

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Stanisław JUSIAK

**Polarograficzne oznaczanie antymonu w roztworze ciekłego amoniaku
jodku amonu *)**

Полярографическое определение сурьмы в жидком $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{nNH}_3$

Polarographische Bestimmung des Antimons im flüssigen $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{nNH}_3$

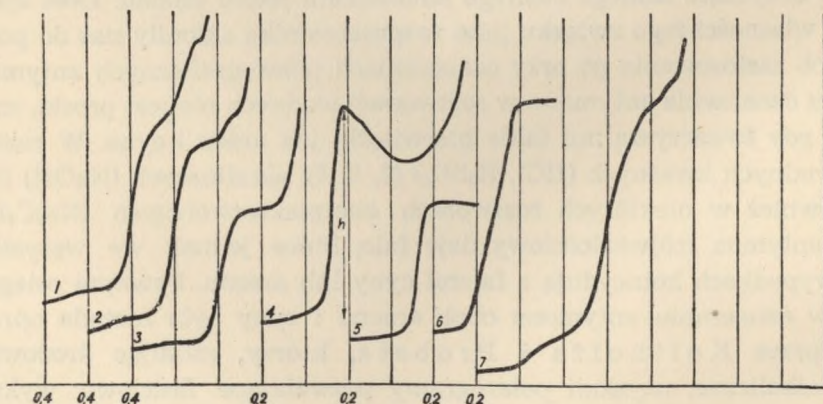
W pracy poprzedniej wykazaliśmy, iż ciekły amoniak jodku amonu z powodzeniem można stosować jako rozpuszczalnik i ciecz podstawową do oznaczeń polarograficznych (1); w pracy tej podaliśmy niektóre dane fizyczne dotyczące samego ciekłego amoniaku jodku amonu. Dość specyficzne własności tego związku jako rozpuszczalnika skłoniły nas do podjęcia prób zastosowania go przy oznaczeniach polarograficznych antymonu. Sprawa oznaczenia antymonu w roztworach wodnych nie jest prosta, szczególnie gdy towarzyszą mu takie pierwiastki jak arsen i cyna. W roztworach wodnych kwaśnych (HCl , H_2SO_4) (2, 3, 4), alkalicznych (NaOH) (3, 4) jak również w niektórych roztworach kompleksotwórczych ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) (4, 5) antymon trójwartościowy daje fale, które jednak we wszystkich tych wypadkach koincydują z falami cyny lub arsenu. Pewnym osiągnięciem w oznaczaniu antymonu obok arsenu i cyny była metoda opracowana przez Kolthoffa i Probstę, którzy, stosując środowisko silnie alkaliczne, uzyskali polarogramy pozwalające ilościowo wykazać arsen i antymon obok siebie. Niemniej jednak fale arsenu i antymonu w tych warunkach występują blisko siebie, co wpływa ujemnie na ich interpretację (6).

*) Praca ta była referowana na VI Jubileuszowym Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego we wrześniu 1959 r.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

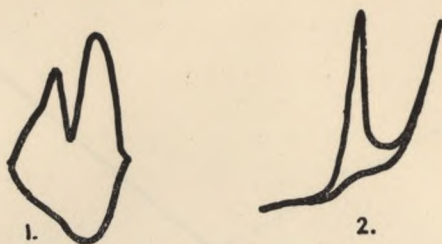
Przygotowano ciekły amoniakat jodku amonu przez nasycenie gazowym (osuszonym sodem metalicznym) amoniakiem wysuszonego jodku amonu produkcji własnej. Nasycanie prowadzono w temp. $+10^{\circ}\text{C}$. Powstała ciecz swymi własnościami odpowiada roztworowi stosowanemu w poprzedniej pracy. Wszystkie pomiary wykonano na polarografii Heyrovskiego LP55 stosując kroplową elektrodę rtęciową oraz anodę wewnętrzną rtęciową.

W badaniach wstępnych stwierdzono, że rozpuszczalne związki antymonu pięciowartościowego jak SbCl_5 , Sb_2O_5 reagują z amoniakiem jodku amonu a wydzielony jod daje bardzo wysoką fałę anodowo-katodową co uniemożliwia wszelki pomiar. Natomiast $\text{KSb}(\text{OH})_6$ rozpuszcza się bez wydzielania jodu, jednak roztwory jego nie dają fal polarograficznych. Prawdopodobnie redukcja tego związku następuje przy wyższych potencjałach niż potencjał rozkładu samego ciekłego amoniakatu stosowanego jako roztwór podstawowy. Natomiast sole antymonu trójwartościowego jak SbBr_3 , SbJ_3 , $\text{Sb}_2(\text{COO})_6$, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, spreparowane według przepisów podanych w literaturze, ulegają redukcji na kroplowej elektrodzie rtęciowej w roztworze ciekłego amoniakatu jodku amonu. Roztwory pierwszych czterech soli dawały wyraźne fale redukcji antymonu przy $\pi^{1/2} = -0,53 \text{ V}$. Analogiczne $\pi^{1/2}$ dla wszystkich tych czterech soli wskazują jednoznacznie na to, że mamy tu do czynienia z redukcją jonu SbJ_6''' lub SbJ_4' . Dodać można tutaj, że bromek anty-



Rys. 1. Typowe krzywe polarograficzne dla roztworów soli antymonu w ciekłym $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{nNH}_3$.

1, 2, 3 — roztwory $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ o stężeniach: 1 — $6 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$, 2 — $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$, 3 — $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$; czułość galw. = 1/100; 4. Roztwór SbJ_3 o stęż. $3 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$, $S = 1/50$; 5. Roztwór $\text{Sb}_2(\text{COO})_6$; 6. Roztwór $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, 7. Roztwór winianowych kompleksów arsenu antymonu i cyny.



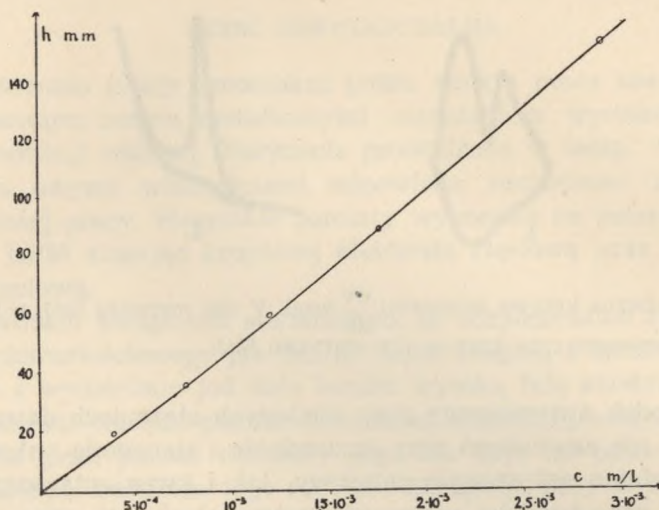
- 1 — Oscylograficzna krzywa zależności $\frac{dV}{dt}$ wzgl. V dla roztworu SbJ_3 w $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{nNH}_3$,
 2 — Woltamperometryczna krzywa dla roztworu SbJ_3 .

monawy i jodek antymonawy przy większych stężeniach dawały maksimum, których nie zauważono przy szczawianie i siarczanie antymonawym. Natomiast winian antymonylo-potasowy, jak i kwas antymonylowinowy dawały fale przy bardziej ujemnych potencjałach i to przy stężeniach $3 \cdot 10^{-3}$ jedną falę o $\pi^{1/2} = -0,8 \text{ V}$, powyżej tych stężeń dwie fale o $\pi^{1/2} = -0,8 \text{ V}$ i $-1,05 \text{ V}$. Jest sprawą charakterystyczną, że wysokość pojedynczych fal była zależna od stężenia, przy czym wysokość pierwszej fali była zależna od wysokości zbiornika z rtęcią, drugiej natomiast nie. We wszystkich wypadkach użytych soli antymon trójwartościowy w roztworze ciekłego amoniaku jodku amonu redukuje się, jak wykazały pomiary oscylopolarograficzne, nieodwracalnie. Na rys. 2 pokazano

Tabela 1

Stęż. (SbJ_3) w m/l	Czułość galwanometru σ	Wysokość fali w mm przy $\sigma=1/20$
$3,5 \cdot 10^{-4}$	1/20	20
$7,5 \cdot 10^{-4}$	1/20	35
$1,2 \cdot 10^{-3}$	1/20	58
$1,8 \cdot 10^{-3}$	1/20	83
$3 \cdot 10^{-3}$	1/50	140

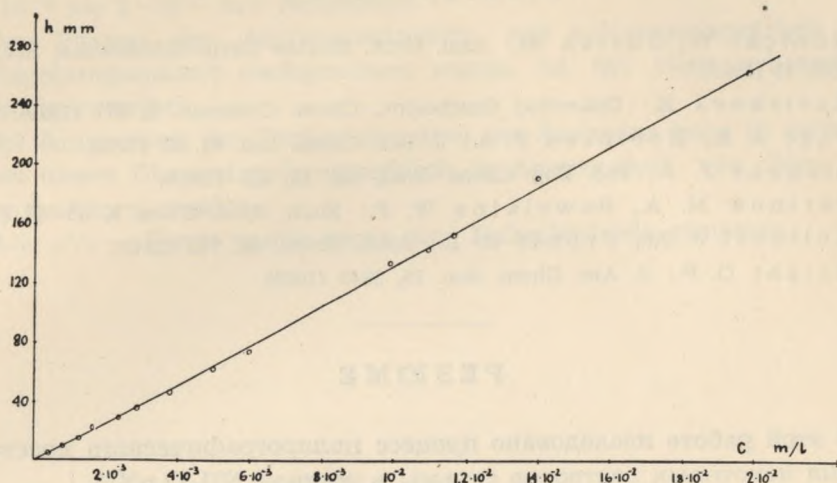
krzywą oscylopolarograficzną $dV/dt = f'(V)$ dla SbJ_3 ; widać tylko jedno wcięcie w katodowej części krzywej. Pomiary woltamperometryczne metodą wiszącej kropli potwierdziły nieodwracalność procesu. Ze względu na to, iż stwierdzono, że arsen trójwartościowy redukuje się przy potencjałach bardzo bliskich $\pi^{1/2}$ antymonu trójwartościowego (cyna czterowartościowa daje falę przy $\pi^{1/2} = -1,1 \text{ V}$ (zaniechano badań mieszanin roztworów SbJ_3 i AsJ_3 . Przebadano tylko szereg roztworów SbJ_3 o stę-

Wykr. 1. Zależność wysokości fali od stężenia Sb dla roztworów SbJ_3

zeniach od $3,5 \cdot 10^{-4}$ do $2 \cdot 10^{-2}$ m/l. Roztwory sporządzano z przygotowanych przez odważki SbJ_3 i $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ roztworów macierzystych, które przy pomocy mikrobiuret rozcieńczano czystym $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ do pożądanego stężenia. Wszystkie pomiary dokonano w temp. $+10^\circ \pm 2^\circ\text{C}$,

Tabela 2

Stęż. $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ w m/l	Czułość galw. σ	Wys. fali w mm. przy $S = 1/100$	
		fala I	fala II
$3,5 \cdot 10^{-4}$	1/20	4	
$8 \cdot 10^{-4}$	1/20	10	
$1,2 \cdot 10^{-3}$	1/30	15	
$1,6 \cdot 10^{-3}$	1/50	23	
$2,3 \cdot 10^{-3}$	1/50	30	
$2,8 \cdot 10^{-3}$	1/100	36	
$3,8 \cdot 10^{-3}$	1/100	47	8
$5 \cdot 10^{-3}$	1/100	60	22
$6 \cdot 10^{-3}$	1/150	68	32
$10 \cdot 10^{-3}$	1/300	130	60
$1,1 \cdot 10^{-2}$	1/300	138	60
$1,18 \cdot 10^{-2}$	1/300	147	60
$1,4 \cdot 10^{-2}$	1/500	195	70
$2 \cdot 10^{-2}$	1/500	215	



Wykr. 2. Zależność wysokości pierwszej fali od stężenia Sb dla roztworów $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

stosując elektrodę kroplową o $t = 2,5$ sek i $m = 3$ mg/sek. Pomiary dokonane dla SbJ_3 są podane w tab. 1, wyk. 1; dla $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ w tab. 2, wyk. 2. Wskazują one na prostoliniową zależność między stężeniem antymonu a wartością prądu dyfuzyjnego w zakresie określonych stężeń. Należy tutaj podkreślić, iż wysokość fal dla SbJ_3 mierzono tak jak zaznaczono to na rys. 1, podając typowe uzyskane polarogramy. Z kolei przygotowano próbki kompleksów winianowych arsenu, antymonu i cyny, przez rozpuszczenie mieszaniny ich tlenków w kwasie winowym. Sporządzone roztwory tych kompleksów wykazały fale dla arsenu o $\pi^{1/2} = -0,45$ V, normalną falę antymonu, natomiast nie dawały fali kompleksu winianowego cyny. Mimo że na polarogramach wyraźnie było widać rozgraniczenie fal antymonu i arsenu, to jednak, jak stwierdzono, obecność kompleksu winianowego arsenu wpływała na fale kompleksu winianowego antymonu w ten sposób, iż ta druga stawała się trudna do wymierzenia; względnie przy wyższych stężeniach antymonu obie fale były trudno wymierzalne.

Uzyskane rezultaty wskazują, iż antymon z powrotem można oznaczać w roztworach ciekłego amoniaku jodku amonu w obecności cyny zarówno w postaci kompleksów SbJ_n^{-n+3} jak i kompleksów winianowych. Natomiast oznaczenie antymonu wobec arsenu przy stosowaniu kompleksów jodkowych obu tych pierwiastków nie da się w użytym przez nas rozpuszczalniku przeprowadzić, a w wypadku zastosowania kompleksów winianowych uzyskane wyniki są trudne do interpretacji.

PISMIENNICTWO

1. Hubicki W., Jusiak St.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **XII**, 11 (1957).
2. Kacirkova K.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **1**, 477 (1929).
3. Page J. E., Robinson F. A.: J. Soc. Chem. Ind. **61**, 93 (1942).
4. Lingane J. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 585 (1943).
5. Portnow M. A., Powelkina W. P.: Žurn. Anal. Chim. **3**, 85—91 (1948).
6. Kolthoff J. M., Probst R. L.: Anal. Chem. **21**, 753 (1949).
7. Height G. P.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3848 (1953).

РЕЗЮМЕ

В этой работе исследовано процесс полярографического восстановления некоторых растворов сурьмы в жидком $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$.

Наблюдается образование полярографической волны при $\pi_{1/2} = 0,55 \text{ V}$ для растворов SbBr_3 , SbJ_3 , $\text{Sb}_2(\text{COO})_6$, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ тогда как раствор $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ восстанавливается при $\pi_{1/2} = -0,8 \text{ V}$. При повышении концентрации раствора $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ появляется еще одна волна неопределенного характера.

Выказано линейную зависимость между концентрацией раствора SbJ_3 и высотой полярографической волны в пределах от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$, для раствора $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ от $3,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$.

Вольтамперометрические и осциллографические исследования показали необратимость восстановления сурьмы для всех применяемых растворов.

Используя тартратные комплексы антимионилла можно определить сурьму в присутствии мышьяка и олова.

Приведенные величины $\pi_{1/2}$ измерялись относительно ртутного анода.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden polarographische Reduktionsvorgänge von Lösungen der Antimonsalze im flüssigen $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ untersucht. Es stellte sich heraus, dass SbBr_3 , SbJ_3 , $\text{Sb}_2(\text{COO})_6$ und $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ — Salze bei $\pi_{1/2} = -0,53 \text{ V}$ Stufen liefern. $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ gibt dagegen eine Stufe bei $\pi_{1/2} = -0,8 \text{ V}$. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich noch eine zweite Stufe vom unklaren Charakter. Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Lösungskonzentration von der Stufenhöhe im

Bereich für SbJ_3 von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m/l und für $\text{HSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ von $3,5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ m/l festgestellt.

Der Prozess der Antimonreduktion, wie voltamperometrisch und oszillopolarographisch nachgewiesen wurde, ist bei allen gebrauchten Salzen irreversibel.

Bei Anwendung der Tartratkomplexe des Antimons kann in manchen Fällen dieses Element polarographisch in Anwesenheit von Zinn und Arsen bestimmt werden.

Alle $\pi^{1/2}$ — Werte wurde gegen eine Ruheelektrode gemessen.

