

Е. И. КРЫЛОВ, В. С. КОЛЕВАТОВА и В. А. САМАРИНА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНА И НИОБИЯ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 18 III 1954)

Несмотря на большое практическое значение полярографии сернокислых растворов титана и ниобия, вопрос о возможности определения титана и ниобия полярографическим путем непосредственно из сернокислых растворов до сих пор остается нерешенным. Некоторым авторам ⁽¹⁾ удалось получить волну ниобия, но только из азотнокислых растворов. Лишь в последнее время Ельсоном ⁽²⁾ была получена волна ниобия в виннокислом и щавелевокислом растворах, а также в растворе KCl. Для полярографического определения титана рассматривались растворы только его комплексных солей ⁽³⁾.

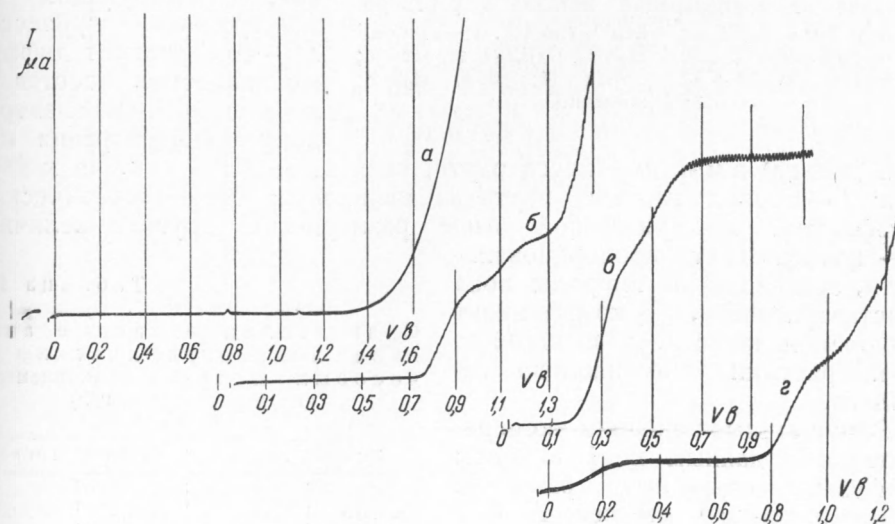


Рис. 1. Полярограммы кислых сернокислых растворов ниобия, титана и раствора, содержащего ниобий и титан. $t = 18^\circ$, $L = m^{2/3} \cdot T^{1/6} = 0,372 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1}$. а — Фон — 70% H_2SO_4 , 0,0125% желатина; б — ниобий, 53 мМ/л Nb, 70% H_2SO_4 и 0,0125% желатина; в — титан, 57,0 мМ/л Ti, 66% H_2SO_4 , 0,0125% желатина; г — смесь титана и ниобия, 17,0 мМ Ti, 28,5 мМ Nb, 70% H_2SO_4 , 0,0125% желатина

Настоящее исследование было предпринято с целью выяснить возможность получения волны ниобия и титана из их сернокислых растворов и разработать основные положения количественного определения полярографическим методом титана и ниобия при их совместном присутствии.

Исследовались сернокислые растворы титана и ниобия, содержащие свободную серную кислоту до 70%. Полученные результаты (см. рис. 1) показывают, что при катодном восстановлении ниобия и титана из их сернокислых растворов на ртутном капельном катоде обнаруживаются

отчетливо выраженные волны, соответствующие процессам перезарядки ионов по схеме:



При этом потенциалы полуволны относительно насыщенного каломельного электрода, соответственно, равны: для титана $E_{1/2} = -0,574$ в, для ниобия $E_{1/2} = -1,0545$ в.

Следует заметить, что при достаточно большой концентрации (выше 2,5 М/л) на полярограмме как ниобия, так и титана становится заметным второй предельный ток, соответствующий следующей ступени перезарядки ионов*.

Анализ полученных волн титана и ниобия показывает, что они возникают за счет концентрационной поляризации.

Действительно, уравнение диффузионного тока по теории Ильковича (⁴)

$$i_{\text{пр}} = 605 z D^{1/2} c m^{1/2} T^{1/2} = k_0 L c, \quad L = m^{1/2} T^{1/2}, \quad (1)$$

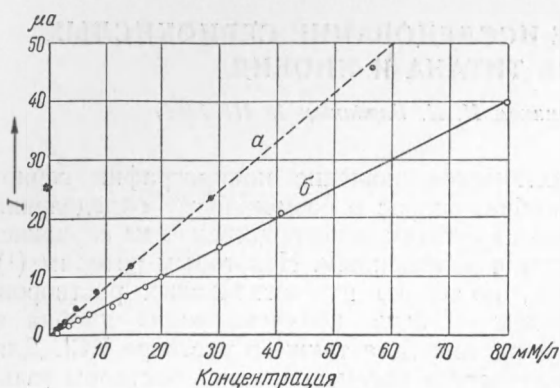


Рис. 2. Зависимость высоты волны ниобия и титана от концентрации металла в растворе. $L = m^{1/2} T^{1/2} = 0,372 \text{ мг}^{1/2} \text{ сек}^{-1/2}$, $t = 18^\circ$. а — Ниобий $0,18 + 48,3 \text{ мм/л Nb}$, $70\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,0125\% \text{ желатина}$; б — титан, $0,668 + 42,5 \text{ мм/л Ti}$, $66\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,0125\% \text{ желатина}$

обия (титана) в мм; m — масса ртути, вытекающей в 1 сек. из капилляра; T — период капания ртути из капилляра; 605 — теоретический коэффициент при указанной выше k_0 — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы иона и состава раствора, L — коэффициент пропорциональности, зависящий от характеристики применяемого капилляра.

Рассчитанные по нашим экспериментальным данным коэффициенты диффузии оказались равными: $D_{\text{Nb}^{3+}} = 0,435 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{\text{Ti}^{3+}} = 0,550 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

При этом при подсчете коэффициентов диффузии по формуле (1) мы считали число электронов, участвующих в электродном процессе при восстановлении титана $z = 1$ (¹), а при восстановлении ниобия $z = 2$, так как изучение равновесных потенциалов в последнем случае показало (⁵), что во всех изученных случаях имело место равновесие между пятивалентным и трехвалентным ниобием.

Значения коэффициентов диффузии большинства металлов лежат в интервале $0,5 \cdot 10^{-5} \div 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе; D — коэффициент диффузии вещества, восстанавливающегося на электроде; c — концентрация ни-

Таблица 1

Сравнительные данные анализа полярографическим и весовым методами (концентрация в растворе — г/л)

Двуокись титана		Пятиокись ниобия	
полярограф. методом	методом вес. анализа	полярограф. методом	методом вес. анализа
1,5	1,29	7,6	7,2
2,83	2,82	5,1	5,61
0,75	0,70	8,15	8,00

* В дальнейшем изложении рассматривается первая волна.

Таким образом, коэффициенты диффузии, вычисленные по нашим результатам, вполне согласуются с приведенными данными. Следовательно, наблюдаемую на опыте высоту волны ниобия и титана можно объяснить диффузионным механизмом (концентрационная поляризация).

Исследование зависимости высоты волны титана и ниобия от их концентрации в растворе показало, что высота волны возрастает прямолинейно с увеличением концентрации (см. рис. 2). Наличие такой строго линейной зависимости предельного тока от концентрации ниобия и титана позволяет определять количественно содержание их в растворе полярографическим путем. Значительная разность потенциалов полу-волн обоих элементов свидетельствует о том, что определение их возможно и при одновременном присутствии в растворе. Действительно, полярограмма смеси сернокислых растворов ниобия и титана (см. рис. 1 г) повторяет закономерности, полученные для растворов, содержащих отдельно каждый из этих элементов.

Специально поставленное контрольное определение ниобия и титана, проведенное полярографическим методом и путем химического анализа, дало хорошо совпадающие результаты (см. табл. 1). Данные табл. 1 подтверждают наши выводы о возможности определения титана и ниобия из их смеси в сернокислых растворах полярографическим методом.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
17 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Zeltzer, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 4, 319 (1932); М. А. Поршнов, Сб. статей к 20-летию ГИПХ'а, 1919—1939, Л., 1939 стр. 100; А. Г. Стромберг, Л. М. Рейнус, ЖФХ, 20 (7), 693 (1946). ² R. Elson, J. Am. Chem. Soc., 75, 4193 (1953). ³ S. Zeltzer, *ibid.*; R. Strubl, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 10, 475 (1938); А. М. Занько, Б. А. Геллер, А. Д. Никитина, Зав. лабор., 13, 299 (1940); Я. П. Гохштейн, А. М. Дымов, Тр. ком. по анал. хим., 2 (VI), 157 (1949); R. P. Gracham, A. Hitchem, The Analyst, 77, 533 (1934). ⁴ И. М. Кольтхоф, Д. Д. Лингейм, Полярография, 1948, стр. 67. ⁵ G. Grube, H. L. Grube, Zs. f. Electrochem., 44, 771 (1938).