

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

О. А. СОНГИНА, А. П. ВОПЛОШНИКОВА И М. Т. КОЗЛОВСКИЙ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ АНОДНЫМ ФЕРРОЦИАНИДНЫМ МЕТОДОМ

(Институт химических наук Академии наук Казахской ССР)

Настоящее исследование является продолжением ранее опубликованной работы [1], посвященной методам амперометрического определения цинка и некоторых других металлов.

Как известно, ион кальция дает с ферроцианидом калия трудно растворимую соль постоянного состава $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. По литературным данным, растворимость этой соли составляет при 20°: 0,501 г в 100 мл воды; 0,035 г в 100 мл 30%-ного спирта и 0,0095 г в 100 мл 45%-ного спирта. Это свойство ферроцианида калия-кальция использовалось рядом авторов для потенциометрического определения не только кальция, но и калия. Б. Никольский и И. Лавров [2] осаждали калий в 30%-ном спирте ферроцианидом кальция и оттитровывали избыток ферроцианида раствором сульфата цинка. Процесс велся при нагревании, так как в холодных растворах потенциал устанавливается очень медленно. Вместо обратного титрования рекомендовалось также [3] применять прямое кондуктометрическое титрование спиртовых растворов, причем для ускорения выпадения осадка применялась в качестве «затравки» добавка тонко измельченного ферроцианида калия-кальция. И. В. Тананаев и Е. С. Джапаридзе [4], а затем И. В. Тананаев и А. С. Козлов [5] определяли калий в виде двойных солей с кадмием косвенным путем в присутствии солей лития.

Учитывая определенные неудобства этих методов, мы попытались применить ранее изученный ионно-

ферроцианидный анодный метод амперометрического титрования [1] к определению калия.

Все исследования проводились на обычной, ранее описанной установке с платиновым вращающимся микроанодом и ртутноцианидным электродом сравнения.

Величина внешней э. д. с. во всех случаях составляла + 0,7 в согласно вольт-амперной кривой для ферроцианида [1]. Титрование осуществлялось из микробюретки.

Титрованный раствор ферроцианида калия был приготовлен следующим образом: растворы ферроцианида калия и хлорного железа смешивали в стехиометрических отношениях и полученный осадок берлинской лазури после тщательного отмывания от ионов калия обрабатывали известковым молоком. Прозрачный раствор ферроцианида калия сливали с осадка гидрата окиси железа и концентрировали выпариванием. Прозрачные желтоватые кристаллы ферроцианида калия отделяли от маточного раствора, высушивали между листами фильтровальной бумаги и растворяли в воде из расчета получения приблизительно децимолярного раствора.

Предварительные опыты показали, что в водном растворе не удается получить осадка ферроцианида калия-кальция даже при высоких концентрациях, превышающих растворимость этой соли. Поэтому нам пришлось прибегнуть к спиртовым растворам и провести ряд опытов по установлению оптимального содержания спирта в растворе. Ока-

залось, что при содержании спирта ниже 50% осадок образуется очень медленно, что неудобно для практических целей. При увеличении же концентрации спирта до 75% наблюдалось резкое падение величины диффузионного тока ферроцианида. На рис. 1 приведены соответствующие кривые, полученные при титровании калия без спирта и при

менее для определения калия в растворах, разбавленных до 0,002-м. При титровании еще более разбавленных растворов результаты получаются недостаточно устойчивыми, так как при низких содержаниях калия осадки образуются слишком медленно. Вообще при определении калия по рекомендуемому методу необходимо выждать около двух минут после каждого добавления титрующего раствора. За это время, как показали специально проведенные опыты, осадок успевает полностью сформироваться и сила тока принимает постоянное значение. Несколько типичных кривых титрования калия раствором ферроцианида кальция приведены на рис. 2, а в табл. 1 даны результаты этих титрований под теми же номерами.

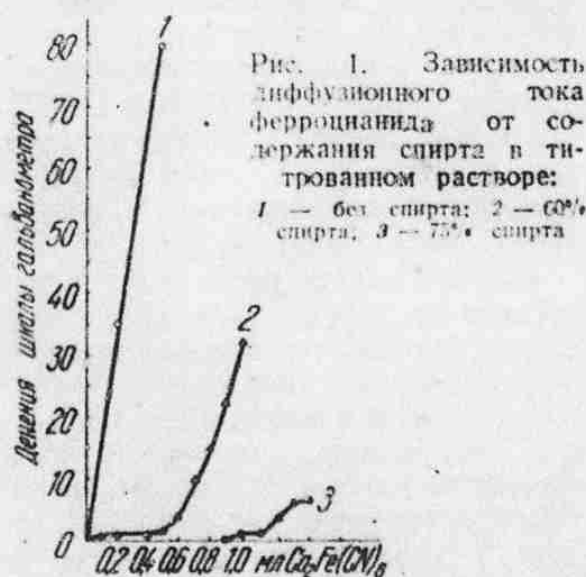


Рис. 1. Зависимость диффузионного тока ферроцианида от содержания спирта в титрованном растворе:
1 — без спирта; 2 — 60% спирта; 3 — 75% спирта

60%-ной и 70%-ной его концентрации в растворе. В отсутствии спирта диффузионный анодный ток ферроцианида появляется немедленно после прибавления первой его капли, что свидетельствует о том, что осадок ферроцианида калия-кальция не образуется. При увеличении содержания спирта сила тока резко падает и при 75%-ной его концентрации становится крайне малой. При более высоком содержании спирта диффузионный ток ферроцианида вообще не появляется, по видимому, вследствие резкого уменьшения степени диссоциации ферроцианида кальция в таких растворах и уменьшения коэффициента диффузии ионов ферроцианида.

Учитывая результаты проведенных опытов, мы приняли для всех последующих титрований, связанных с образованием осадка ферроцианида калия-кальция, концентрацию спирта в растворе, равную 60% (объемн.).

Титрование растворов хлорида калия различной концентрации показало, что метод может быть при-

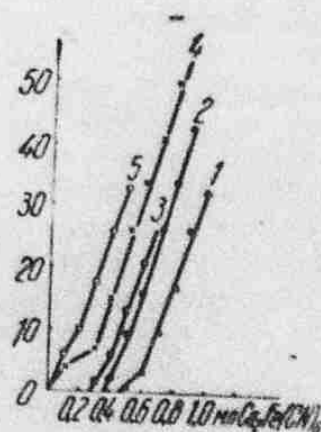


Рис. 2. Кривые титрования калия в чистых растворах (см. табл. 1)

Таблица 1

Результаты титрования калия раствором ферроцианида кальция

№ опыта	Концентрация калия		Расход 0,3982-м. ферроцианида кальция		Найденно калия, мг	Осадка, мг
	м/л	мл/20 мл	по расчету	фактически		
1	0,005	3,91	0,540	0,54	3,91	0
2	0,004	3,13	0,430	0,42	3,04	-0,09
3	0,003	2,34	0,323	0,34	2,46	+0,12
4	0,002	1,57	0,216	0,22	1,50	+0,02
5	0,001	0,78	0,108	0,07	0,51	-0,27

В присутствии соляной и азотной кислот растворимость осадка и в водной и в водно-спиртовой средах заметно увеличивается; уже при концентрации кислоты около 0,0025-м. конечная точка не может быть определена с достаточной точностью, а при концентрации кислоты 0,015-м. диффузионный ток ферроцианида появляется сразу же после прибавления первой его капли. Серная и уксусная кислоты оказывают несколько иное влияние: в серной кислоте наблюдается, одновременно с увеличением растворимости осадка, также некоторый сдвиг конечной точки в сторону меньших количеств ферроцианида кальция, что обусловлено связыванием ионов кальция ионами сульфата. При высоких содержаниях серной кислоты (около 2-м.) сила тока оказывается очень небольшой, и перелом на кривой, соответствующий эквивалентной точке, вообще отсутствует, вследствие разложения ферроцианида кальция и образования сульфата кальция. В уксусной кислоте также наблюдается смещение эквивалентной точки в сторону меньших значений, что может быть объяснено образованием мало диссоциированного ацетата кальция.

Таким образом, определение калия следует проводить в нейтральной среде.

Для выяснения возможности приложения амперометрического метода к определению калия при анализе силикатов мы поставили ряд опытов по выяснению влияния солей натрия на этот процесс. Как известно, при анализе силикатов и различных горных пород определение щелочных металлов производится путем суммарного их выделения в виде хлоридов с последующим определением калия хлороплатинатным или кобальтинитритным методами. Первый метод неудобен в связи с высокой стоимостью реактива, второй — длителен и недостаточно точен. В связи с этим быстрый метод прямого определения калия в присутствии натрия должен иметь большое практическое значение.

Создавая в растворе концентрацию солей натрия от 0,3 до 0,005-м., мы установили, что при высоких их концентрациях наблюдается заметное растворение осадка; при содержании натрия от 1 до 0,1 г-иона в литре осадок вообще не образуется; при более низком содержании кривые вблизи от конечной точки имеют некоторое закругление наряду с заметным остаточным током, что указывает на повышенную растворимость осадка. При содержании натрия около 0,05 и калия — 0,005 г-ионов в литре, т. е. при отношении $Na : K = 10 : 1$, были получены вполне удовлетворительные результаты, приведенные¹ в табл. 2.

Помимо определения калия в хлоридных растворах, мы исследовали также возможность определения его в растворах нитратов. Данные табл. 2, если исключить опыты 13 и 14, показывают, что малые количества калия (несколько мг) могут быть определены как в хлоридных, так и в нитратных растворах со средней ошибкой до 5% (относит.).

Приведенные в табл. 2 результаты позволяют рекомендовать амперометрическое определение калия анодным ферроцианидным методом при анализе не только силикатов, но и азотсодержащих удобрений.

Для исследования влияния ионной силы раствора на результаты титрования были проведены титрования растворов, содержавших постоянное количество калия (3,90 мг) и такое количество той или иной соли, чтобы ионная сила раствора во всех случаях составляла 0,15. Эта ионная сила создавалась путем прибавления к 0,005-м. раствору хлорида калия рассчитанного количества хлоридов натрия, магния, бария и алюминия, а также нитрата стронция. Соответствующие кривые приведены на рис. 3.

На основании этих кривых можно сделать следующие выводы: на ход титрования калия влияет не только ионная сила раствора, но и

¹ Исполнителю работы не было известно содержание калия в подготовленных для титрования растворах. В табл. 2 приведены результаты всех определений, как удовлетворительных, так и менее удачных.

Таблица 2

Результаты определения калия в присутствии натрия

№ опыта	Ванто калия, мг	Добавлено натрия, мг	Найдено калия, мг	Ошибка	
				мг	%
Растворы хлоридов					
1	1,95	—	1,87	-0,08	4,1
2	1,95	—	1,87	-0,08	4,1
3	3,12	—	2,96	-0,16	5,1
4	3,90	—	3,67	-0,23	5,9
5	3,90	—	3,90	0,0	0,0
6	7,80	—	7,65	-0,15	1,9
7	0,39	11,3	—	Нет осадка	
8	0,78	11,0	—	»	
9	0,78	18,0	—	»	
10	1,17	17,8	—	»	
11	1,56	17,5	1,45	-0,11	7,0
12	1,56	17,3	1,72	+0,16	10,3
13	1,56	10,6	2,30	+0,74	47,6
14	1,56	17,5	1,80	-0,38	24,3
15	1,96	17,2	1,87	-0,08	4,1
16	2,34	17,0	2,58	-0,24	10,3
17	3,12	9,7	3,24	+0,12	4,2
18	6,25	7,9	6,50	+0,25	4,0
19	3,50	16,3	3,24	-0,26	7,4
20	7,40	14,0	6,40	-1,00	13,5
21	15,20	9,4	15,30	+0,10	0,6
22	30,70	0,03	30,40	-0,30	0,97
Растворы нитратов					
23	0,78	—	0,75	-0,03	3,8
24	1,56	—	1,50	-0,06	3,8
25	3,90	—	3,90	0,0	0,0
26	3,90	16,1	3,73	-0,17	4,3
27	7,80	13,8	6,84	-0,96	12,3
28	15,60	9,3	15,40	-0,20	1,28
29	31,20	—	32,20	+1,00	3,2

природа присутствующих в растворе катионов. В случае магния результаты титрования понижены вследствие заметного увеличения растворимости осадка, на что указывает большая сила тока в начале титрования. Соли натрия, стронция и бария фактически не влияют на положение конечной точки. Соли же алюминия сильно искажают ход кривой и резко понижают силу тока, что, вероятно, находится в связи с отвлекающим действием ионов Al^{3+} . Известно, что при катодном восстановлении анионов на микроэлектродах рекомендуется вводить соли многовалентных катионов, так как последние должны облегчать

подвод анионов к катоду. В данном случае при анодном окислении анионов роль многовалентных катионов оказывается обратной: отвлекая анионы к катоду, они тем самым

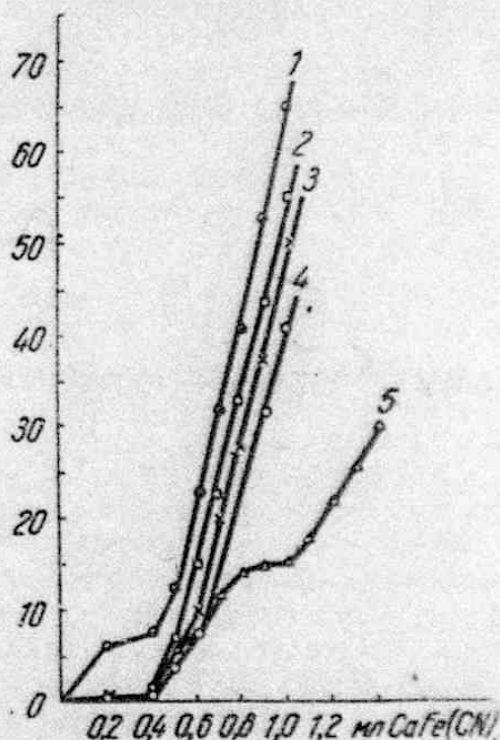


Рис. 3. Кривые титрования калия в присутствии различных солей при одинаковой ионной силе раствора:
1 — $MgCl_2$; 2 — $NaCl$; 3 — $Sr(NO_3)_2$;
4 — $BaCl_2$; 5 — $AlCl_3$

снижают величину анодного диффузионного тока. Специально поставленными опытами мы установили, что чем выше концентрация алюминия в растворе, тем меньше сила диффузионного тока ферроцианида. Этот факт отмечался нами и ранее, при исследовании влияния солей алюминия на определение цинка [1].

Выводы

Разработан метод амперометрического определения калия при помощи ферроцианида кальция, позволяющий определять от 2 мг калия и выше (до 30 мг) в 20 мл объема. Метод применим в присутствии солей натрия, в 10 раз превышающих содержание калия, и может быть рекомендован для определения калия в силикатных горных породах

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Сонгина, А. П. Войдош-никова и М. Т. Козловский. Заводская лаборатория, XVII, № 1 (1951).
2. Б. Т. Никольский и И. Н. Лавров. Известия НИИУИФ, 17, 45 (1933).
3. Балэд, Джорнал сосайти кемикл индастри, 52, 279 (1933).
4. И. В. Таназаев и Е. С. Джапаридзе. Труды Тбилисского химического института (1935).
5. И. В. Таназаев и А. С. Козлов. Журнал аналитической химии, VI, 3 (1951).

А. Т. МАРУНИНА И А. А. ПОПЕЛЬ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В БРОНЗАХ

Для определения цинка в латунях нами был предложен метод [1] прямого амперометрического титрования его феррицианидом калия из раствора после электролитического определения меди и свинца.

Метод может быть применен и для определения цинка в бронзах, только в этом случае, в связи с иным соотношением между цинком и медью, цинк нежелательно титровать из аликвотной части раствора.

Требуемая кислотность раствора перед титрованием цинка может быть достигнута не путем соответствующего разведения, как при анализе латуней, а нейтрализацией избыточной кислоты аммиаком. Увеличение концентрации аммонийных солей до 1 м/л не оказывает вредного влияния на ход и результаты титрования цинка.

В состав ряда бронз, кроме меди, цинка, олова и свинца входят также железо, никель и алюминий. Присутствие в растворе сравнительно незначительных количеств железа мешает титрованию цинка феррицианидом даже при предельно допустимых (0,2-м.) по кислотности растворах. Так, при концентрации железа 0,005 м/л, на титрование цинка расходуется 4,20 мл титрованного раствора феррицианида вместо 3,20 мл. Влияние железа полностью устраняется связыванием его во фторидный комплекс. Избыток фторида до концентрации

0,1 м/л не оказывает влияния на ход и результаты титрования цинка.

Никель количественно осаждается феррицианидом [2]. Поэтому перед титрованием цинка он должен быть связан диметилглиоксимом.

Опытами установлено, что практически при любых концентрациях солей цинка и аммония в растворе никель может быть оттитрован спиртовым раствором диметилглиоксима с точностью не ниже 1% относительных. Избыток диметилглиоксима в растворе не влияет на титрование цинка феррицианидом.

Алюминий в количествах, во много раз превышающих содержание цинка в растворе, титрованию не мешает.

Таким образом, при полном анализе бронз можно рекомендовать следующую методику: 0,2—0,3 г бронзы растворяют в 5—10 мл азотной кислоты (1:1) и нагревают до удаления окислов азота. Осадок β-метаоловянной кислоты отфильтровывают и в фильтрате электролизом определяют медь и свинец. Раствор после электролиза нейтрализуют аммиаком по метилоранжу.

При наличии в бронзе никеля добавляют избыток аммиака и оттитровывают никель диметилглиоксимом. Осадок отфильтровывают, раствор подкисляют серной кислотой (до 0,1—0,2-м. избыточной кислотности) и титруют цинк феррицианидом калия.