

Katheder für Anorganische Chemie der Math. Phys. Chem. Fakultät UMCS
Direktor: Prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI

Polarographische Bestimmung von Blei und Thallium in flüssigen Ammoniakaten

Polarograficzne oznaczanie ołowiu i talu w ciekłych amoniakatach

**Полярографическое определение свинца и таллия в жидких
аммиакатах**

Flüssiger Ammoniak ist ein gutes Lösungsmittel für verschiedene chemische Verbindungen, von denen die, die dem Elektrolyttypus angehören, dissoziieren. Die ersten Forschungen über die Polarographie im flüssigen Ammoniak verdanken wir Laitinen (1—4) und seinen Mitarbeitern. Diese Forscher haben bewiesen, dass Kationen Tl^+ , Cu^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cr^{+++} und NH_4^+ deutliche polarographische Stufen geben. Infolge des kleinen spezifischen Leitvermögens des flüssigen Ammoniaks wurde in den Arbeiten der erwähnten Autoren als neutrales Elektrolyt Tetrabutylammoniumjodid angewandt. Die Temperatur der Messungen betrug -36° . Laitinens erste Arbeiten haben mich auf den Gedanken gebracht, als Lösungsmittel und zugleich als Grundlösung in der Polarographie die sogenannte Divers'sche Flüssigkeit und ihr ähnliche Verbindungen zu gebrauchen (5). Ich muss betonen, dass mir vor dem Erscheinen unserer gemeinsamen Arbeit mit J. Matysik, die Arbeit von Veechi (6) unbekannt war. Diese Arbeit handelt von der polarographischen Bestimmung von Cd^{++} und Pb^{++} in der Divers'schen Flüssigkeit; sie wurde in einer mir unzugänglichen wissenschaftlichen Zeitschrift gedruckt. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet haben wir wahrscheinlich zur selben Zeit begonnen; in diesem Falle muss ich aber die unbestreitbare Priorität Veechi (6) anerkennen, da seine Arbeit früher erschien.

Die Divers'sche Flüssigkeit zersetzt sich bei ca. 23° bei Ausscheidung von NH_3 . Ausser Ammoniumnitrat gehören zu den Substanzen, die stark ammoskopisch sind und im gasförmigen Ammoniak zerfliessen, NH_4CNS , LiNO_3 , LiCNS , NaCNS . Die Ammoniakate dieser Salze stellen in Zimmertemperatur Flüssigkeiten vor, die verhältnismässig grosse Beweglichkeit haben. Flüssige Ammoniakate besitzen das Vermögen verschiedene chemische Verbindungen zu lösen und zu zersetzen, die oft im flüssigen Ammoniak unlösbar und unzersetzbar sind, wovon wir uns in unserem Institut überzeugen konnten. Gemäss der Lösungsmitteltheorie von Franklin halten wir die Säuren für Substanzen, die mit dem Lösungsmittel ein gemeinsames positives Ion, bzw. die Basen für Substanzen, die mit dem Lösungsmittel ein gemeinsames negatives Ion haben. Die Verbindung, die infolge der Neutralisation der Säure mit einer Base entstanden, ist nach dieser Theorie ein Salz. Franklins Meinung nach, sind Lösungen der Ammoniumsalze im flüssigen Ammoniak als Lösungen von Säuren, dagegen Lösungen der Metallamiden als Lösungen von Basen, aufzufassen. Die flüssigen Ammoniakate kann man nicht nur als Lösungen des Ammoniaks in entsprechenden Salzen, aber auch als die, für gegebene Temperatur gesättigten Lösungen dieser Verbindungen im flüssigen Ammoniak betrachten. Diese Voraussetzung erlaubt uns die schon erwähnten flüssigen Ammoniakate in zwei Klassen einzuteilen. Der ersten Klasse gehören die flüssigen Ammoniakate der Ammonsalze an. Diese weisen die Eigenschaften der Säuren auf. Die zweite Klasse umfasst flüssige Ammoniakate anderer Salze. Es sind Ammoniakate, die einen neutralen Charakter aufweisen. Die dritte Klasse der flüssigen Ammoniakate, nämlich vom basischen Charakter, ist bisher unbekannt. Diese Klasifikation ist nicht künstlich, sie ergibt sich nicht nur aus theoretischen Grundlagen, vielmehr wurde sie mit Experimentaldaten bewiesen.

Flüssige Ammoniakate der Ammonsalze lösen verschiedene Metalle mit Entwicklung äquimolekularer Mengen von Ammoniak und Wasserstoff. Die flüssigen Ammoniakate der Nicht-Ammonsalze dagegen, weisen diese Eigenschaft nicht auf.

Die Ergebnisse, zu denen wir in unserem Institut gekommen sind, zeigen, dass man flüssige Ammoniakate als Lösungsmittel und als Grundlösungen in der Polarographie anwenden kann. (5, 7) Es wurden über zweihundert verschiedene anorganische sowie organische

chemische Verbindungen geprüft. Ein Teil von diesen Untersuchungen ist jetzt im Druck, oder ist schon gedruckt worden.

Die Anwendung von flüssigen Ammoniakaten als Grundlösungen gibt neue analytische Möglichkeiten, denn in diesen Flüssigkeiten lösen sich verschiedene Salze, die im flüssigen Ammoniak oder im Wasser unlöslich sind, z.B. PbSO_4 , PbJ_2 , PbF_2 u.a. Das Arbeiten mit flüssigen Ammoniakaten ist in Zimmertemperatur ohne spezielle Vorrichtungen möglich. Daher kann man diese als Grundlösungen höher stellen als den Ammoniak. Jedoch haben die flüssigen Ammoniakate in polarographischen Arbeiten folgende Nachteile:

1. Ihre Zusammensetzung ist von der Temperatur abhängig.
2. Ihr Anwendungsbereich ist in der Polarographie durch ihre Zersetzungsspannung beschränkt, nämlich bis 0,9—1,35 V angelegter Spannung.
3. Man ist nicht imstande, die Halbwellenpunkte der Substanzen, die die Kathode polarisieren, auf die in der Polarographie angenommene Standardselektrode zu beziehen, denn die flüssigen Ammoniakate rufen die Disproportionierung von Quecksilbersalzen hervor und lösen die Silbersalze. Darum ist die Anwendung von Vergleichselektroden wie Kalomel-, Quecksilbersulfat-, bzw. Silberchlorid-Elektroden ausgeschlossen. Das Gebrauchen der Bleielektrode von Pleskow (8) Pb/PbNO_3 — flüssiger Ammoniak, die von Laitinen in seinen polarographischen Untersuchungen angewandt wurde, ist infolge der niedrigen Siedetemperatur des Ammoniaks unmöglich.

Wollen wir die flüssigen Ammoniakate in der Polarographie gebrauchen, so müssen wir uns mit der Feststellung von Halbwellenpunkten in Bezug auf die Quecksilberruheelektrode, also angelegter Spannung, befriedigen, bis eine spezielle Vergleichselektrode bearbeitet wird.

Wir wissen, dass das Halbstufenpotential der Tl^+ -Ionen in sauren, neutralen und basischen wässrigen Lösungen in Bezug auf die gesättigte Kalomelektrode einen Wert von -0,48 V hat. Dagegen zeigt das Halbstufenpotential der Pb^{2+} -Ionen in Bezug auf die gesättigte Kalomelektrode verschiedene Werte, die von der gebrauchten Grundlösung und ihrem pH abhängig sind (In KNO_3 —0,405 V, In KCl —0,435 V, 0,5 n Tartrat pH = 8 —0,5 V, In NaOH —0,75 V, In KCN —0,72 V.).

Die Aufgabe dieser Arbeit ist die Feststellung, wie sich die Halbwellenpunkte der Pb- und Tl- Ionen in Grundlösungen von flüssigen „sauen“ Ammoniakaten NH_4NO_3 und NH_4CNS wie auch von „neutralen“ Ammoniakaten NaCNS und LiNO_3 verändern.

Experimenteller Teil

Die chemisch reinen Präparate von NH_4NO_3 , LiNO_3 und NH_4CNS wurden durch stundenlanges Trocknen bei 110°C und dann durch mehrtägiges Aufbewahren über der konzentrierten Schwefelsäure entwässert. Die flüssigen Ammoniakate dieser Salze stellte man her durch Sättigung von entwässerten Salzen mit gasförmigem Ammoniak, der mit KOH getrocknet wurde. Das Molarverhältnis der Salze zum Ammoniak in den einzelnen Ammoniakaten bei 18°C kann man mit folgenden Formeln wiedergeben: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{CNS} \cdot 1,9\text{NH}_3$, $\text{LiNO}_3 \cdot 2,9\text{NH}_3$, $\text{NaCNS} \cdot 2,7\text{NH}_3$. Von chemisch reinen PbNO_3 und TlNO_3 -Präparaten der F.O.Ch. Gliwice wurden 0,00375 m wässrige Lösungen hergestellt. In drei Serien wurde a) 1 cm^3 TlNO_3 -Lösung, b) 1 cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, c) $\frac{1}{2}$ 1 cm^3 der beiden Lösungen in die polarographischen Gefässchen eingeführt. Der Inhalt dieser polarographischen Gefässchen wurde bei 110°C getrocknet, und die in dem Gefässchen befindlichen Lösungen in wasserfreie Salze überführt. In so vorbereitete Gefässchen brachte man ca. $2,5\text{ cm}^3$ von entsprechendem flüssigen Ammoniakat. Nach dem Auflösen der Salze bekam man Lösungen, deren Konzentration die Tafel I. angibt. Die Messungen wurden mit Hilfe des Polarographes PO3 g der dänischen Firma Radiometer und einer normalen Kapilare durchgeführt. Die Tropfenzeit betrug 2,5 Sek., die Galvanometerempfindlichkeit 1 : 300, bzw. 1 : 150. Alle Messungen wurden bei 18° vorgenommen. Die Polarogramme der reinen flüssigen Ammoniakate sind klar, ohne Stromstörungen, die Zunahme von Kapazitätsströmungen war verhältnismässig klein. Die Polarogrammkurve des $\text{NaCNS} \cdot n\text{NH}_3$ weicht von den übrigen drei ein wenig ab. Dies wird sicherlich durch die Verunreinigungen des NaCNS (Fe?) verursacht, die aber auf die Messungen in dieser Arbeit wohl keinen Einfluss hatten. Die Zersetzungsspannungen der Grundlösungen, die mit der Tangentialmethode

bestimmt wurden, haben folgende Werte: NH_4CNS . $n\text{NH}_3$ —1,35 V, NH_4NO_3 . $n\text{NH}_3$ —1,14 V, LiNO_3 . $n\text{NH}_3$ —1,2 V und NaCNS —1,15 V. (Abb. 1, a, b, c, d)

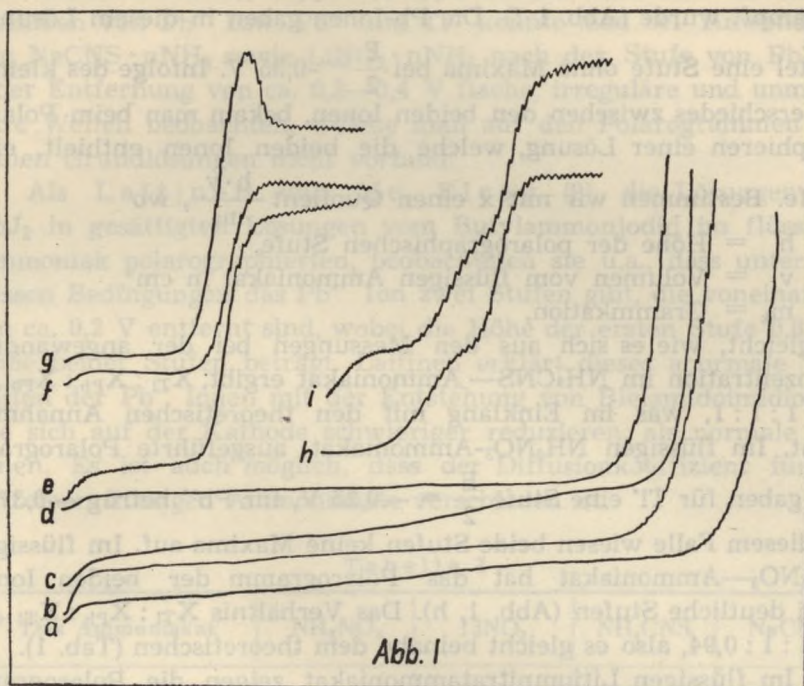


Abb. 1

- a. das Polarogramm des NH_4CNS —Amoniakats
 b. „ „ „ LiNO_3 — „
 c. „ „ „ NaCNS — „
 d. „ „ „ NH_4NO_3 — „
 e. „ „ der Lösung von TlNO_3 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in NaCNS . $n\text{NH}_3$
 f. „ „ „ „ TlNO_3 in NH_4CNS . $n\text{NH}_3$ ohne Gelatinezusatz
 g. „ „ „ „ TlNO_3 in NH_4CNS . $n\text{NH}_3$ mit Gelatinezusatz
 h. „ „ „ „ TlNO_3 und PbNO_3 in NH_4NO_3 . $n\text{NH}_3$
 i. „ „ „ „ TlNO_3 und PbNO_3 in LiNO_3 . $n\text{NH}_3$

Die Polarogramme des Thalliumnitrats gaben im flüssigen NH_4CNS -Ammoniakat eine Stufe, bei der $\frac{E}{2} = -0,33 \text{ V}$. Die Stufe zeigte ein Maximum (Abb. 1 g), das mit Zusatz von fester Gelatine gedämpft wurde (Abb. 1 f). Die Pb-Ionen gaben in diesem Lösungsmittel eine Stufe ohne Maxima bei $\frac{E}{2} = -0,35 \text{ V}$. Infolge des kleinen Unterschiedes zwischen den beiden Ionen, bekam man beim Polargraphieren einer Lösung, welche die beiden Ionen enthielt, eine Stufe. Bestimmen wir mit x einen Quotient $\frac{h \cdot v}{m_k}$, wo

h = Höhe der polarographischen Stufe,

v = Volumen vom flüssigen Ammoniakat in cm^3 ,

m_k = Grammkation,

so gleicht, wie es sich aus den Messungen bei der angewandten Konzentration im NH_4CNS -Ammoniakat ergibt, $X_{\text{Tl}} : X_{\text{Pb}} : X_{\text{Pb} + \text{Tl}} = 1 : 1 : 1$, was im Einklang mit den theoretischen Annahmen steht. Im flüssigen NH_4NO_3 -Ammoniakat ausgeführte Polarogramme gaben für Tl^+ eine Stufe $\frac{E}{2} = -0,25 \text{ V}$, für Pb^{++} betrug $-0,37 \text{ V}$. In diesem Falle wiesen beide Stufen keine Maxima auf. Im flüssigen NH_4NO_3 -Ammoniakat hat das Polarogramm der beiden Ionen zwei deutliche Stufen (Abb. 1, h). Das Verhältnis $X_{\text{Tl}} : X_{\text{Pb}} : X_{\text{Tl} + \text{Pb}} = 1 : 1 : 0,94$, also es gleicht beinahe dem theoretischen (Tab. 1).

Im flüssigen Litiumnitratammoniakat zeigen die Polarogramme für Tl^+ und Pb^{++} zwei deutliche Stufen ohne Maxima, für $\text{Tl}^+ \frac{E}{2} = -0,25 \text{ V}$, für $\text{Pb}^{++} \frac{E}{2} = -0,37 \text{ V}$. Das Polarogramm der beiden Ionen gibt zwei einzelne Stufen (Abb. 1. i). Man könnte annehmen das Pb-Ion, das eine deutliche Welle ohne Maxima gibt, könnte als Pilotion, d.h. es liesse die Konzentration der Thalliumionen kontrollieren, angewandt werden. In Wirklichkeit ist es aber anders, denn das Verhältnis $X_{\text{Tl}} : X_{\text{Pb}} : X_{\text{Tl} + \text{Pb}}$ im $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ betrug $1 : 0,66 : 0,77$. Die Messungen waren reproduzierbar und das Verhältnis zwischen den X -Werten war immer dasselbe. Also die Ergebnisse zeigten scheinbar kleinere Konzentrationen von Pb^{++} als in Wirklichkeit gebraucht wurden, obschon sich das verwendete $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vollkommen löste. Die Polarogramme der Tl^+ und Pb^{++} -Lösungen zeigten im flüssigen NaCNS -Ammoniakat für Tl^+ eine Stufe, bei der $\frac{E}{2} = -0,31 \text{ V}$ betrug, für $\text{Pb}^{++} \frac{E}{2} = -0,34 \text{ V}$. Die Tl-Welle wies

ein Maximum auf, das durch den Zusatz von Gelatine gedämpft wurde. Die Pb-Stufe war etwas niedriger, als vorgesehen. Das Polarogramm der beiden Ionen gab nur eine Stufe (Abb. 1, e), wobei das Verhältnis von $X_{Tl} : X_{Pb} : X_{Tl + Pb} = 1 : 0,92 : 0,94$. Auf den Polarogrammen von Pb^{++} bzw. Pb^{++} und Tl^+ konnte man bei Anwendung von $NaCNS \cdot nNH_3$ sowie $LiNO_3 \cdot nNH_3$ nach der Stufe von Pb^{++} in einer Entfernung von ca. 0,3—0,4 V flache, irreguläre und unmessbare Wellen beobachten, welche man auf den Polarogrammen der reinen Grundlösungen nicht vorfand.

Als Laitinen und Mc. Elroy (9) die Lösungen von PbJ_2 in gesättigten Lösungen vom Butylammonjodid im flüssigen Ammoniak polarographierten, beobachteten sie u.a., dass unter gewissen Bedingungen das Pb^{++} Ion zwei Stufen gibt, die voneinander um ca. 0,2 V entfernt sind, wobei die Höhe der ersten Stufe 0,8 der Höhe beider Stufen beträgt. Laitinen erklärt dieses anormale Verhalten der Pb^{++} Ionen mit der Entstehung von Bleiamidoimidionen, die sich auf der Kathode schwieriger reduzieren, als normale Pb^{++} Ionen. Es ist auch möglich, dass der Diffusionskoeffizient für die einzelnen flüssigen Ammoniakate verschieden ist.

Tabelle I

Das Ammoniakat	NH_4NO_3	$LiNO_3$	NH_4CNS	$NaCNS$
t_o	18°	18°	18°	18°
$n NH_3 \cdot$	1,5	2,9	1,9	2,7
$\frac{E_{Tl^+}}{2}$	—0,25	—0,24	—0,33	—0,32
$\frac{E_{Pb^{++}}}{2}$	—0,37	—0,37	—0,35	—0,34
$m_k \begin{cases} Tl^+ \\ Pb^{++} \\ Tl^+ + Pb^{++} \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00375 \\ 0,00375 \\ 0,00750 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00375 \\ 0,00375 \\ 0,00750 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00375 \\ 0,00375 \\ 0,00750 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00375 \\ 0,00375 \\ 0,00750 \end{cases}$
$h_v \begin{cases} Tl^+ \\ Pb^{++} \\ Tl^+ \end{cases}$	$\begin{cases} 70 \\ 141 \\ 205 \end{cases}$	$\begin{cases} 45 \\ 59,4 \\ 105 \end{cases}$	$\begin{cases} 66 \\ 132 \\ 196 \end{cases}$	$\begin{cases} 75 \\ 137 \\ 289 \end{cases}$
$X_{Tl} : X_{Pb} : X_{Tl+Pb}$	1:1:0,94	1:0,66:0,77	1:1:1	1:0,92:0,94

Vergleicht man die $E/2$ Werte von Pb^{++} und Tl^+ (Tafel I.) in verschiedenen Ammoniakaten, so kann man sich ein übereiltes Urteil bilden, dass in ihren Lösungen, sowohl in „sauren“ wie auch

in „neutralen“ das Pb^{++} Ion das unveränderliche Halbstufenpotential behält ($-0,37$ V, $-0,35$ V, $-0,37$ V, $-0,34$ V), was bei Tl^+ nicht der Fall ist ($-0,25$ V, $-0,33$ V, $-0,24$ V, $-0,32$ V). Ein solches Urteil ist nur dann möglich, wenn man die Tatsache ausser acht lässt, dass das Potential der Quecksilberanode von der Konzentration und der Qualität des Anions, der mit den Hg-Ionen unlösliche bzw. beständige Komplexverbindungen bildet, abhängt. Zu solchen Ionen gehört u.a. das CNS -Ion, welches mit den Hg-Ionen in wässrigen und sicherlich auch in den besprochenen Lösungen eine ganze Reihe von Komplexionen bildet und dadurch eine Veränderung im Potential der Anode bewirkt. Von einem Vergleichen der $E/2$ Werte desselben Kations kann erst nach Herstellung einer nicht polarisierenden Vergleichselektrode, welche die Messung des Hg-Potentials der Ruheelektrode ermöglichte, gesprochen werden. Die Forschungen darüber sind im Gang.

LITERATUR

1. Laitinen H. A., Nyman C. J. — J. Am. Chem. Soc. 70, 3002 (1948).
2. Laitinen H. A., Nyman C. J. — J. Am. Chem. Soc. 70, 2241 (1948).
3. Nyman C. J. — J. Am. Chem. Soc. 71, 3914 (1949).
4. Laitinen H. A., Schoemaker C. E. — J. Am. Chem. Soc. 72, 663 (1950).
5. Hubicki W., Matysik J. — Annales U.M.C.S. Sec. A.A. 1 (1954).
6. Veechi E. — Atti accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e nat. 14, 290, 1953. Diese Arbeit ist mir nur von Ch. Abstr. 47, 7915 f. (1953) bekannt.
7. Hubicki W., Zychiewicz Z. — Annales U.M.C.S. Sec. A.A. IX, 71 (1954).
8. Pleskow W. A., Monosson A. M. — Acta Physicachemica U.R.S.S.
9. Mc. Elroy A. D., Laitinen H. A. — J. Phys. Chem. 57, 564 (1953). 1, 871 (1935).

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA
VOL. X. 1955 SECTIO AA 1955

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Pracownia prof. dr. Włodzisława Rutkiewicza

STRESZCZENIE

W pracy tej autor użył jako rozpuszczalników a zarazem roz-
tworów podstawowych do pomiarów polarograficznych ciekłych
amoniaków LiNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4CNS i NaCNS . W tych ciekłych
amoniakatach przebadano fale polarograficzne Tl^+ i Pb^{2+} dla
0,00375 m roztworów TlNO_3 i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Okazało się, że zarówno
jon Tl^+ jak i Pb^{2+} daje dobrze wykształcone fale polarograficzne.
W wypadku roztworów Tl^+ w ciekłym amoniaku NaSCN i NH_4CNS
zaobserwowano maksima tłumione przez dodatek żelatyny, fale Pb^{2+}
dla stosowanego stężenia maksimów nie wykazywały.

Polarogramy roztworów $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w $\text{NaCNS} \cdot n\text{NH}_3$ a szcze-
gólnie w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ wykazywały pozornie mniejsze stężenie
jonów Pb^{2+} , co można tłumaczyć albo kompleksowaniem się jonów
 Pb^{2+} w tych rozpuszczalnikach, albo różnym współczynnikiem
dyfuzji dla poszczególnych ciekłych amoniaków.

РЕЗЮМЕ

В этой работе автор использовал для полярографических измерений в качестве так растворителей, как и основных растворов, жидкие аммиакаты LiNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4CNS и NaCNS , в которых были исследованы полярографические волны $\text{Pb}^{\bullet\bullet}$ и $\text{Pb}^{\bullet}$ 0,00375 м растворов PbNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Ион $\text{Pb}^{\bullet}$, так как и ион $\text{Pb}^{\bullet\bullet}$ дает хорошо образованные полярографические волны. В случае растворов $\text{Pb}^{\bullet}$ в жидком аммиакате NaCNS и NH_4CNS замечены максимумы, подавляемые добавкой желатина, волны $\text{Pb}^{\bullet\bullet}$ для применяемой концентрации были без максимумов.

Полярограммы растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в $\text{NaCNS} \cdot x\text{NH}_3$, а особенно в $\text{LiNO}_3 \cdot x\text{NH}_3$, показывали кажущуюся меньшую концентрацию ионов $\text{Pb}^{\bullet\bullet}$, это можно объяснить либо комплексированием ионов $\text{Pb}^{\bullet\bullet}$ в этих растворителях, либо различным коэффициентом диффузии отдельных жидких аммиакатов.