

от кислотности протекает в одних и тех же стехиометрических отношениях.

5. Найдено, что ванадатометрическое титрование с фенилантраниловой кислотой дает правильные результаты только в том случае, когда кислотность раствора не ниже 4 н. и не выше 13,5 н. В этом интервале данные потенциометрического и обычного объемного титрования совпадают с большой точностью.

6. Показано, что фенилантраниловая кислота является идеальным редокс-индикатором, так как почти во всем широком исследованном интервале ее потенциал перехода не зависит от кислотности раствора.

7. Показано, что пятивалентный ванадий в кислых растворах является, благодаря большому скачку потенциала, идеальным окислителем при потенциометрическом титровании. Таким образом ванадатометрия распространена также и на область потенциометрического анализа.

В проведении экспериментов принимала участие Г. М. Зигулева.

Литература

1. Кольтгоф и Фурман. Потенциометрическое титрование, ОНТИ, стр. 326, 1935.
2. Drücker, Abh. Bunsenges. № 8, 1929.
3. Rutter, Z. Elektroch., 12, 230, 1906; Z. anorg. Ch., 52, 378, 1907.
4. Foerster u. Böttcher, Z. ph. Ch., 151, 321, 1930.
5. Smith a. Getz, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed., 10, 19, 1938.
6. Jander u. cotp., Z. an. Ch., 177, 347, 1929; 180, 145, 1929; 211, 49, 1933; 212, 1, 1933.
7. Poroff a. Kunz, J. Am. Ch. Soc., 51, 382, 1929.
8. Shumb, Sherrill a. Sweetger, ibid., 59, 2360, 1937.
9. См. напр. Bray a. Herchay, ibid., 56, 1889, 1934.
10. Noyes a. Deahl, ibid., 59, 1337, 1931.
11. Kunz, ibid., 53, 98, 1931.
12. Noyes a. Garner, ibid. 58, 1265, 1936.
13. Noyes a. Garner, ibid., 58, 1268, 1936.
14. См. напр. Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse. D. u. L. 1932.

С. А. Плетнев, Э. Н. Дубовицкая и Т. В. Арефьева

Определение примесей висмута, свинца, никеля и цинка в металлической меди полярографическим методом

(Государственный институт цветных металлов)

При определении примесей в металлической меди полярографическим путем получаемые при растворении образца соли меди не могут играть роли фона, на котором производится полярографирование примесей, подобно тому, как это имеет место в случае анализа цинка (1). Определение примесей в меди может быть проведено только при условии предварительного отделения их от основной массы меди. Однако, как будет показано ниже, и в этом случае полярографический метод может быть применен с успехом благодаря его чрезвычайно большой чувствительности и возможности одновременного определения нескольких веществ.

Определение висмута и свинца

Для совместного полярографического определения висмута и свинца различными авторами был предложен ряд основных растворов (фонов).

Для выбора наилучшего основного раствора

для наших условий мы испытали следующие: 1) 10% раствор сегнетовой соли в 2% щелочи (2); 2) 10% раствор лимоннокислого натрия; 3) 0,5 н. уксуснокислый аммоний, 0,1 н. раствор винной кислоты (3); 4) соляная кислота различной концентрации (4,5).

После сопоставления результатов, полученных при применении различных основных растворов, мы остановились на 6 н. соляной кислоты. Этот фон, наиболее простой и доступный из всех перечисленных, дает прекрасно образованные волны свинца и висмута, вполне обеспечивающие надежность определения; следует только отметить в противоположность указаниям Гона (6), что добавление к соляной кислоте желатины нецелесообразно, так как оно в данном случае ухудшает полярографирование.

Характер получаемых на фоне 6 н. соляной кислоты полярограмм приведен на рис. 1. Следует отметить, что высота получаемых в этих условиях волн висмута и свинца пропорциональна их концентрации, и что возрастающие количества висмута не сказываются на высоте волны свинца так же, как и возрастающие количества свинца на высоте волны висмута.

* Данная часть работы выполнена Э. И. Дубовицкой.

Проведя исследования по отделению примесей от основной массы меди, мы остановились на следующем ходе анализа. Навеску меди в 50 г растворяют в азотной кислоте (1,2) и, по удалении окислов азота, разбавляют полученный раствор водой до объема в 300 мл, добавляют 5 мл 10% раствора хлорного железа, нейтрализуют раствор аммиаком и осаждают гидроксид железа при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. Гидроксид железа, как известно, увлекает в этих условиях в осадок присутствующие в растворе соединения висмута, свинца, мышьяка, сурьмы и т. д. Полученный осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Тщательно промытый осадок смывают струей горячей воды и растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты, к раствору добавляют 5 мл 40% винной кислоты, аммиака до щелочной реакции, 10 мл 20% цианистого калия и 10 мл 10% сернистого натрия. Смесь нагревают на песчаной бане до 60—70° для коагуляции осадка сульфидов свинца и висмута. Полученный осадок отфильтровывают через фильтровальную массу, промывают вначале 1% раствором цианистого калия, затем 2% раствором сернистого аммония.

Тщательно промытый осадок сульфидов свинца и висмута растворяют на покрытой стеклом воронке в горячей 6 н. соляной кислоте; после растворения осадка фильтровальную массу промывают также горячей кислотой той же концентрации. При растворении принимают меры к тому, чтобы объем раствора после промывания не превышал 30 мл. Полученный раствор кипятят в течение 5 мин. для удаления сероводорода, затем переводят в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки 6 н. соляной кислотой; отбирают 10 мл в электролизер, пропускают через раствор ток водорода в течение 15 мин. и полярографируют.

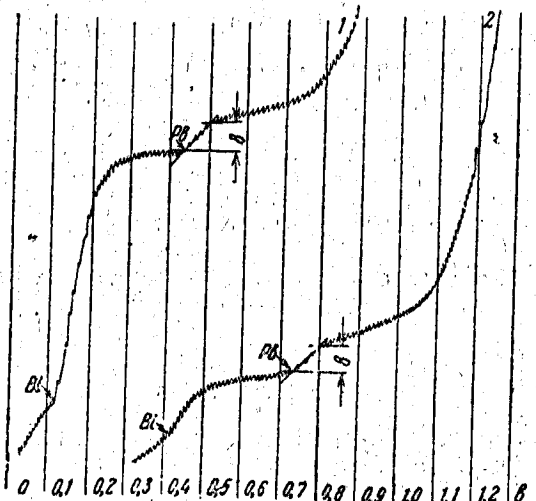


Рис. 1. Полярограммы висмута и свинца. 1 — 1 мг Pb + 4 мг Bi, 2 — 1 мг Pb + 1 мг Bi. $S = 1/10$.

Проверка метода на медных растворах, в которые вводились определенные количества висмута и свинца, отвечающие примерно допустимому содержанию этих примесей в металлургической меди различных марок, дала вполне благоприятные результаты. В табл. 1 приведены результаты одной серии подобного рода определений.

Таблица 1

Введено в мг		Найдено в мг	
висмута	свинца	висмута	свинца
1	1	1	1
1	6	1	5,9
1	9	1	8,2
2	12	2	12
2	16	2	16

Для получения более резко выраженных волн рекомендуется снимать полярограммы, подводя к полярографу напряжение в 2 в.

Определение никеля и цинка²

В целях подыскания наиболее удобного фона для совместного определения никеля и цинка нами были испытаны растворы, предложенные в работах Прайслера (6), Гона (5), Стаут и Леви (7). Проведенные испытания показали, что наилучшие результаты применительно к нашим условиям дает основной раствор, предложенный в одной из работ Стаута и Леви, а именно 0,1 н. раствор ацетата аммония + 0,025 н. роданида калия. На этом фоне получают хорошо образованные волны никеля и цинка; высота каждой из этих волн пропорциональна концентрации соответствующего катиона. Следует также отметить, что возрастающие концентрации цинка не сказываются на высоте волны никеля и обратно. На рис. 2 приведены такого рода полярограммы для совместного определения никеля и цинка, на которых также видно отсутствие вредного влияния одного из испытуемых катионов на высоту волны другого.

Отделения основной массы меди от присутствующих в ней примесей мы проводили методом электролиза. В процессе исследования выяснилось, что те небольшие количества меди, которые могут оставаться в растворе после электролиза, мешают определению цинка принятым нами методом; вследствие этого нам пришлось проводить полное удаление меди из раствора, что мы производили, подвергая раствор, после удаления главной массы меди электролизом, внутреннему электролизу с свинцовым анодом.

Так как по ходу разработанного нами анализа мы имеем в растворе для полярографирования, кроме цинка и никеля, еще содер-

² Данная часть работы проведена Т. В. Арефьевой.

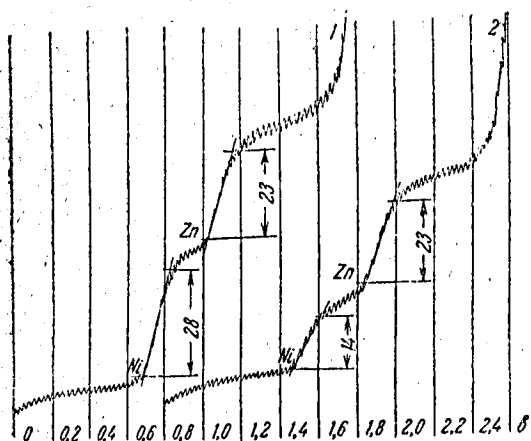


Рис. 2. Полярограммы никеля и цинка. 1 — 10 мг/л Ni + 10 мг/л Zn, 2 — 20 мг/л Ni + 10 мг/л Zn. $S = 1/20$

жащееся в меди железо, то необходимо было установить влияние присутствия железа (в закисной форме) на высоты волн цинка и никеля. Опыты показали, что добавление к раствору, содержащему никель и цинк, различных количеств железа не мешает полярографированию.

Опыты по установлению наиболее удобной концентрации никеля и цинка показали, что лучше всего работать, имея в растворе, подвергающемся полярографированию, цинк и никель в концентрациях примерно 10 мг/л. Поэтому мы рекомендуем брать для анализа такое количество меди, которое содержит 0,3—0,5 мг каждой из названных примесей и переносить в ходе анализа выделенные примеси в мерную колбу на 50 мл.

Последовательность операций при анализе на основании проведенных нами опытов представляется следующим образом. 2 навески меди (по 5 г) растворяют в стаканах емкостью по 300 мл, прикрытых часовым стеклом, в смеси 9 мл концентрированной серной кислоты, 8 мл концентрированной азотной и 30 мл воды. Растворение сначала ведут на холоду, а под конец нагревают реакционную смесь до кипения, удаляя при этом окислы азота. Разбавляют полученные растворы до 200 мл водой, прибавляют по 5 г азотнокислого аммония и подвергают электролизу при условиях, указанных в стандарте на медь (8). После окончания электролиза каждый из растворов нейтрализуют аммиаком (по лакмусу) и прибавляют к ним уксусной кислоты до кислой реакции. Растворы нагревают на бане до начала кипения и затем подвергают внутреннему электролизу с свинцовым анодом в течение 40—60 мин.; после этого раствор объединяют в одном стакане и нейтрализуют аммиаком, слегка нагревают, добавляют на кончике шпателя сульфата натрия и приливают 20 мл 2% раствора сернистого натрия. Дают осадку сульфидов хорошо скоагулироваться и отфильтровывают его через фильтровальную массу. Осадок промывают 2—3 раза 1% раствором серно-

кислого аммония и обрабатывают вместе с фильтром 15—20 мл концентрированной азотной кислотой в присутствии небольшого количества персульфата аммония. Отфильтровывают через фильтровальную массу в колбочку Эрленмейера на 250 мл и промывают 3—4 раза горячей водой, приливают 8 мл серной кислоты (1:1) и переводят имеющиеся в растворе нитраты в сульфаты выпариванием на песчаной бане до появления паров серного ангидрида. Содержимое колбы охлаждают, приливают 10 мл воды и отфильтровывают от осадка сернокислого свинца в мерную колбочку на 50 мл, осадок промывают небольшими порциями горячей воды, соединяя промывные воды с фильтратом, раствор в мерной колбе доводят, приливая по каплям аммиак, до слабощелочной реакции и добавляют к нему 5 мл раствора, содержащего 0,1 н. ацетат аммония и 0,25 н. роданид калия, и доводят раствор до метки; отбирают из колбочки в электролизер 10 мл раствора, пропускают ток водорода в течение 15 мин. и производят полярографирование.

Описанным методом мы произвели определение никеля и цинка в нескольких образцах меди. Взятые нами образцы практически не содержали этих примесей, поэтому после растворения навески к ней добавляли определенные количества никеля и цинка в виде сульфатов.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Марка	Навеска Cu в г	Ni в мг		Ошибка определения в мг	Zn в мг		Ошибка определения в мг
		введено	получено		введено	получено	
Вайербарс IV . . .	10	0,50	0,55	+0,05	0,50	0,52	+0,02
1-П	10	0,50	0,53	+0,03	0,50	0,48	-0,02
Медь катода . . .	10	1,0	1,0	0	1,0	0,95	-0,05
То же	1,0	0,50	0,55	+0,05	1,0	1,02	+0,02
"	10	—	—	—	1,0	1,07	+0,07
"	10	—	—	—	1,0	1,09	+0,09
"	—	0,5	1,0	+0,07	—	—	—
"	—	0,50	0,5	0	—	—	—
"	—	1,0	1,0	+0,05	—	—	—
"	—	1,0	0,98	-0,02	—	—	—

Из табл. 2 видно, что результаты получаются вполне удовлетворительные.

Выводы

1. Разработаны методики полярографического определения а) висмута и свинца и б) никеля и цинка в металлической меди.
2. При определении свинца и висмута последние отделяются от меди осаждением с гидроксидом железа и подвергаются, после ряда химических операций, полярографированию на фоне 6 н. соляной кислоты.

3. При определении никеля и цинка медь из раствора удаляется с помощью электролиза, а затем, после ряда химических операций, цинк и никель определяются на фоне 0,1 н. ацетата аммония и 0,025 н. роданида калия.

4. Разработанные методики позволяют значительно сократить время определения по сравнению с методами, описанными в стандарте, так например, определение в меди висмута и свинца полярографическим методом может быть осуществлено за 5,5 час. вместо 11 час. (методом электролиза свинца) или 30 час. (бихроматным методом), а определение цинка и никеля полярографическим методом может быть проведено за 10 час. вместо 25 час., требуемых обычным методом.

Литература

1. С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева, Заводская лаборатория, VII, 5, 545, 1939.
2. K. Suchy, Collect. of Czechos. Chem. Commun., 3, 354, 1931.
3. R. Stout, Collect. of Czechos. Chem. Commun., 10, 1938.
4. И. П. Алимарин, Полярографическое определение олова и германия. Отчет Института минерального сырья за 1937 г.
5. H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, 1937.
6. Prajzler, Collect. of Czechosl. Chem. Commun., 3, 466, 1938.
7. R. Staut a. J. Levy, Collect. of Czechosl. Chem. Commun., 10, 136, 1938.
8. ОСТ Ц. М. 21—39, 1939.

В. Г. Щербаков и Т. С. Холчева

Потенциометрическое определение кобальта в победитовых смесях

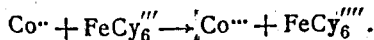
(Научно-исследовательская лаборатория Комбината твердых сплавов)

Определение кобальта в победитовых смесях¹ в заводских лабораториях проводилось по методу, описанному нами в журнале «Заводская лаборатория» (1).

Определение кобальта по этому методу требует около 5 час., что заставило нас искать новый более быстрый физико-химический метод.

Для этой цели мы применили метод потенциометрического титрования раствором железосинеродистого калия (2, 3).

Окисление раствора закисной соли кобальта железосинеродистым калием в аммиачном растворе протекает по следующему уравнению:



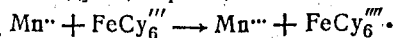
P. Dickens и G. Maasen (2) выяснили влияние кислорода воздуха на реакцию окисления кобальта; ими было установлено, что при температуре титруемого раствора выше 20—25° результаты на кобальт получаются несколько пониженными. При умышленном продувании воздуха через раствор до его титрования результаты получались значительно пониженные.

На основании этого титрование кобальта при доступе воздуха они рекомендуют проводить при температуре раствора, не превышающей 20—25°. Само определение кобальта этими авторами проводилось по двум вариантам: прямым и обратным титрованием. В первом случае раствор кобальта титровался раствором железосинеродистого калия; во втором случае к избытку раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавлялся

испытуемый раствор кобальта. Избыток раствора железосинеродистого калия оттитровывался обратно титрованным раствором кобальта. В своей дальнейшей работе авторы остановились на варианте обратного титрования. Определение кобальта ими проводилось в присутствии железа, хрома, ванадия и марганца. Они установили, что при определении кобальта в присутствии трехвалентного железа и двухвалентного никеля результаты получаются хорошие. Определение проводилось в присутствии лимонной кислоты, как комплексообразователя.

При определении кобальта в присутствии хрома и ванадия было установлено, что хром должен быть в трехвалентной форме, а ванадий в пятивалентной.

В присутствии марганца, последний также титруется раствором железосинеродистого калия по следующей реакции:



Таким образом прямое определение кобальта при одновременном присутствии марганца невозможно.

В нашей работе определение кобальта мы проводили также обратным титрованием избытка железосинеродистого калия титрованным раствором кобальта. Вследствие различного состава анализируемого вещества условия определения кобальта, рекомендуемые Dickens и Maasen, пришлось изменить. Так, количество лимонной кислоты (30 г) было уменьшено до 3—5 г, а при анализе производственных смесей лимонная кислота совсем не применялась. Количество аммиака и общий объем раствора оставались приблизительно без изменения.

¹ Победитовая смесь (или РЭ) производственное название смеси, состоящей из карбида вольфрама, кобальта. В качестве примеси имеются цинк и железо.