

OSCILOPOLAROGRAFICKÉ CHOVÁNÍ PLATINOVÝCH KOVŮ

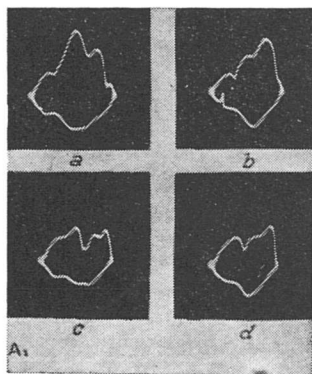
PŘEMYSL BERAN

Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university v Praze

V práci je zkoumáno chování platinových kovů v různých základních elektrolytech a nalezeny podmínky umožňující stanovit Pd, Ir a Rh vedle Pt a Au. Rovněž je možno stanovovat Rh vedle nadbytku Pt, Pd a Au. U Rh byl zjištěn neobvyklý vzhled oscilopolarografické křivky.

V rámci použití fyzikálně chemických metod a zejména metody polarografické v analýze platinových kovů bylo studováno jejich oscilopolarografické chování v různých nosných elektrolytech. V současné době je sledováno chování osmia a ruthenia, jež v dřívějších pracích nebylo uváděno.

Pro určení osmia i v přítomnosti ruthenia se zdá vhodným elektrolytem roztok jodidu nebo bromidu (oscilogram 1), neboť ruthenium poskytuje zářezy na oscilopolarografických křivkách až v koncentraci přibližně 10 krát větší než osmium.

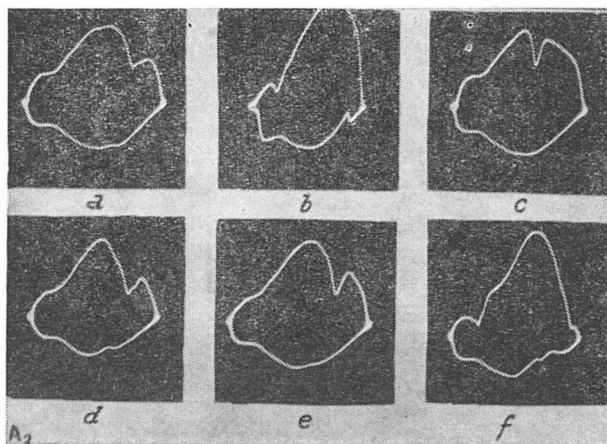


Oscilogram 1. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ ruthenia a osmia v bromidu a jodidu (a) a (c) 2 M-KBr. (a) $4 \cdot 10^{-4}$ M-Ru⁴⁺; (c) $5 \cdot 10^{-5}$ M-Os⁴⁺; (b) a (d) 2 M-KJ; (b) $5 \cdot 10^{-4}$ M-Ru⁴⁺; (d) $4 \cdot 10^{-5}$ M-Os⁴⁺; kapková elektroda, polaroskop.

Pro ostatní platinové kovy byly zjištěny jako nejvýhodnější elektrolyty roztok síranu ethylendiaminu a roztok kyseliny chlorovodíkové [1]. Charakteristické zářezy palladia, iridia, rhodia a platiny v 1 M síranu ethylendiaminu (oscilogram 2, tab. 1) jsou od sebe dostatečně vzdáleny, takže je možno uvedené kovy snadno rozeznat. Depolarisace ruthenia a osmia je zde uvedena pro úplnost; jejich případně rušivý vliv se odstraní po oxydaci destilací kysličníků rutheničelého nebo osmičelého.

Elektrolytu 1 M síranu ethylendiaminu lze též použít ke stanovení palladia, rhodia a iridia jak jednotlivě, tak i současně všech tří vedle sebe metodou komparačních oscilopolarografických titrací [2, 3]. Ekvivalenční bod se určí středem ze spotřeb, kdy byl ještě patrný rozdíl mezi zářezy před ekvivalencí a po ní. Při současném stanovení palladia, rhodia a iridia se titruje nejprve tím depolarisátorem, jehož koncentrace je ve vzorku největší. Titrace se přeruší před dosažením ekvivalence a dále se titruje druhým a třetím prvkem; teprve potom se dokončí postupně jednotlivé titrace. Zvětší-li se objem titro-

vaného roztoku o více než 10 %, je třeba zředit roztok vzorku příslušným množstvím vody. Doprovází-li stanovovaný prvek jiný depolarisátor, je nutno jej přidat v přibližně stejné koncentraci i do titrovaného roztoku, protože se hloubky zářezů vzájemně poněkud ovlivňují. Uvedeným způsobem se podařilo stanovit 0,1—1,2 mg palladia, 0,025—0,13 mg rhodia a 0,03—0,2 mg iridia v 10 ml roztoku s chybami v rozmezí ± 4 až 10 %.



Oscilogram 2. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ platinových kovů v síranu ethylendiaminu 1 M- enH_2SO_4 . (a) $2,5 \cdot 10^{-4}$ M- Ru^{4+} ; (b) $5 \cdot 10^{-4}$ M- Rh^{3+} ; (c) $8 \cdot 10^{-4}$ M- Pd^{2+} ; (d) 10^{-4} M- Os^{4+} ; (e) 10^{-4} M- Ir^{3+} ; (f) $2 \cdot 10^{-3}$ M- Pt^{4+} ; kapková elektroda, polaroskop.

Tabulka 1

Depolarisační potenciály, Q -kvocienty a meze postřehu platinových kovů v 1 M- enH_2SO_4

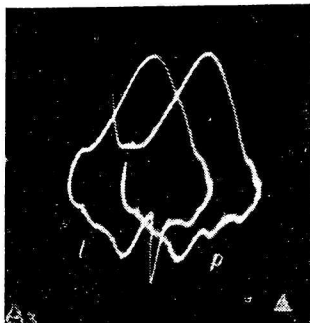
Kov	Druh depolarisace	Q -kvocient	E_{dep} V proti SKE	pD
Ru	<i>K</i>	0,30	−0,45	5,4
	<i>K</i>	0,80	−1,5	5,4
	<i>A</i>	0,65	−1,2	4,6
Rh	<i>K</i>	0,25	−0,3	5,6
	<i>T</i>	0,85	−1,3	6,0
Pd	<i>K</i>	0,65	−1,1	5,5
Os	<i>K</i>	0,3	−0,2	4,7
	<i>K</i>	0,80	−1,5	6,0
	<i>A</i>	0,70	−1,0	4,7
Ir	<i>K</i>	0,3	−0,5	4,8
	<i>K</i>	0,75	−1,5	6,4
Pt	<i>K</i>	0,25	−0,3	4,7
	<i>K</i>	0,9	−1,6	5,2
	<i>T</i>	0,65	−1,2	5,1* 5,6**

K — katodický zářez; *A* — anodický zářez; *T* — trn.

* — pD pro čtyřmocnou platinu.

** — pD pro dvojmocnou platinu.

V prostředí 1 M síranu ethylendiaminu se rovněž vyznačuje rozdílným chováním dvojmocná a čtyřmocná platina. Jak ukazuje oscilogram 3, je trn — výběžek na anodické

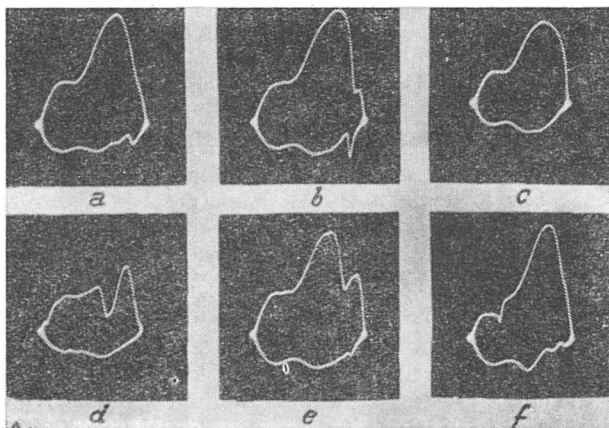


Oscilogram 3. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ dvojmocné a čtyřmocné platiny v síranu ethylendiaminu 1 M-enH₂SO₄.

(l) 10⁻³ M-Pt²⁺; (p) 10⁻³ M-Pt⁴⁺; dvě kapkové elektrody, přepínač a polaroskop.

větvi křivky $dE/dt = f_1(E)$ v případě dvojmocné platiny větší a dobře vyvinutý proti pouhému jeho náznaku v přítomnosti platiny čtyřmocné. Tím lze při zachování rovněž stejné stejnoměrné složky (s jejím zvětšením se zvětšuje i trn) zjistit srovnáním se standardem, je-li při stejné molární koncentraci analysovaného roztoku čtyřmocné platiny přítomna i platina dvojmocná a případně odhadnout její koncentraci.

V 1 M kyselině chlorovodíkové (a též v ostatních silných kyselinách) je pozoruhodné chování platiny, ruthenia, iridia a zejména rhodia, projevující se ostrým trnem na anodické větvi (oscilogram 4, tab. 2). Z analytického hlediska je důležité porovnat chování rhodia, palladia, iridia a platiny.



Oscilogram 4. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ platinových kovů v kyselině chlorovodíkové 1 M-HCl. (a) 8 · 10⁻⁵ M-Ru⁴⁺; (b) 5 · 10⁻⁶ M-Rh³⁺; (c) 10⁻³ M-Pd²⁺; (d) 5 · 10⁻⁵ M-Os⁴⁺; (e) 10⁻⁴ M-Ir⁴⁺; (f) 10⁻³ M-Pt⁴⁺; kapková elektroda, polaroskop.

Tabulka 2

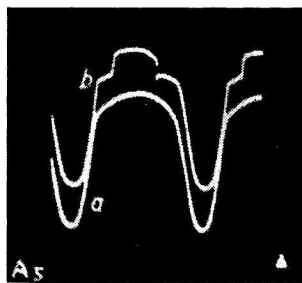
Depolarisační potenciály, Q -kvocienty a meze postřehu platinových kovů v 1 M-HCl

Kov	Druh depolarisace	Q -kvocient	E_{dep} V proti SKE	pD
Ru	<i>K</i>	0,30	-0,5	6,1
	<i>T</i>	0,85	-1,2	6,4
Rh	<i>K</i>	0,25	-0,3	6,0
	<i>K</i>	0,85	-1,2	7,0
	<i>T</i>	0,85	-1,2	7,5
Pd	—	—	—	—
Os*	<i>K</i>	0,1	-0,2	6,0
	<i>K</i>	0,70	-1,0	6,2
Ir	<i>K</i>	0,85	-1,2	5,9
	<i>T</i>	0,85	-1,2	5,9
Pt	<i>K</i>	0,3	-0,3	—
	<i>K</i>	0,85	-1,2	5,3
	<i>T</i>	0,85	-1,2	5,3

K — katodický zářez; *A* — anodický zářez; *T* — trn.

* — vzrůstající kapka se nestačí polarisovat, pravý koncový bod se posunuje k pozitivním hodnotám.

Z tab. 2 vyplývá, že nejcitlivější je důkaz rhodia, kde hodnota $pD = 7,5$ představuje vysokou citlivost srovnatelnou se spektrálním důkazem. Obraz průběhu $E-t$ křivky (oscilogram 5) připomíná chování pyridinu v alkalickém prostředí, pozorované J. Hey-

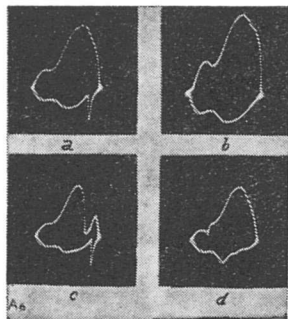


Oscilogram 5. Oscilopolarografické křivky $E = f(t)$ rhodia v kyselině chlorovodíkové. (a) 4 M-HCl; (b) 4 M-HCl, $8 \cdot 10^{-5}$ M-Rh³⁺; kapková elektroda, dvoukanálový osciloskop.

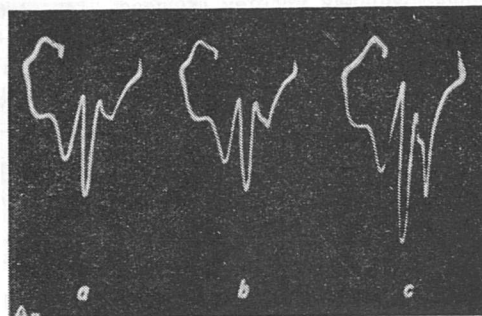
rovským, F. Šormem a J. Forejtem [4] a vysvětlené adsorpcí a desorpcí pyridinu. Vzhledem k malé koncentraci rhodia (řádově 10^{-7} až 10^{-6} molární) nelze však použít podobného výkladu. Ve snaze objasnit tento zjev byly sledovány závislosti na koncentraci kyseliny, iontové síle, přítomnosti vícemocných kationtů, povrchově aktivních látek apod. Výsledky se většinou shodovaly s polarografickými daty I. Šlendyky [5]. Je zřejmé, že i v tomto případě jde o katalytický účinek rhodia na vylučování vodíku.

Při snižování koncentrace kyseliny se v přítomnosti platiny trn snižuje a zaobluje, až při 0,1 M kyselině chlorovodíkové prakticky zmizí. U iridia se při téže závislosti mění

rovněž charakter anodické větve křivky a při koncentraci 0,1 M kyseliny chlorovodíkové je trn podobný trnu rhodia. Vzhledem k tomu, že dostupné preparáty iridičité soli obsahovaly 1 % rhodia a trn rhodia byl stejně vysoký jako při stonásobné koncentraci iridia, nebylo možno rozhodnout, jak by se projevvalo depolarisačně čistě iridium. Trn rhodia v závislosti na koncentraci kyseliny mění pouze výšku.

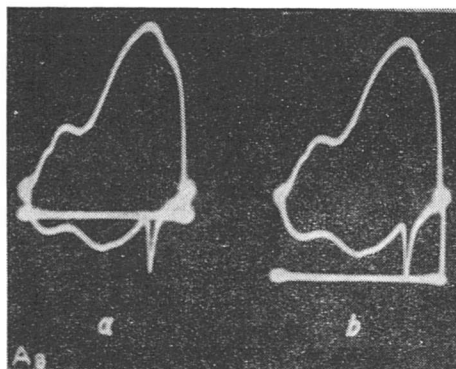


Oscilogram 6. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ rhodia, palladia, iridia a platiny v 0,1 M kyselině chlorovodíkové, 0,1 M-HCl a 0,6 M-NaCl. (a) $5 \cdot 10^{-6}$ M-Rh³⁺; (b) 10^{-3} M-Pd²⁺; (c) $5 \cdot 10^{-4}$ M-Ir⁴⁺ (preparát znečistěn 1 % Rh); (d) 10^{-3} M-Pt⁴⁺; kapková elektroda, polaroskop.



Oscilogram 7. Důkaz rhodia vedle platiny. (a) až (c) 10 ml 0,1 M-HCl a 0,6 M-NaCl + 3,6 mg Pt⁴⁺ (preparát znečistěn asi 0,02 % Rh); (b) přidáno 0,0006 mg Rh³⁺; (c) 0,011 mg Rh³⁺; kapková elektroda, polaroskop.

Pro praktické stanovení rhodia byl tedy zvolen roztok 0,1 M kyseliny chlorovodíkové a 0,6 M chloridu sodného (aby nebyla výška trnu ovlivňována patrnou měrou proměnnou koncentrací solí vzorku) [6] (oscilogram 6). Možnost použití důkazu rhodia tímto způsobem např. v platině je uvedena na oscilogramu 7. Kyselina chloroplaticitá v tomto případě je znečistěna 0,02 % rhodia (řádově zjištěno spektrograficky), což se projevuje malým výběžkem na pravém anodickém laloku křivky a; křivka b byla registrována po přidání rhodia.



Oscilogram 8. Měření výšky trnu rhodia kalibrovaným posunovačem. 20 ml 0,1 M-HCl a 0,6 M-NaCl, 8,4 mg Pd, 0,011 mg Rh; kapková elektroda, přepínač s kalibrovaným posunovačem.

Kalibrovaným posunovačem [7] lze dokonce stanovit 0,5—25 μg rhodia ve 20 ml elektrolytu buď pomocí kalibrační křivky, nebo metodou standardního přídatku, protože výška trnu, měřená způsobem naznačeným na oscilogramu 8, je lineárně závislá na koncentraci rhodia. V prvním případě je metoda přesnější, předpokládá však znalost přibližného složení vzorku, zejména pokud jde o doprovodné prvky. Tab. 3 uvádí příklady analýsy syntetických vzorků. Tímto způsobem lze stanovit rhodium vedle platiny a palladia ještě v poměru 1 : 2000, vedle zlata 1 : 3300.

Tabulka 3
Stanovení rhodia v elektrolytu 0,1 M-HCl a 0,6 M-NaCl

Dáno		Nalezeno Rh μg	Chyba %
Rh μg	Pd, Pt nebo Au mg		
6,6	Pd 12	6,3	-4,5
8,8	12	9,0	+2,5
12,1	12	12,4	+2,5
8,8	18	8,45	-4,0
9,9	18	9,2	-7,0
18,7	18	19,0	+2,0
6,6*	12	5,6	-15,1
8,8*	12	8,5	-3,5
12,1*	12	11,6	-4,1
11,0*	8,4	11,5	+4,5
5,5	Pt 3,2	6,0	+9,0
8,8	3,2	8,9	+1,0
15,4	3,2	14,6	-5,1
2,2	6,4	2,6	+18,2
4,4	6,4	4,2	-4,5
11,0	6,4	11,5	+4,5
3,3*	3,2	3,5	+6,0
5,5*	3,2	6,0	+9,1
12,1*	3,2	13,7	+13,2
5,5*	1,6	5,7	+3,5
5,5*	Au 18	5,0	-9,1
8,8*	14,4	9,4	+6,8

* Stanovení byla provedena metodou standardního přídatku. Výsledky ostatních stanovení byly vyhodnoceny z kalibrační křivky. Pracovalo se v objemu 20 ml.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

ПРЖЕМИСЛ БЕРАН

Кафедра аналитической химии Естественного факультета
университета им. Карлового в Праге

Выводы

Исследовались растворы металлов группы платины при применении метода осциллографической полярографии в самых различных электролитах. Из исследованных электролитов оказался удобным раствор сульфата этилендиамина, который можно

применить к определению палладия, иридия и родия даже возле платины и золота при применении сравнительного титрования. Очень чувствительным является определение родия в растворе хлористой кислоты. В этом электролите проявляется выступом «терн» уже при концентрации $2 \cdot 10^{-7}$ м родия. Высота терна зависит прямолинейно от концентрации родия и можно ее применить для определения родия даже в присутствии большого количества платины, палладия и золота методом калибровочного потенциометра. Рутений в среде хлористой кислоты проявляется тоже анодным тернем. Чувствительность приблизительно в 10 раза меньшая чем у родия. Осмий проявляется характеристическими зубцами в среде иодидов и бромидов.

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHES VERHALTEN DER PLATINMETALLE

PŘEMYSL BERAN

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karlsuniversität in Praha

Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten einiger Platinmetalle in verschiedenen Grundlösungen untersucht. Von den erprobten Lösungen erwies sich vorteilhaft die Ethylendiaminosulfatlösung, in der Pd, Ir und Rh auch neben Pt und Au mit Hilfe einer Komparationstitration bestimmt werden kann. Äusserst empfindlich ist der Beweis des Rh in Salzsäurelösungen. In dieser Grundlösung äussert sich Rh durch einen sg. „Dorn“ schon bei einer Konzentration $2 \cdot 10^{-7}$ м. Die Grösse des Dornes ist linear von der Konzentration abhängig und es kann eine Bestimmung von Rh auch in Anwesenheit grösserer Mengen von Pt, Pd und Au mit Hilfe der waagrechten leuchtenden Achse durchgeführt werden. Das Ruthenium bietet in HCl auch einen anodischen Dorn an der oszillographischen Kurve. Die Empfindlichkeit ist aber zirka 10 mal kleiner als beim Rhodium. Osmium bietet charakteristische Einschnitte in Lösungen von Jodiden und Bromiden.

OSCILLOPOLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF PLATINUM METALS

PŘEMYSL BERAN

Department of Analytical Chemistry,
Faculty of Natural Sciences of the Charles' University, Praha

Summary

Solutions of platinum metals in various electrolytes were examined by means of oscillographic polarography. From the studied electrolytes ethylenediamine sulphate has proved itself to be very suitable enabling us to determine palladium, iridium and rhodium even in presence of platinum and gold, when using comparative titrations. The proof of rhodium in hydrochloric acid solution is very sensitive. In this electrolyte rhodium shows a projection „a thorn“ already in concentration of $2 \cdot 10^{-7}$ м of rhodium. The height of the thorn depends linearly on concentration of rhodium and can be used in determination of rhodium even in presence of larger amounts of platinum, palladium and gold by the

method of the calibrated potentiometer. Ruthenium in the medium of hydrochloric acid shows also an anodic thorn. The sensitivity is, however, about ten times smaller than with rhodium. Osmium shows characteristic incisions in the medium of iodides and bromides.

LITERATÚRA

1. Beran P., Doležal J., Chem. listy 51, 1289 (1957); Collection 23, 608 (1958). —
2. Kalvoda R., Macků J., Chem. listy 48, 378 (1954). — 3. Beran P., Doležal J., Chem. listy 51, 2243 (1957); Collection 23, 1481 (1958). — 4. Heyrovský J., Šorm F., Forejt J., Collection 12, 11 (1947). — 5. Šlendyk I., Collection 4, 335 (1932). — 6. Beran P., Doležal J., Chem. listy 52, 2403 (1958); Collection 24, 1341 (1959). — 7. Kalvoda R., Chem. listy 49, 759 (1955).

Diskusní příspěvky

P. Zuman doporučuje, aby u komplikovanějších systémů byla vždy současně registrována křivka $dE/dt = f_1(E)$ prázdného základního elektrolytu a křivka roztoku po přidávku zkoumané látky (komparační metodou), což může poskytnout informace o případné adsorpci a desorpci.

R. Kalvoda uvádí, že v případě oscilogramu 5, kde na anodické části $E-t$ křivky je u prodlevy pozorován hrot směřující k pozitivnějším hodnotám, může snad jít o desorpci na elektrodě naadsorbovaného vodíku. Při desorpci se totiž náhle zvětší kapacita elektrodové dvojvrstvy při konstantním náboji, což musí mít za následek náhlý pokles potenciálu — v daném případě se hodnota potenciálu posune zpět k negativnějším hodnotám.

Adresa autora:

Dr. Přemysl Beran, Praha 2, Albertov 2030, Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university.