

П. Н. КОВАЛЕНКО

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ВИСМУТА НА АЛЮМИНИЕВОМ КАТОДЕ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ И ЦИНКА

(Ростовский государственный университет им. В. М. Молотова)

Как показали наши исследования [1—4], алюминиевый катод можно применить для электролитического отделения кадмия, цинка, меди и свинца от примесей. В настоящей работе исследовано применение алюминия в качестве катода для электролитического определения висмута и его отделения от цинка и кадмия. Было изучено влияние температуры и pH электролита, а также влияние концентрации раствора цитрата калия на напряжение разложения, катодный потенциал и качество выделяемого осадка. Висмут вследствие склонности к гидролизу легко осаждается в виде пористой губчатой массы, и выделить плотный, пригодный для взвешивания осадок трудно даже при работе с платиновым катодом.

При проведении работы в качестве катода служил спиралеобразный цилиндр диаметром 37,5 мм, изготовленный из тщательно очищенной алюминиевой проволоки; длина проволоки 82 см, диаметр 2,76 мм; рабочая поверхность катода составляла 71 см².

Для создания искусственной плотной, химически устойчивой оксидной пленки, алюминиевый катод перед электролизом подвергался анодному окислению [5]. Вес оксидной пленки, определяемый по разности веса алюминиевого катода до и после оксидирования, всегда соответствовал ~ 0,023 г. В качестве анода электролитической ячейки использовался платиновый анод Винклера.

Влияние концентрации лимоннокислого калия изучалось при постоянном значении pH = 5,1 и температуре 50°. Предварительные исследования показали, что добавление нитрата калия еще не обеспечивает требуемого качества осадка, его улучшению способствует добавление

сахарозы; глюкоза и фруктоза, образующиеся в результате гидролиза, играют роль деполаризаторов и комплексообразователей. Для каждого опыта на 200 мл раствора бралось 15 г сахарозы.

Оптимальная концентрация буфера — цитрата калия оказалась равной 0,062 моль/л, а температура 50°; при этих условиях наиболее благоприятное для электролиза значение pH раствора 5,1. При изучении условий электролиза использовался 1,76 · 10⁻²-н. раствор нитрата висмута.

Для проведения опытов в стакан емкостью 250 мл наливали раствор азотнокислой соли висмута и добавляли раствор цитрата калия. Образующийся осадок основной соли висмута тотчас же растворялся при легком подогревании; прибавляли 15 г сахарозы, жидкость разбавляли до 200 мл и создавали необходимое значение pH.

Найденные условия были использованы для количественного электроосаждения висмута и отделения примесей с последующим полярографическим их определением. Полнота осаждения висмута проверялась с внешним индикатором — раствором подистого калия и серноокислого хинина.

Для определения катодного потенциала (E_c) и смещения напряжения разложения (E_p) был использован компенсационный метод [6]. Температура в термостате для каломельного электрода равнялась 20° ± 0,3°. Контакт каломельного насыщенного электрода и алюминиевого катода осуществлялся с помощью солевого мостика, наполненного насыщенным раствором азотнокислого натрия (хлорид-ион легко проникает через оксидную пленку алюминия и разрушает ее). Потенциал алюминиевого катода в отсутствие тока отличен от

обычного потенциала платинового электрода, и, таким образом, в самом начале имеется разность потенциалов между катодом и анодом.

Для определения напряжения разложения в качестве потенциометров были использованы два последовательно соединенных реостата. Электрические приборы были отградуированы и учтена поправка на ток, поглощаемый вольтметром. Напряжение разложения изучалось следующим образом: на вольтметр подавалось напряжение, равное 1 в, и под током опускались электроды в электролизер. Напряжение ступенями повышалось каждый раз на 0,1 в, после чего через две минуты, когда практически считалось, что система пришла в равновесие, регистрировалось показание миллиамперметра; точно определялась точка компенсации, предварительно наблюдаемая в течение вышеуказанных двух минут, и отмечалась полярность каломельного электрода. При компенсационном методе измерения электродный потенциал очень быстро изменяется со временем. Поэтому в данном случае потенциал катода измерялся всегда точно через 2 мин. после подачи в цепь напряжения. Периодические колебания потенциала тесно связаны с адсорбцией органических веществ на поверхности катода. При отсутствии добавок этого явления не наблюдается [7].

После определения напряжения разложения по скачку силы тока подавалось напряжение еще 4 раза по 0,1 в и проводился электролиз висмута в течение часа. Так как на воздухе электролитический осадок висмута легко окисляется, то извлечение электрода из электролизера и его промывание дистиллированной водой производилось под током и очень быстро. Промытый в воде осадок просушивался при температуре 70—80° в течение 5 мин.

Наличие оксидной пленки на алюминиевом электроде смещает катодный потенциал в положительную область [8]; на рис. 1 показана зависимость силы тока от напряжения, а также зависимость возникновения потенциала разряда ионов висмута при различных значениях pH и раз-

ной концентрации лимоннокислого калия в растворе.

Из результатов исследований поведения алюминиевого катода при электролизе висмута (табл. 1) сле-

Таблица 1

Влияние концентрации, значения pH и температуры раствора цитрата калия на E_p и E_k висмута

Концентрация цитрата калия, моль/л	pH буферного раствора	Температура раствора, °C	Напряжение разложения (E_p), в	Потенциал восстановления (E_k), в	Анодный потенциал (E_a), в
0,062	3,8	50	1,46	-0,031	1,120
0,062	4,3	50	1,64	-0,076	1,514
0,062	4,7	50	1,68	-0,123	1,517
0,062	5,1	50	1,76	-0,205	1,525
0,031	5,1	50	1,62	-0,173	1,440
0,093	5,1	50	1,82	-0,278	1,513
0,062	5,1	20	2,10	-0,404	1,616
0,062	5,1	30	2,00	-0,341	1,592

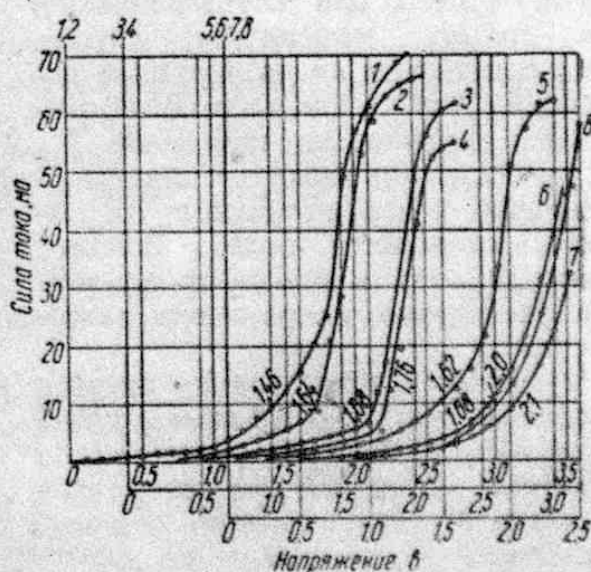


Рис. 1. Зависимость силы тока от напряжения при электролизе висмута на алюминиевом катоде. Номера кривых соответствуют номерам ординатных осей

Значение pH для кривых 1—4 соответственно 3,8; 4,3; 4,7 и 5,1 при концентрации цитрата калия 0,062 моль/л и $t = 50^\circ$

Концентрация цитрата калия для кривых 5—6 соответственно 0,031 и 0,093 моль/л при pH = 5,1 и $t = 50^\circ$. Температура электролизруемого раствора для кривых 7 и 8 соответственно 20 и 30° при концентрации цитрата калия 0,062 моль/л и pH = 5,1

дует, что увеличение значения pH электролизруемого раствора от 3,8 до 5,1 приводит к довольно значительному, но равномерному повы-

шению напряжения разложения. В то же время потенциал выделения висмута, в указанном выше интервале значений рН, смещается в отрицательную сторону. Смещение потенциала выделения висмута при его электролизе связано с увеличением устойчивости комплекса, который образует висмут с лимоннокислым калием и глюкозой. Это подтверждается проверкой характера поляризации при электролизе. Тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах «катодный потенциал — предельный ток», значительно больше, чем 0,020, и увеличивается с повышением значения рН раствора. При низких значениях рН комплексный висмут-цитратный ион разрушается и восстановление висмута происходит при менее отрицательном потенциале.

Из табл. 1 следует, что с увеличением значения рН среды повышается напряжение разложения соли висмута, причем оно обуславливается не только поведением катода, но и поведением анода. Анодный потенциал так же, как и катодный, оказывает влияние на изменение E_p . С уменьшением концентрации гидроксильных ионов потенциал их разряда становится более положительным, что и оказывает влияние на увеличение напряжения разложения.

Увеличение концентрации цитрата калия от 0,031 до 0,093 моль/л повышает напряжение разложения соли висмута, потенциал же катода смещается в отрицательную сторону. Особенно резкое смещение катодного потенциала наблюдается в 0,093-м. растворе лимоннокислого калия. В этом растворе висмут образует устойчивые комплексные ионы, вследствие чего при электролизе сильно повышается катодная поляризация, за счет которой улучшается качество осадка — он становится светлосерым, с красноватым отливом на свету, мелкокристаллическим и плотным.

Повышение температуры раствора влечет за собой уменьшение напряжения разложения соли висмута, причем особенно резкое падение напряжения наблюдается в интер-

вале температур от 30 до 50°. При повышении температуры от 20 до 30° напряжение разложения понижается лишь незначительно. В то же время при повышении температуры потенциал выделения висмута становится менее отрицательным, а сила тока возрастает, вследствие падения катодной поляризации, отчего электроосаждение висмута ускоряется (табл. 2).

При электролизе висмута из лимоннокислого буферного раствора, при рН = 5,1, температуре 50° и соответствующем напряжении, с повышением концентрации раствора лимоннокислого калия возрастает количество осажденного на катоде висмута. По мере повышения концентрации раствора цитрата калия от 0,031 до 0,093 моль/л качество металла улучшается.²

Повидимому, при концентрации цитрата калия 0,031 моль/л емкость буфера оказывается недостаточной и кислотность среды в процессе электролиза увеличивается настолько, что осадок висмута, выделяемый путем электролиза на катоде, частично растворяется.

Так как при увеличении концентрации лимоннокислого калия более 0,062 моль/л количество электроосажденного висмута увеличивается лишь незначительно, а качество осадка остается прежним, мы и принимаем эту концентрацию за оптимальную.

С увеличением значения рН скорость электроосаждения висмута уменьшается вследствие увеличения стойкости комплексного цитратного иона висмута и, следовательно, уменьшения концентрации простых ионов и скорости их диффузии. В среде с большой концентрацией водородных ионов комплексный ион висмута разрушается и скорость электроосаждения металла увеличивается. При всех изученных нами значениях рН осадок металлического висмута получался удобным для взвешивания, хорошо прилипающим к электроду; но металл наилучшего качества был получен при значении рН = 5,1.

С повышением температуры возрастает коэффициент диффузии. Ус-

Таблица 2

Влияние величины pH и температуры на эффективность электролитического выделения висмута

Напряжение при электролизе, в	Концентрация цитрата калия моль/л	Значение pH раствора	Температура раствора, °С	Количество осажденного висмута, %	Осадок
1,86	0,062	3,8	50	78,1	Темный, крупнокристаллический, но прилипающий к катоду
2,04	0,062	4,2	50	68,0	Темный, крупнокристаллический, плотный
2,08	0,062	4,7	50	61,0	Серый, крупнокристаллический, плотный
2,16	0,062	5,1	50	52,9	Светлосерый с красноватым оттенком на свету, мелкокристаллический, плотный
2,5	0,062	5,1	20	36,8	Темносерый, крупнокристаллический, плотный
2,4	0,062	5,1	30	42,0	Серый, средней зернистости, плотный
2,02	0,031	5,1	50	22,4	Темносерый, крупнокристаллический
2,22	0,093	5,1	50	59,8	Светлосерый, с красноватым оттенком на свету, мелкокристаллический, плотный

корение диффузии с повышением температуры вызывается разрушением гидратной оболочки ионов и уменьшением вязкости среды, т. е. факторами, оказывающими сильнейшее влияние на скорость движения ионов, а следовательно, и на скорость электроосаждения висмута. Увеличение диссоциации с повышением температуры способствует увеличению электропроводности раствора и повышению силы тока, что также ведет к улучшению качества металлического осадка. Осадок металлического висмута на алюминиевом электроде был получен при всех изученных нами температурах в форме, пригодной для взвешивания; оптимальной температурой надо считать 50°. Данные табл. 3 иллюстрируют влияние напряжения на скорость электроосаждения висмута и качество его осадка при прочих оптимальных условиях. Наилучший осадок металлического висмута выделяется при 1,9—2,0 в; так как при 2,0 в висмут осаждается в большем количестве, то это напряжение и было нами выбрано как оптимальное.

Таким образом, оптимальными условиями электроосаждения висмута на алюминиевом катоде являются:

значение pH \approx 5, температура 50°, концентрация лимоннокислого калия от 0,062 до 0,093 моль/л. При этих условиях напряжение разложения соли висмута равно 1,76—1,82 в и

Таблица 3

Влияние напряжения на электролиз висмута (электролиз проводился в течение часа)

Напряжение, в	Начальная сила тока, ма	Количество осажденного висмута, %	Осадок
1,9	40,0	47,1	Светлосерый мелкокристаллический, плотный
2,0	42,0	52,9	Серый, плотный, но крупнокристаллический
2,1	54,0	59,5	Темный, неравномерный, крупнокристаллический, но плотный
2,2	58,0	65,7	Темный, неравномерный, крупнокристаллический, но плотный

потенциал выделения от —0,205 до —0,278 в. Разность потенциалов, при которой можно вести электроосаждение висмута, равна 2,0 в. При этих условиях кадмий и цинк, если они присутствуют в растворе совме-

стно с висмутом, не осаждаются на алюминиевом катоде и после выделения висмута полярографируются на этом же фоне с добавлением аммиака. В найденных условиях для полного отделения 0,1232 г висмута от примесей достаточно 5—6 час.; перемешивание электролита и нагревание до 75° ускоряет электролиз до 2—3 час.

Для ускорения электролиза к электролиту добавлялся азотнокислый калий с целью создания 0,1-н. концентрации этой соли, при этом начальная сила тока повышалась до 50 ма. Металл выделялся хорошего качества.

При добавлении к электролизуемому раствору солянокислого гидразина в количестве 1,0 г на 200,0 мл висмут полностью осаждался за два часа; напряжение при этом можно было понизить до 1,8 в. За это время на катоде выделилось 99,8 % металла. При повышении напряжения и увеличении количества гидразина электроосаждение висмута ускоряется. Присутствие гидразина способствует получению хорошо прилипающего осадка висмута даже на неокислованном алюминиевом катоде; в отсутствие гидразина, при прочих равных условиях, на этом катоде

Кривая (рис. 2) показывает ход электроосаждения металла в присутствии солянокислого гидразина при

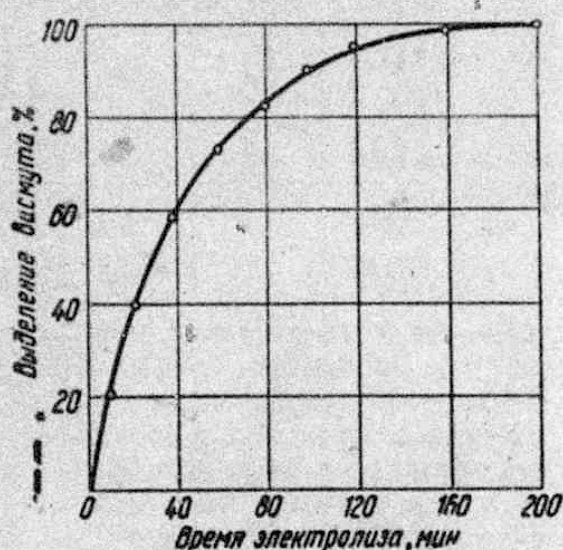


Рис. 2. Ход электроосаждения висмута во времени в присутствии солянокислого гидразина ($E = 1,8$ в, $C = 0,062$ моль/л, $pH = 5,1$, $t = 60^\circ$, к раствору добавлено 15 г сахаразы)

постоянном напряжении 1,8 в. За первые 40 мин. выделялось 58% висмута, за 80 мин.—83%; остающийся в небольшом количестве металл осаждался очень медленно. Для ускорения определения висмута оставшееся количество его можно учесть при полярографировании

Таблица 4

Определение кадмия и цинка после электроосаждения висмута

Содержание Вi в растворе г	Выделено Вi электролизом %	Содержание Cd в висмутовом электролите мг	Найдено Cd полярографически мг	Ошибка %	Содержание Zn в висмутовом электролите мг	Найдено Zn полярографически мг	Ошибка %
0,1232	99,8	1,20	1,17	-3,0	0,46	0,44	-4,5
0,1648	99,5	1,55	1,50	-2,5	0,56	0,59	+5,0
0,0616	98,5	0,18	0,17	-5,0	0,35	0,36	+2,5
0,1530	98,2	0,85	0,88	+4,0	1,28	1,30	+1,6
0,200	99,7	1,56	1,61	+3,0	3,52	3,61	+2,7
0,1232	99,4	0,65	0,62	-6,0	1,68	1,64	-2,5

удовлетворительных осадков получить не удавалось, осадок висмута получался рыхлым и неравномерно распределялся по поверхности катода, что объясняется, повидимому, недостаточной толщиной и прочностью оксидной пленки, возникшей в естественных условиях.

кадмия и цинка. После электроосаждения висмута к раствору добавлялось до 5—10% аммиака, и примеси определялись полярографически по методу добавок (табл. 4).

Таким образом, кадмий и цинк полностью остаются в растворе после электролиза висмута.

Выводы

1. Установлена возможность применения оксидированного алюминиевого катода для электроосаждения висмута и отделения его от кадмия и цинка. Определены оптимальные условия выделения висмута и отделения его от примесей.

2. Показано, что если не требуется количественного определения висмута, а лишь его отделение от примесей с последующим их полярографированием, то можно применять неоксидированный алюминиевый катод; опадающий с электрода рыхлый осадок висмута не мешает определению кадмия и цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Коваленко и В. Л. Дмитриева, Журнал аналитической химии, 2, 2, 85 (1947).
2. П. Н. Коваленко, Журнал аналитической химии, 2, 6, 334 (1947).
3. П. Н. Коваленко, Заводская лаборатория, XV, 8, 915 (1949).
4. П. Н. Коваленко и В. Л. Дмитриева, Заводская лаборатория, XVI, 5, 548 (1950).
5. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 35 (1946).
6. А. Классен, Электроанализ, 91, ОНТИ (1934).
7. А. Т. Ваграмян, Журнал физической химии, 12, 1496 (1948).
8. Г. В. Акимов, Ускоренные методы защиты изделий от коррозии, изд. АН СССР, 7 (1947).

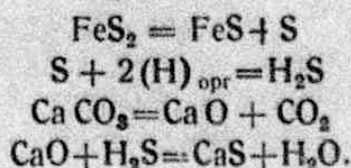
А. Я. ААРНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЧЕДАННОЙ СЕРЫ В ГОРЮЧИХ КАРБОНАТНЫХ СЛАНЦАХ

(Таллинский политехнический институт)

Методы определения колчеданной серы в твердом топливе, описанные в литературе и рекомендуемые ГОСТ 6186—52, длительны и вызывают трудности при использовании в заводских лабораториях.

В нашей лаборатории разработан упрощенный метод определения колчеданной серы в карбонатных горючих сланцах. При нагревании пробы карбонатного горючего сланца без доступа воздуха колчеданная сера количественно превращается в моносulfидную серу и при обработке нелетучего остатка горючего сланца соляной кислотой выделяется в виде сероводорода.



Моносulfидную серу можно определять общепринятыми методами, вытесняя сероводород соляной кис-

лотой с последующим поглощением его в растворе иода.

Как показали наши опыты, переход колчеданной серы в моносulfидную зависит от температуры и продолжительности нагревания пробы. Опыты проводились на пробах горючего сланца Эстонской ССР разных месторождений и пластов с содержанием золы от 29,9 до 51,5% и минеральной углекислоты от 7,3 до 30,3%. Содержание колчеданной серы колебалось от 0,5 до 2,0%.

В табл. 1 и 2 приводятся результаты определения колчеданной серы в горючем сланце в зависимости от температуры и продолжительности нагревания проб. В качестве оптимальных условий перехода колчеданной серы в моносulfидную выбрана температура 850° и длительность нагревания пробы 10—12 мин., при более низкой температуре (450 и 650°) даже при продолжительном