

А. С. НАУМОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИНКА И КАДМИЯ В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Настоящее исследование было поставлено с целью изучить возможность определения микроколичеств металлов в спиртовых растворах методом амальгамной полярографии.

Изучению полярографии неводных растворов посвящено довольно много работ [1], однако, литература по применению амальгамной полярографии в неводных растворах нам не известна.

В работах ряда авторов [2, 3] показано, что за немногим исключением [3, 4] основные закономерности (общий вид полярограммы, потенциал полуволны, зависимость предельного тока от концентрации и другие), установленные для водных растворов, соблюдаются и в случае неводных растворов. Отмечается далее [5], что кислород в органических растворителях (и особенно в спиртах) растворим значительно больше, чем в воде; поэтому для удаления кислорода из раствора продуванием инертного газа требуется более длительное время (до одного часа).

В качестве неводного растворителя нами взят этиловый спирт не абсолютный, а 96,8% ($d_{22} = 0,800$), так как в литературе имеются указания [5, 6], что содержание в растворителе небольших количеств воды не дает заметных изменений полярограмм. Объектами полярографического анализа были выбраны цинк и кадмий, изученные в этиловом спирте, методом обычной полярографии И. Я. Турьяном и Э. И. Гринбергом [7]. Для сравнения мы провели также анализ водных растворов этих элементов при прочих одинаковых условиях. Для приготовления растворов использовались реактивы марки ч.д.а. и х.ч.

В качестве индифферентного электролита (фон) как в водном, так и спиртовом растворах использовался 0,09 М NH_4Cl . Катодом служил электрод со стационарной ртутной каплей. В качестве электрода сравнения применялся обычный каломельный электрод (насыщ.). Вспомогательный электрод соединялся со спиртовым раствором при помощи агар-агарового мостика, приготовленного на разбавленном растворе NH_4Cl . Электролизная ячейка имела омическое сопротивление со спиртовым раствором фона 4500 ом [8], с водным раствором фона 1400 ом. Все измерения проведены при комнатной температуре. Кислород из раствора удалялся продуванием через него азота, предварительно очищенного в случае водных растворов щелочным раствором пиригалола и раствором щелочи⁻ (KOH), в случае же спиртовых раст-

воров, азот, кроме того, сушился концентрированной серной кислотой и насыщался парами спирта. Перемешивание раствора осуществлялось только инертным газом.

Измерения проводились на микрофотополярографе типа М-103 с максимальной чувствительностью гальванометра $9,16 \cdot 10^{-3}$ мка/мм. Условия проведения опытов были следующие. Объем раствора в электролизере 10 мл; капля ртути выделялась электролизом насыщенного раствора нитрата ртути током 2,5 мка в течение одной минуты на платиновой проволочке длиной 0,5 мм. В каждом опыте бралась новая капля ртути. Азот пропусклся через раствор в течение одного часа. Электролиз анализируемых растворов продолжался 8 минут, при постоянном потенциале (для цинка — 1,4 в и для кадмия — 1,0 в) чувствительность гальванометра 1:1 мка/мм шкалы. Изменение тока при снижении напряжения регистрировалось на фотобумаге. Компенсация остаточного тока для цинка равнялась 5, для кадмия — 7 делениям шкалы компенсатора. Концентрация изменялась от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ М.

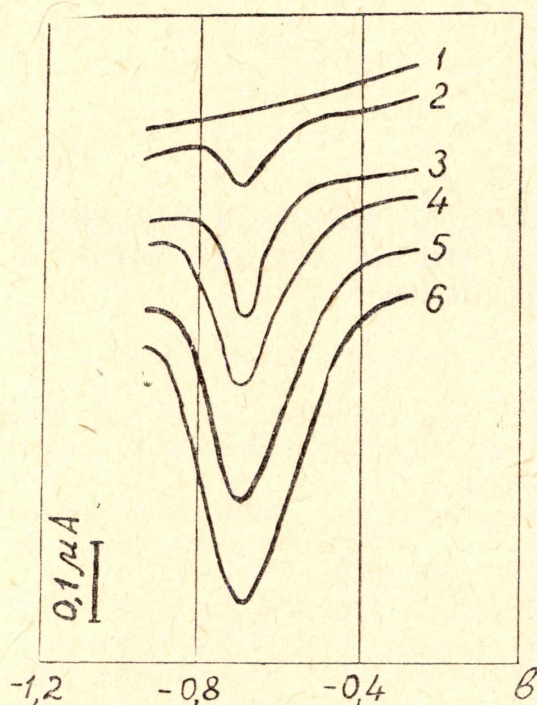


Рис. 1. Полярограммы анодного растворения амальгамы цинка из спиртового раствора 0,09 М NH_4Cl (фон); продолжительность электролиза 8 мин; чувствительность гальванометра 1:1 мка/мм. Кривая: 1 — фон; 2 — $1 \cdot 10^{-6}$; 3 — $2 \cdot 10^{-6}$; 4 — $3 \cdot 10^{-6}$; 5 — $4 \cdot 10^{-6}$; 6 — $5 \cdot 10^{-6}$ Zn Cl_2 .

14% по сравнению с водными растворами.

В табл. 1 приведен потенциал (в вольтах) вершины зубца в спиртовом и водном растворах в 0,09 М NH_4Cl для цинка и кадмия.

По полученным полярограммам построены градуировочные графики, приведенные на рис. 2 для цинка и на рис. 3 для кадмия, которые показывают, что в изученном интервале концентраций глубина зубца кадмия и цинка в спиртовом растворе пропорциональна их концентрации.

Чтобы выяснить возможность анализа методом амальгамной полярографии цинка и кадмия при совместном их присут-

ствии. Полярограммы анодного растворения амальгамы цинка из спиртового раствора 0,09 М NH_4Cl приведены на рис. 1. Аналогичные полярограммы получены для кадмия в том же растворе, причем при прочих одинаковых условиях глубина зубцов в спиртовых растворах для кадмия ниже на 25% и для цинка на

14% по сравнению с водными растворами.

Таблица 1

Потенциал (в вольтах) вершины зубца в спиртовом и водном растворах в 0,09 М NH_4Cl для Zn и Cd

	В спирте	В воде
Цинк	-0,85	-0,96
Кадмий	-0,69	-0,69

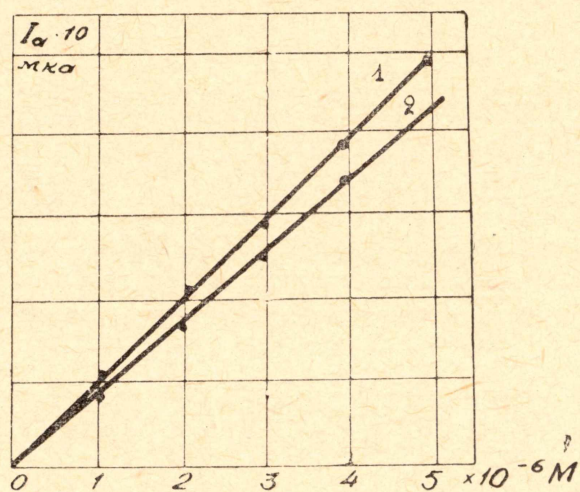


Рис. 2. Градуировочный график для цинка в водном (1 прямая) и спиртовом растворах (2 прямая) в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ M ZnCl_2 .

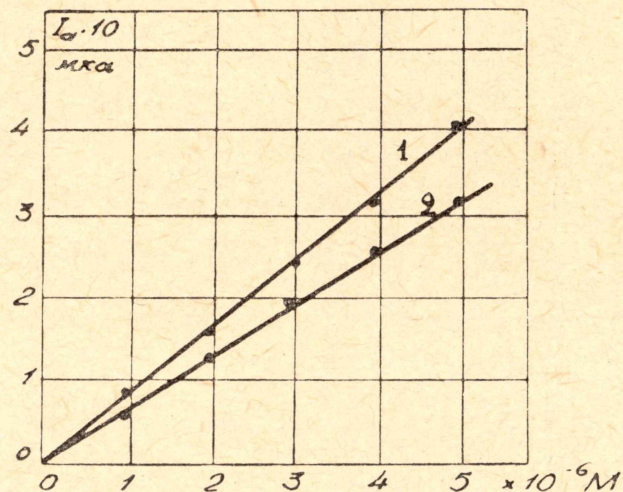


Рис. 3. Градуировочный график для кадмия в водном (1 прямая) и в спиртовом растворах (2 прямая) в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ M CdCl_2 .

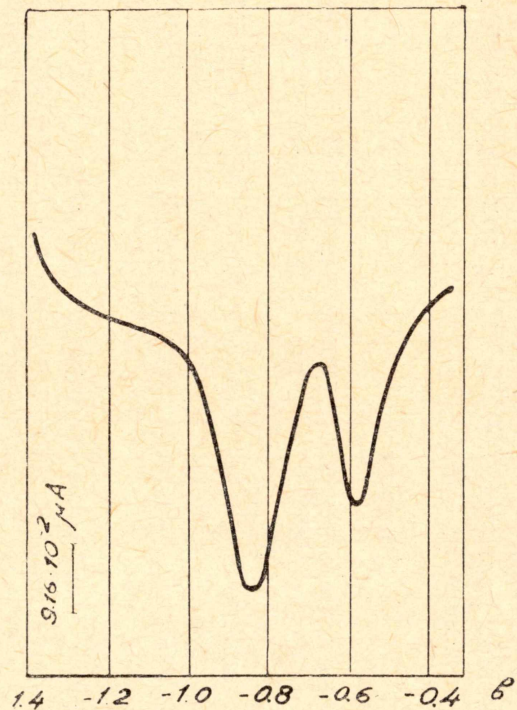


Рис. 4. Полярограмма анодного растворения амальгамы цинка (левый зубец) и кадмия (правый зубец) из спиртового раствора; фон $0,09 \text{ M NH}_4\text{Cl}$; продолжительность электролиза 20 мин; чувствительность гальванометра $1:1 \text{ мкА/мм}$ шкалы. Концентрация цинка и кадмия одинакова и равна $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

ствии в спиртовом растворе, снята полярограмма анодного растворения этих металлов в спиртовом растворе 0,09 М NH_4Cl (рис. 4). Из рис. 4 следует, что зубец кадмия меньше зубца цинка.

Выводы

1. Получены анодные зубцы кадмия и цинка в растворе этилового спирта (96,8 вес %) на фоне 0,09 NH_4Cl при концентрации кадмия и цинка в интервале от $1 \cdot 10^{-6}$ М до $5 \cdot 10^{-6}$ М.

2. В изученном интервале концентраций глубина зубцов кадмия и цинка в спиртовом растворе пропорциональна их концентрации.

3. При прочих одинаковых условиях глубина зубцов в спиртовых растворах для кадмия ниже на 25%, а для цинка на 14% по сравнению с водными растворами.

4. Потенциал вершины зубца в спиртовом растворе для цинка сдвигается в сторону положительных потенциалов на 0,11 вольта, а для кадмия практически не меняется по сравнению с водными растворами на фоне 0,09 М NH_4Cl .

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд. Харьковского университета, 928 (1959).
2. Я. И. Турьян и М. А. Филиман. ЖФХ, 24, 781 (1955).
3. А. М. Занькови и Ф. А. Манусова. Ж. общ. химии, 10, 1171 (1940).
4. Н. А. Zaitinev und C. I. Numan. Polarography in liquid ammonia. J. Am. Chem. Soc., 70, 3002 (1948).
5. G. V. Bachman and M. J. Astle. Amer. Chem. Soc., 64, 1303 (1942).
6. А. П. Торопов и А. М. Якубов. ЖФХ, 30, 1702 (1956).
7. Я. И. Турьян, Э. М. Гринберг. ЖФХ, 27, 2152 (1954).
8. P. Arthur and G. Zions. Anal. Chem., 24, 1422 (1952).