

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. IX, 1.

SECTIO AA

1954

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U.M.C.S. w Lublinie
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI — Jerzy MATYSIK

**Polarograficzne oznaczanie ołowiu w ciekłym
amoniakacie azotanu amonu**

**Полярографическое определение свинца
в жидком аммиакате нитрата аммония**

**Polarographische Bestimmung von Blei in flüssigem
 NH_4NO_3 — amoniakat**

E. Divers wykazał, że azotan amonu jest silnie amoskopijny, a chłonec gazowy amoniak, rozplywa się. Sól ta więc jest poniekąd w układach para wodna — sól odpowiednikami takich połączeń, jak np. bezwodne CaCl_2 lub $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Dzięki tym własnościom azotan amonu znalazł zastosowanie w przemyśle do usuwania amoniaku z mieszanin gazowych.

Przy nasycaniu suchego azotanu amonu amoniakiem gazowym, pod ciśnieniem 1 atm., poniżej temperatury 23°C , tworzy się ruchliwa ciecz, zwana od odkrywcy cieczą Divers'a, o dużej prężności amoniaku (w 23° $\text{pNH}_3 = 760$ mm Hg). Skład tej cieczy jest zależny od temperatury i od ciśnienia amoniaku. Należy wspomnieć, że ciepło tworzenia się tego płynnego amoniakatu jest dodatnie i że według Divers'a 100 g NH_4NO_3 0°C już z 34 g NH_3 tworzy ciecz, niemniej jednak ta chłonie w tej temperaturze jeszcze 16 g NH_3 .

Jak wiadomo, w ciekłym amoniaku rozpuszcza się lub rozтворяca cały szereg substancji. Z pierwiastków w ciekłym tym związku rozтворяją się między innymi siarka i fosfor, a rozpuszczają się metale alkaliczne. Natomiast ze związków nieorganicznych rozpuszczają się

w ciekłym amoniaku niektóre połączenia międzymetaliczne oraz cały szereg soli, w pierwszym rzędzie azotany, chlorki, bromki i jodki różnych metali.

Sole amonowe w ciekłym amoniaku odgrywają tę samą rolę, co kwasy w układach wodnych, czyli sole te w układzie ciekłego amoniaku są analogami kwasowymi: przeciwnie zaś amidki — solami analogów wodorotlenków.

Ciecz Divers'a możemy z jednej strony traktować jako roztwór amoniaku w azotanie amonu, z drugiej natomiast możemy uważać ją jako roztwór azotanu amonu w ciekłym amoniaku. Roztwór taki w układzie wodnym będzie miał swój odpowiednik w roztworze wodnym kwasu azotowego. W ten sposób właśnie należy tłumaczyć dużą zdolność cieczy Divers'a do rozpuszczania metali. Rozpuszczają się w niej: Pb, Zn, Cd, Mg, Cu itp. Przy rozpuszczaniu metali w cieczy Divers'a zachodzą reakcje chemiczne, związane z wypieraniem wodoru (amonu) i równoczesną redukcją jonów NO_3^- , a tym samym przejściem danego metalu w stan jonowy. Reakcje te są zatem analogiczne do reakcji rozpuszczania metali w kwasie azotowym. Poza metalami w cieczy Divers'a rozpuszcza się wiele soli nieorganicznych. Ilościowych danych jednak brak. Divers poprzestał na jakościowym stwierdzeniu, czy dana sól się rozpuszcza, czy też nie.

Podjmując systematyczne badania nad rozpuszczalnością substancji w ciekłych amoniakatach, podjęliśmy również próby zastosowania ciekłych amoniaków jako roztworów podstawowych w polarografii. Ciecz Divers'a jest nie tylko dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji, ale również przewodzi dobrze prąd elektryczny, odpowiada zatem wymogom stawianym roztworom podstawowym używanym w polarografii.

Opierając się na fakcie, że zarówno ołów, jak i wiele soli ołowiu rozpuszcza, lub rozpuszcza się w cieczy Divers'a, postanowiliśmy zbadać, czy na drodze polarograficznej da się oznaczyć stężenie jonów Pb^{2+} w cieczy Divers'a.

Odczynniki i aparatura

Płynny amoniak azotanu amonu sporządzano z NH_4NO_3 cz. d. a. FOCh w Gliwicach i amoniaku technicznego skroplonego w butlach. Azotan amonu suszono przez wielogodzinne wygrzewanie w suszarce do 120°C i następnie kilkudniowe trzymanie w eksykatorze

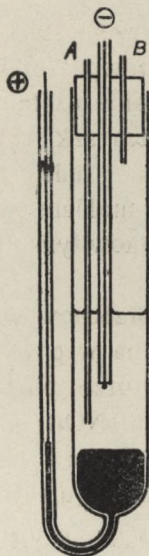
próżniowym nad stężonym kwasem siarkowym. Amoniak użyty do tego celu osuszało się przez przepuszczenie go przez płuczki, napełnione perełkami KOH. Nasycanie azotanu amonu gazowym amoniakiem przeprowadzono w kolbach szklanych ze szkła jenajskiego, zanurzonych do naczynia z wodą i lodem. Chcąc uzyskać maksymalne wysycenie azotanu amonu amoniakiem, wprowadzano ten gaz w 0°C jeszcze w kilka godzin po całkowitym upłynięciu się wspomnianej soli.

Tak uzyskane roztwory przechowywano w lodzie, w naczyniach szczelnie zamkniętych. Uzyskana w powyższy sposób ciecz Divers'a gwałtownie wrzała w temperaturze pokojowej. Sole ołowiu: PbJ_2 , $PbCl_2$, $PbSO_4$ sporządzono z $Pb(NO_3)_2$ p. a. Mercka, oczyszczając je przez kilkakrotną krystalizację. Przez odważenie tych soli, sporządzono roztwory w cieczy Divers'a o następujących stężeniach:

$Pb(NO_3)_2$	0,3631 g/l	$PbCl_2$	0,3040 g/l	PbJ_2	0,1814 g/l
	1,467 g/l		0,7577 g/l		0,9840 g/l
	3,373 g/l		1,3840 g/l		2,3690 g/l

Do pomiarów polarograficznych użyto polarografu Heyrowsky'ego V301, akumulatorów ołowianych oraz kapilar oryginalnych dostarczonych wraz z przyrządem. Szybkość wypływu kropeł rtęci wynosiła $\frac{2}{3}$ sek. Kropłowa katoda była zanurzona w roztworze tak, że znajdowała się o 1 cm od powierzchni rtęciowej elektrody spoczynkowej. Naczynka polarograficzne miały kształt podany na rys. 1. W czasie pomiaru naczynko było zanurzone w lodzie. Rurką „a” wprowadzano przed pomiarem przez okres około 10 minut suchy amoniak, który po przejściu przez roztwór, mający być polarografowanym, uchodził przez kapilarę „b”. Miało to na celu usunięcie powietrza z przestrzeni nad roztworem oraz uzupełnienie ewentualnych strat amoniaku spowodowanych przelewaniem roztworu z naczynia, w którym się znajdował, do naczynka pomiarowego. W czasie samego pomiaru polarograficznego amoniaku nie przepuszczano. Do pomiaru brano około 7 ml roztworu.

Zmierzone, a podane poniżej wartości potencjałów półfalowych odnoszą się do elektrody rtęciowej spoczynkowej. Zastosowanie elektrody chlorko-srebrowej względnie kamelowej okazało się niemożliwym bowiem $AgCl$ rozpuszcza się silnie w cieczy Divers'a, natomiast Hg_2Cl_2 rozkłada się. Zastosowanie jakichkolwiek kluczy elektrolitycz-



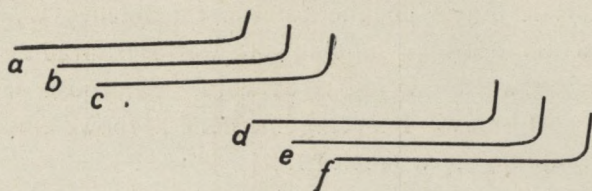
Rys. 1

rych z nasyconymi roztworami KCl, lub KNO_3 mija się z celem ze względu na nadzwyczaj szybką wzajemną dyfuzję w układzie woda-amoniak.

Pomiary

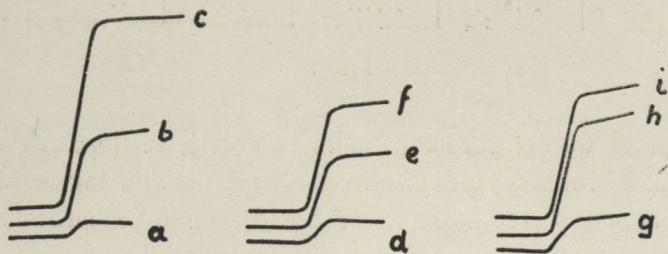
Ciecz Divers'a jako podstawowy roztwór daje przy napięciu ok. 1,2 V zarówno w 0°C , jak i w 16°C gwałtowny wzrost wartości prądu, co jest zapewne związane z katodową redukcją jonów azotanowych (wykr. 1 a, b). Na polarogram roztworu podstawowego nie wpływają w sposób widoczny ani częściowe odparowanie z niego amoniaku (wykr. 1 c), ani przechowywanie 10—15 min. w naczyniu otwartym (wykr. 1 d). Należy zaznaczyć, że ciecz Divers'a trzymana w naczyniach otwartych w temperaturach niższych od jej temperatury rozkładu pokrywa się cienką warstwą azotanu amonu, utrudniającą tak dalece parowanie amoniaku, że roztwór taki wykazuje bardzo słabo charakterystyczny zapach tego związku.

Czy mimo suszenia azotanu amonu w 120°C oraz suszenia amoniaku za pomocą KOH otrzymana ciecz Divers'a była całkowicie bezwodna, nie zdołaliśmy stwierdzić. Mieszaniny układu NH_4NO_3 — NH_3 są zapewne silnie higroskopijne. Niemniej jednak dodatek kilku kropel wody nie wpływa na kształt polarogramu cieczy podstawowej (wykr. 1 e, f) a bardzo nieznacznie na polarogram soli ołowiu.



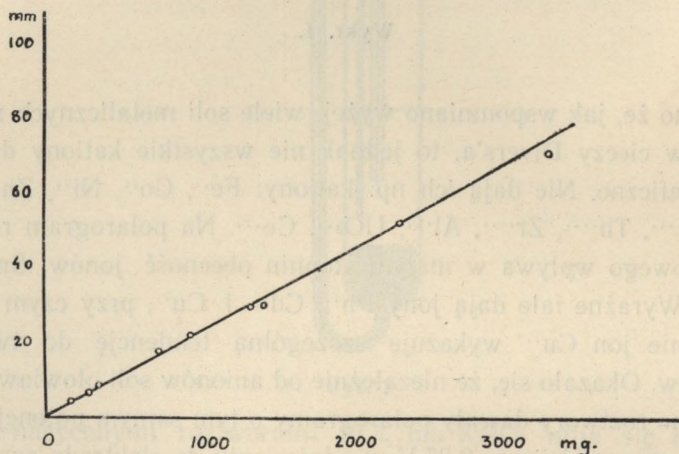
Wykr. 1.

Mimo że, jak wspomniano wyżej, wiele soli metalicznych rozpuszcza się w cieczy Divers'a, to jednak nie wszystkie kationy dają fale polarograficzne. Nie dają ich np. kationy: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , UO_2^{2+} , Ce^{4+} . Na polarogram roztworu podstawowego wpływa w małym stopniu obecność jonów Sn^{2+} , Ag^+ i Fe^{3+} . Wyraźne fale dają jony Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} , przy czym jednak szczególnie jon Cu^{2+} wykazuje szczególną tendencję do tworzenia maksimów. Okazało się, że niezależnie od anionów soli ołowiowych, poszczególne roztwory dawały polarogramy o tym samym potencjale półfalowym, mianowicie: $-0,35$ V w odniesieniu do elektrody spoczynkowej rtęciowej jako porównawczej. Potencjał półfalowy Pb^{2+} mierzony wobec elektrody spoczynkowej rtęciowej w podstawowym wodnym roztworze 1 n HNO_3 wynosi $-0,75$ V, w $1\text{ n NH}_4\text{NO}_3$ $-0,55$ V i w nasyconym roztworze NH_4NO_3 również $-0,55$ V. W dość dużych granicach stężenie jonu ołowiowego niezależnie od anionu jest proporcjonalne do wartości prądu dyfuzyjnego, co wykazuje zestawienie poszczególnych polarogramów na wykresie 2. Pomiary zostały dokonane przy czułości galwanometru $1/500$, względnie $1/1000$. Wyniki były powtarzalne.



Wykres 2.

Na wykresie 3 jest podana zależność pomiędzy wysokością fali, wyrażoną w mm, proporcjonalną do wartości prądu dyfuzyjnego, a stężeniem jonów Pb^{++} w mg/l roztworu. Zależność ta, jak widać z wykresu 3, jest liniowa. Poszczególne dane liczbowe odnoszące się do wykresu 3 znajdują się w tabelce 1.



Wykres 3.

Pomiar	Roztwór	stęż. Pb^{++} g/l	czułość	h w mm przy czułości 1/500
c	PbJ_2	0,1814	1/500	4
f	$PbCl_2$	0,3040	1/500	6
i	$Pb(NO_3)_2$	0,3631	1/1000	8,5
e	$PbCl_2$	0,7577	1/500	17,5
b	PbJ_2	0,9840	1/500	22
d	$PbCl_2$	1,3840	1/500	29
h	$Pb(NO_3)_2$	1,4670	1/1000	29,5
g	PbJ_2	2,3690	1/500	51,5
a	$Pb(NO_3)_2$	3,3730	1/1000	69

Tab. 1

Powyższe wyniki pozwalają nam twierdzić, że ilościowe oznaczenie ołowiu w trudno rozpuszczalnych solach ołowiu, takich jak: PbJ_2 , $PbCl_2$, $PbSO_4$, $PbCrO_4$, może być z powodzeniem przeprowadzone na drodze polarograficznej, jeżeli jako rozpuszczalnika, a zarazem jako roztworu podstawowego użyje się cieczy Divers'a. Może mieć to szcze-

gólnie znaczenie przy ilościowym oznaczaniu wspomnianych soli w mieszaninach z innymi solami trudno rozpuszczalnymi zarówno w wodzie, jak i w cieczy Divers'a.

РЕЗЮМЕ

В этой работе доказано что при полярографическом определении свинца с успехом применять можно в качестве так основного электролита как и растворителя жидкий аммиакат нитрата аммония (жидкость Диверса). В этом растворе сравнительно хорошо растворяются $PbSO_4$, PbJ_2 , $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCrO_4$. При температуре $0^\circ C$ волны свинца отчетливы, а высота их пропорциональна концентрации Pb^{++} . Потенциал полувольны ионов Pb^{++} в отношении к ртутному электроду равняется $-0,35 V$.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass flüssiges NH_4NO_3 — amoniak. s. g. Diverssche Flüssigkeit mit guten Resultaten als Lösung und Grundlösung in polarographischen Bleibestimmungen angewandt werden kann. Diverssche Flüssigkeit löst $PbSO_4$, $PbCl_2$, PbJ_2 , $Pb(NO_3)_2$, $PbCrO_4$, verhältnismässig gut. Die polarographische Stufen von Blei in dieser Flüssigkeit in $0^\circ C$ sind deutlich und ihre Höhe ist der Bleiionen-konzentration proportional. Das Halbstufenpotential gemäss Hg — Ruheelektrode beträgt in $0^\circ C$ — $0,35 V$.

