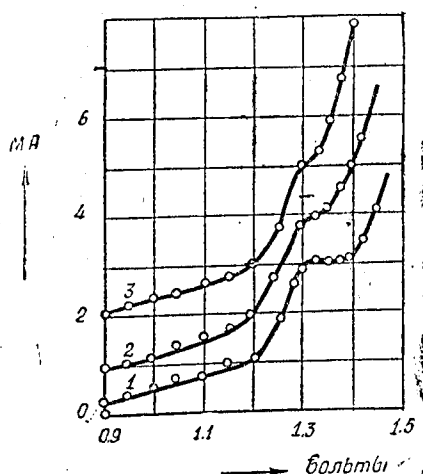


Рис. 8. Влияние цинка на волну кобальта, содержание кобальта 2 мкг/мл.
1—Zn=нет; 2—Zn=2 мкг/мл; 3—Zn=20 мкг/мл
(Zn:Co=10:1).

с концентрацией кобальта и чтобы метод отделения был простым и быстрым.

Обычные методы отделения меди сернистым натром и гипосульфитом слишком сложны и длительны. Метод отделения электролизом требует специальных приспособлений (аккумулятор, сетчатый платиновый катод, азотнокислый раствор). Мы остановили свой выбор на методе выделения меди на железной пластинке, как на наиболее простом и быстром методе отделения меди. Для выяснения оптимальных условий получения наименьшего содержания меди в растворе после выделения на железной пластинке при наименьшем переходе железа в раствор нами был поставлен ряд ориентировочных опытов, в которых варьировались кислотность и продолжительность пребывания железной пластинки в растворе. Результаты этих опытов сведены в табл. 1.

Содержание меди 75 мг и железа 225 мг были взяты нами применительно к навеске руды 0.5 г (с содержанием 15% Cu и 45% Fe). Опыты проводились следующим образом: к смеси 3.5 мл раствора CuSO_4 (20 мг/мл) и 22.5 мл раствора FeCl_3 (20 мг/мл) добавлялось переменное количество мл конц. H_2SO_4 (от 0.1 до 3.0 мл). Раствор разбавлялся до 50 мл, нагревался до кипения и в него погружалась железная пластинка с поверхностью 10 cm^2 , согнутая в виде цилиндра. Через 3—10 мин. пластинка вместе с осевшей на ней металлической медью извлекалась, а раствор после соответствующего разведения полярографировался на содержание меди в аммиачном растворе и на содержание железа в аммиачном растворе с добавкой сегнетовой соли.

Содержание меди в растворе 1—5 мг уже не препятствует определению кобальта при содержании его в руде более 0.2% (более 1 мг в растворе). Как видно из табл. 1, наиболее оптимальными условиями являются: кислотность 1 мл конц. H_2SO_4 и продолжительность 3 мин. (опыт 1); при этом в раствор переходит около 100 мг железа.

б. Отделение железа. Для отделения железа от кобальта мы применяли углекислый аммоний. Метод отделения железа от кобальта при помощи углекислого аммония был нам рекомендован проф. В. С. Сырокомским. Однако предложенная им методика оказалась для нас недостаточно точной и потребовала дополнительного уточнения определения конца титрования, вероятно, ввиду того, что мы не отфильтровывали и не промывали осадка гидроокиси железа, а непосредственно декантировали часть раствора, находящегося над осадком

ТАБЛИЦА 1

Выделение меди на железной пластинке при различных условиях

№ опыта	Первоначальное содержание		Добавлено конц. серн. кислоты (в мл)	Продолжит. опыта (в мин.)	Конечное содержание		Добавилось железа (в мг)
	меди (в мг)	железа (в мг)			меди (в мг)	железа (в мг)	
1	75	225	1	3	3.5	351	126
2	75	225	2	3	8.0	358	133
3	75	225	3	3	11.3	355	130
4	75	225	0.5	3	13.5	349	124
5	75	225	1	10	0.03	570	345
6	75	225	1	5	1.6	458	233

Сырокомский рекомендует после предварительной нейтрализации избытка кислоты аммиаком заканчивать нейтрализацию и осаждение гидроокиси железа 10%-м раствором углекислого аммония до тех пор, пока фильтровальная бумага, окрашенная метилоранжем, не будет оставаться оранжевой при

нанесении капли раствора. Проведенные нами предварительные опыты с декантацией части раствора над осадком и полярнографированием его показали, что в наших условиях этого критерия недостаточно, так как при этом получаются плохо воспроизводимые и сильно заниженные результаты по кобальту.

Кривая титрования хлорного железа в присутствии сернокислого аммония (рис. 9) показала, что при постепенном добавлении 10%-го раствора углекислого аммония получается сначала коллоидный раствор гидроокиси железа при $\text{pH} = 3.0-3.3$, окрашенный в темномалиновый цвет. После этого ($\text{pH} = 3.3$) от добавления 5—10 капель 10%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pH раствора резко меняется от 3.3 до 4.6; при этом гидроокись железа полностью выпадает в осадок. При дальнейшем прибавлении 1 мл 10%-го раствора углекислого аммония pH изменяется от 4.6 до 5.3 и далее меняется более медленно. Поэтому мы решили в качестве критерия конца титрования использовать момент перехода малинового коллоидного раствора гидроокиси железа в осадок от прибавления 5—10 капель 10%-го раствора углекислого аммония, что соответствует $\text{pH} = 4.2 \div 4.6$.

Для практического применения этот критерий оказался очень удобным и вполне пригодным для наших целей.

Для выяснения влияния избытка углекислого аммония на соосаждение кобальта железом, мы провели следующие эксперименты (табл. 2). К 80 мл

ТАБЛИЦА 2

Соосаждение кобальта с осадком гидроокиси железа при различном избытке добавленного углекислого аммония

	Добавлено 10%-го $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (в мл)	Избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (в мл)	Высота волны Со без остаточного тока $A \times 10^8$	Определено кобальта (в мг)
1	3.3	—0.3	380	1.07
2	3.6	0	380	1.07
3	4.2	+0.6	358	1.01
4	5.5	+2.0	260	0.65
5	(стандартный раствор)		354	(1.00)

раствора, содержащего 100 мг железа, 1 мг кобальта и сернокислый аммоний в концентрации 1.25 н., мы добавляли 10%-й раствор углекислого аммония (3.6 мл) до выделения коллоидного раствора гидроокиси железа в осадок, а затем вариировали количество добавленного раствора углекислого аммония. Далее разводили раствор до 100 мл, отбирали от раствора над осадком 20 мл и полярнографировали этот раствор в аммиачном растворе диметилглиоксима. Как видно из таблицы, при избытке 0.5 мл 10%-го раствора

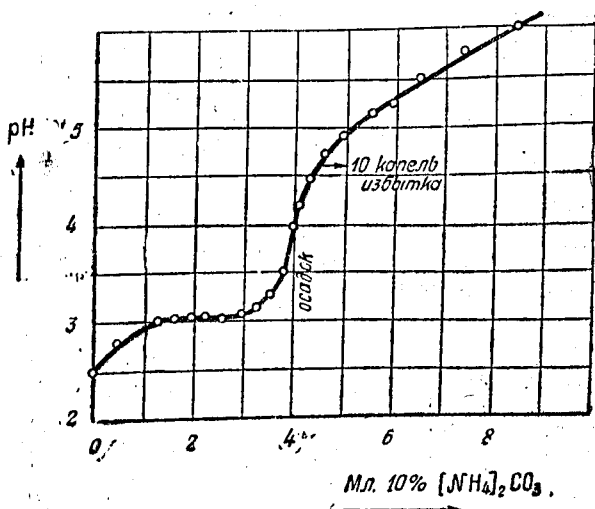


Рис. 9. Кривая титрования раствора железа 10%-м раствором углекислого аммония.
Состав раствора: Fe 1 мг/мл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.2 г/мл.

углекислого аммония соосаждения кобальта еще не наблюдается, тогда как при избытке 2.0 мл около 0.3 мг кобальта (30% отн.) соосаждается вместе с осадком гидроокиси железа. Небольшой недостаток углекислого аммония (небольшая часть железа остается при этом в растворе) не сказывается на результатах полярографического определения кобальта.

Методика определения кобальта при его совместном присутствии в растворе с никелем

Для массовых определений кобальта можно рекомендовать следующую методику работы на полярометре, снабженном реостатом настройки.

1. Настройка прибора по стандартному раствору. В мерную колбочку на 50 мл помещается 20 мл стандартного раствора кобальта, содержащего 0.1—0.3 мг кобальта (точно), колбочка доливается до метки регулировочным раствором „Д“, помещается в электролизер и раствор полярографируется при потенциалах — 1.20 и — 1.32 V (по отнош. к НКЭ), т. е. определяется разница показаний (i_0) гальванометра в делениях шкалы при этих потенциалах. При этом, если работа производится на полярометре, снабженном реостатом настройки, то прибор „настраивается“ по стандартному раствору кобальта на высоту волны (i_0), равную, например, точно 200 делениям шкалы.

2. Определение остаточного тока. В мерную колбочку на 50.0 мл помещаются 20 мл воды, колбочка доливается до метки регулировочным раствором „Д“ (приготовление см. п. 6), раствор помещается в электролизер и полярографируется, т. е. определяется разница показаний гальванометра (i') при тех же потенциалах, обусловленных протеканием „остаточного тока“.

3. Определение кобальта при его совместном присутствии с никелем. При этом мы вначале рассматриваем случай, когда в растворе отсутствуют прочие мешающие элементы (главным образом, железо, медь, цинк), концентрация прочих солей не очень велика (менее 0.1 н.) и соотношение концентраций никеля и кобальта не более чем 20:1. В мерную колбочку на 50 мл помещаются 20 мл искомого нейтрального раствора, содержащие кобальта от 0.02 до 0.4 мг. Колбочка доливается до метки регулировочным раствором „Д“, раствор помещается в электролизер и полярографируется в тех же условиях, т. е. определяется разница показаний гальванометра (i_0).

Расчет содержания кобальта ведется по формуле:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{i_1 - i'}{i_0 - i'}$$

где C_0 и C_1 — содержание кобальта в стандартном и искомом растворах (при одинаковых условиях).

4. Определение кобальта при его совместном присутствии с никелем и железом. При этом предполагается, что соотношение концентраций железа и кобальта не превышает 400:1. В мерную колбочку на 100 мл помещается искомый нейтральный раствор, содержащий 0.1—2.0 мг кобальта, а также никель, железо и 10 г сернокислого аммония (это соответствует 12 мл насыщенного раствора сернокислого аммония). Раствор разводится до 70—80 мл водой и нейтрализуется сначала аммиаком до начала изменения окраски раствора от желтой до оранжевой, а затем дальнейшая нейтрализация продолжается 10%-м раствором углекислого аммония, который добавляется порциями по 5—10 капель, причем после добавления каждой очередной порции раствор в мерной колбе тщательно перемешивается до почти полного прекращения выделения углекислого газа. Титрование считается законченным, когда от очередной порции раствора углекислого аммония из коллоидного темно-красного раствора выделяются бурые хлопья гидроокиси железа. Раствор доводится водой до метки и перемешивается. После того, как осадок гидроокиси железа немного отстоялся

(через 15—20 минут), пипеткой отбирается 20 мл прозрачного раствора (по возможности не содержащего осадка гидроокиси железа) в мерную колбочку на 50 мл. Раствор доливается до метки регулировочным раствором „Д“, переносится в электролизер и полярнографируется на кобальт. В этом случае нужно добавлять в стандартный раствор кобальта и в раствор для определения остаточного тока (перед добавлением 30 мл регулировочного раствора „Д“) 2 г сернокислого аммония (2,5 мл насыщенного раствора сернокислого аммония), так как содержание аммонийных солей оказывает некоторое влияние на высоту волны кобальта.

5. Определение кобальта при его совместном присутствии с никелем, железом и медью. Такое сочетание элементов является обычным в кобальтовых рудах и продуктах их переработки и обогащения. После растворения пробы, содержащей 0.1—2.0 мг кобальта, и выпаривания остатка досуха он обрабатывается 1.0 мл конц. серной кислоты, разводится до 15—20 мл водой, нагревается до кипения и в кипящий раствор погружается железная пластинка, согнутая в виде цилиндра и имеющая поверхность около 10 см². Через 3—5 минут она извлекается, обмывается водой над пустым стаканом (чтобы чешуйки меди не попали обратно в раствор) и промывные воды присоединяются к основному раствору. Для регенерации железная пластинка погружается на 2—3 сек. в конц. азотную кислоту, в крепкую соляную кислоту и обмывается водой. Для окисления железа в кипящий раствор добавляется 1 мл конц. азотной кислоты. При этом раствор темнеет, затем светлеет и все железо оказывается окисленным. Далее охлаждаем раствор, добавляем еще 2 мл конц. серной кислоты, переносим раствор в мерную колбу на 100 мл, нейтрализуем кислоту аммиаком до начала изменения окраски от желтой до оранжевой, заканчиваем нейтрализацию 10%-м раствором углекислого аммония и проводим полярнографирование так же, как это было описано ранее (п. 4). При нейтрализации 3 мл конц. серной кислоты аммиаком получается необходимое количество (10 г) сернокислого аммония.

6. Приготовление регулировочного раствора „Д“. Для приготовления 1 л регулировочного раствора „Д“ смешиваем следующие реактивы:

Насыщенный раствор сернокислого аммония	120 мл
Раствор 1.6 г диметилглиоксима в конц. аммиаке (25%)	120 „
Насыщенный раствор сульфата натрия	70 „
Вода дистиллированная	500 „
0.5%-й раствор желатин (0.5 г желатин)	100 „
Вода дистиллированная (доводим объем раствора до 1 л)	100 „

Следует отметить, что при таком способе растворения диметилглиоксима отпадает необходимость в применении этилового спирта, обычно употребляемого для этой цели. Часть диметилглиоксима, повидимому, выпадает в осадок. Поэтому перед приливанием регулировочного раствора к анализируемому раствору нужно тщательно взболтать осевший осадок, так как присутствие осадка диметилглиоксима в полярнографируемом растворе необходимо для компенсации в растворе диметилглиоксима, пошедшего на реакцию с никелем. Перед приливанием желатинный раствор разводится водой, так как в крепком растворе аммиака желатин может скоагулировать. Регулировочный раствор через каждые 5—6 дней нужно готовить заново, так как диметилглиоксим постепенно разлагается в аммиачном растворе и это приводит к увеличению остаточного тока.

Проверка метода на практических пробах

Для проверки метода мы провели полярнографическое определение кобальта в некоторых пробах, содержащих кобальт.

1. Продукты обогащения (руда, концентрат, хвосты) кобальтовой руды с Пышминской обогатительной фабрики. Результаты сравнения с хи-

мическим анализом, выполненным в заводской лаборатории, приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ п/п.	Продукты обогащения	Поляр. метод опред. кобальта		Химич. метод опред. кобальта (в %)	Содержание меди (в %)
		I (в %)	II (в %)		
1	Руда	0.060	0.047	0.052	0.45
2	Руда	0.049	—	0.049	0.09
3	Сульфидный концентрат . .	0.42	0.37	0.41	0.22
4	Хвосты	0.007	0.005	0.007	0.255

Кроме кобальта в этих продуктах содержалось железо от 40—60%, медь 0.1—0.5% и никель 0.5—2.0%. Выделение меди на железной пластинке проводилось нами только в случае руды (проба 1).

2. Кобальтовые руды из Центральной химической лаборатории Геологического треста. Полученные нами данные по полярграфическому определению кобальта в этих рудах

ТАБЛИЦА 4

№ п/п	Поляр. метод опред. кобальта		Химич. метод определения кобальта (в %)
	I (в %)	II (в %)	
1	0.10	0.11	0.10
2	0.07	0.07	0.04
3	0.15	0.15	0.16
4	0.33	0.33	0.32
5	0.21	—	0.25
6	0.27	0.25	0.28
7	0.19	—	0.18
8	0.38	0.36	0.36
9	0.42	0.44	0.40
10	0.21	—	(0.20)

в сравнении с результатами химического анализа, выполненными в Химической лаборатории Геологического треста, приведены в табл. 4

В этих пробах содержание железа составляло 40—50% и никеля до 2%. Содержание меди было незначительное и поэтому медь не отделялась. Под № 10 (в табл. 4) помещена синтетическая смесь железа и кобальта с соотношением 400:1.

Продолжительность полярграфического определения кобальта при одновременном

анализе 10 проб составляет около четырех часов вместе со взятием навески и растворением пробы; но без отделения меди.

Точность 0.02—0.03% абсолютных (что соответствует 5—10% относительных) при содержании кобальта 0.2—0.5%. Как видно из таблиц 3 и 4 совпадение полярграфического и химического методов определения кобальта вполне удовлетворительное.

Теоретическое обсуждение полученных результатов

Для объяснения ряда экспериментальных данных, полученных нами в предыдущих параграфах, рассмотрим следующий механизм процесса. Комплексы кобальта с диметилглиоксимом доставляются диффузией к поверхности ртутного катода. Катионы кобальта (двухвалентные) выделяются на ртутном катоде. Выделенные на поверхности ртутной капли атомы кобальта (амальгама ртути) являются активными центрами, на которых происходит активированная адсорбция молекул диметилглиоксима. Это приводит к ослаблению связи между кислородом и водородом в гидроксильной группе молекулы диметилглиоксима и является причиной вторичного процесса, а именно, выде-

ления ионов водорода из молекул диметилглиоксима, адсорбированных на атомах кобальта, находящихся на поверхности ртутной капли. Потерянные молекулой диметилглиоксима ионы водорода (в процессе электродного процесса выделения атомов водорода на ртутном катоде) пополняются за счет ионов водорода воды.

В результате, каждая адсорбированная на атоме кобальта молекула диметилглиоксима может являться „передатчиком“ нескольких ионов водорода ртутному катоду при потенциалах значительно менее отрицательных, чем потенциал выделения (вернее, перенапряжение) ионов водорода непосредственно из воды. Таким образом мы имеем здесь дело с каталитическим выделением водорода, как результат вторичного процесса, связанного с выделением кобальта из его комплексов с диметилглиоксимом.

Описанный выше механизм процесса можно представить в виде следующей схемы:

Первичный процесс

1. Диффузия комплексов $\text{Co}(\text{DH}')_2^*$ к катоду.
2. Диссоциация комплексов вблизи катода'.



3. Разряд ионов кобальта на ртутном катоде.



Вторичный процесс

4. Активированная адсорбция молекул (или анионов) диметилглиоксима на атомах кобальта.



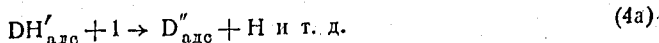
5. Каталитическое выделение водорода из адсорбированного аниона диметилглиоксима.



6. Замещение выделенного атома водорода ионом водорода из окружающей среды.



- 5а. Повторное каталитическое выделение водорода.



Указанный механизм процесса позволяет объяснить следующие наблюдениями нами экспериментальные факты, описанные в предыдущих параграфах:

1. Потенциал полуволны кобальта в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима смещается влево (делается более положительным) на 0.10 V, в отличие от цинка, потенциал полуволны которого не смещается при этом (рис. 2а, кривая 1 и 2 и рис. 7). Такой факт можно объяснить как непосредственный результат образования комплексов кобальта с диметилглиоксимом.

2. Высота волны кобальта в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима в несколько раз выше, чем без диметилглиоксима, в отличие от цинка, высота волны которого при этом не меняется (рис. 2а, кривые 1 и 2 и рис. 7). Этот факт можно объяснить как результат каталитического выделения водорода. Это приводит к тому, что переход двух электронов с катода на ион кобальта при первичном процессе сопровождается переходом еще нескольких электронов при выделении водорода из адсорбированной на

*. Символом DH' мы сокращенно обозначаем остаток молекулы диметилглиоксима (анион) после потери иона водорода.

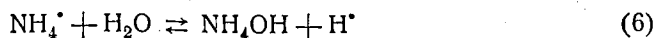
этом атоме кобальта молекулы диметилглиоксима, которая служит как бы передатчиком (катализатором) ионов водорода из раствора ртутному катоду.

3. Высота волны кобальта в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима пропорциональна концентрации кобальта, хотя коэффициент пропорциональности в несколько раз больше, чем в отсутствии диметилглиоксима (рис. 16). Этот факт можно объяснить тем, что с увеличением концентрации ионов кобальта в растворе увеличивается пропорционально предельный ток, вызванный первичным процессом выделения атомов кобальта. Но на этот ток накладывается ток в результате вторичного процесса выделения ионов водорода из адсорбированных молекул диметилглиоксима. Этот вторичный ток также будет пропорционален концентрации ионов кобальта в растворе, так как количество адсорбированных на атомах кобальта молекул диметилглиоксима пропорционально числу выделенных атомов кобальта на поверхности ртути.

4. С увеличением концентрации диметилглиоксима волна кобальта растет, но не пропорционально концентрации диметилглиоксима, а с приближением к некоторому предельному значению (рис. 26). Этот факт можно объяснить тем, что количество адсорбированных на атомах кобальта молекул диметилглиоксима зависит от концентрации молекул диметилглиоксима вблизи ртутного катода по адсорбционному уравнению (напр. по уравнению Фреундлиха), которое имеет такой же характер, как кривая на рис. 26. А при постоянной концентрации ионов кобальта в растворе концентрация молекул диметилглиоксима вблизи катода превышает концентрацию молекул диметилглиоксима внутри раствора на постоянную очень небольшую величину, так как количество молекул диметилглиоксима, доставляемых в виде комплексных молекул кобальта с диметилглиоксимом к катоду, остается при этом постоянной величиной.

5. С увеличением концентрации желатины волна кобальта в аммиачном растворе диметилглиоксима уменьшается по кривой, приближающейся к предельному значению (рис. 36), причем при отсутствии диметилглиоксима это влияние желатины на волну (предельный ток) кобальта значительно слабее. Этот факт можно объяснить тем, что желатина является поверхностно-активным веществом и поэтому конкурирует с молекулами диметилглиоксима при адсорбции на поверхности ртутного катода и в частности на атомах кобальта. С увеличением концентрации желатины в растворе количество адсорбированной желатины увеличивается по уравнению Фреундлиха. Поэтому количество адсорбированных на атомах кобальта молекул диметилглиоксима будет уменьшаться в зависимости от концентрации желатины в растворе по кривой на рис. 36. При отсутствии диметилглиоксима понижение высоты волны предельного тока кобальта объясняется увеличением вязкости среды и уменьшением коэффициента диффузии ионов кобальта при диффузии их из раствора к поверхности и поэтому влияние желатины в этом случае гораздо слабее.

6. Высота волны кобальта в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима растет с увеличением концентрации аммиачных солей. Этот факт можно объяснить тем, что в результате гидролиза аммонийной соли мы имеем в растворе равновесие



и константу равновесия

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}. \quad (7)$$

С увеличением концентрации ионов аммония концентрация ионов водорода должна расти согласно уравнению (7). Следовательно, будет расти также волна кобальта за счет вторичного процесса.

7. С увеличением концентрации аммиака высота волны кобальта в аммиачном растворе диметилглиоксима уменьшается. Это следует также из уравнения (7), так как с увеличением концентрации аммиака будет уменьшаться концентрация водорода, а, следовательно, и волна кобальта в результате вторичного процесса.

Рассмотренный выше механизм каталитического выделения водорода дополняет и уточняет объяснение, данное Брдишкой [15, 16] для каталитических волн водорода в присутствии цистеина и соли кобальта. Однако в отличие от случая, рассмотренного Брдишкой, в случае диметилглиоксима каталитическая волна водорода проявляется только при больших концентрациях диметилглиоксима, причем эта волна совпадает с волной кобальта.

Работа по проверке и уточнению описанного выше механизма каталитического выделения водорода нами продолжается и будет опубликована в следующей статье.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод полярографического определения кобальта в присутствии никеля, использующий способность диметилглиоксима давать с никелем нерастворимый комплекс, в то время как комплексное соединение кобальта с диметилглиоксимом остается в растворе и обнаруживается полярографически.

2. Изучено влияние различных составных частей раствора (кобальта, диметилглиоксима, желатины, сернокислого аммония и аммиака) на высоту волны кобальта.

3. Наблюдаемое увеличение высоты волны кобальта в присутствии диметилглиоксима можно объяснить в соответствии с теорией Брдишки каталитическим выделением водорода. Высказано предположение о механизме этого процесса, позволяющее объяснить наблюдаемые опытные факты.

4. Разработана методика быстрого отделения железа без соосаждения кобальта при помощи углекислого аммония и методика быстрого отделения меди путем выделения ее на железной пластинке.

5. Выяснены условия, необходимые для полярографического определения кобальта в присутствии никеля, меди, цинка и железа.

6. Проведена проверка разработанного метода на кобальтовых рудах и продуктах обогащения кобальтовой руды. Сравнение с результатами химического анализа показало вполне удовлетворительное согласие между обоими методами.

В заключение выражаем благодарность профессору В. С. Сырокомскому за ряд ценных советов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Щербakov В. Г. и Холчева Т. С. Зав. лаб., 9, 827 (1940).—[2] Тананаев Н., Карякин Ю., Мурашева В. Зав. лаб., 9, 1084 (1940).—[3] Звенигородская. Зав. лаб., 7, 1350 (1938).—[4] M. Moss u. M. Mellon. Ind. a. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 74 (1943).—[5] De-Gray u. Rittershausen, то же, 14, 858 (1943).—[6] T. Yosa, Barton, то же, 12, 405 (1940).—[7] H. Pinsl. Arch. Eisenhüttenwesen, 13, 333 (1940).—[8] P. Csokan. Z. f. Anal. Chem., 110, 418 (1940).—[9] S. Tarrance. The Analyst, 64, 109 (1940).—[10] М. Портнов и Т. Сушенцева. Зав. лаб., 10, 462 (1941).—[11] M. Stackelberg, Klinger и др. Arch. f. Eisenhüttenwesen, 13, 249 (1939).—[12] G. Thanheiser u. Maassen. Arch. f. Eisenhüttenwesen, 10, 441 (1937).—[13] G. Maassen. Angew. chem., 50, 375 (1937).—[14] J. Lingane и H. Kerlinger. Ind. a. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 77 (1941).—[15] Brdička. Coll. of Czechosl., Chem., Com., 5, 112 (1933).—[16] Brdička, то же, 5, 148 (1933).

Поступило в Редакцию
22 июля 1944 г.

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF COBALT IN THE PRESENCE OF NICKEL. CATALYTIC EVOLUTION OF HYDROGEN IN THE PRESENCE OF COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT WITH DIMETHYLGLOXYM

A. G. Stromberg and A. I. Selianskaja

Summary

1. A new method of the polarographic determination of cobalt in the presence of nickel has been worked out using the capacity of dimethylglyoxym to yield an insoluble complex with nickel, whereas the complex compound of cobalt with dimethylglyoxym is detected in the solution polarographically.

2. The effect of the various components of the solution—cobalt, dimethylglyoxym, gelatine, ammonium sulphate and ammonia—on the height of the cobalt wave has been investigated.

3. The observed increase of the height of the cobalt wave in the presence of dimethylglyoxime can be explained in accordance with the theory of Brdička by the catalytic evolution of hydrogen. The assumption as to the mechanism of this process has been stated permitting to explain the observed experimental facts.

4. A method for rapid separation of iron by means of ammonium carbonate without coprecipitation has been worked out, as well as a method of rapid separation of copper by means of depositing it on an iron plate.

5. The necessary conditions for the polarographic determination of cobalt in the presence of nickel, copper, zinc, and iron have been found out.

6. The checking of the proposed method has been effected on cobalt ores and on the products of dressing cobalt ores.

The comparison with the results of the chemical analysis has shown a quite satisfactory agreement between both methods.
