

Das oszillopolarographische Verhalten von Platinmetallen in wasserfreiem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

W. HUBICKI, J. MATYSIK

*Institut für anorganische Chemie, M. Curie-Skłodowska-Universität,
Lublin*

Das wasserfreie $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3$ kann mit Erfolg als Grundelektrolyt zur qualitativen oszillopolarographischen Analyse von Platinmetallen angewendet werden, besonders wenn kleine Mengen von Pd^{2+} , Ru^{3+} und Os^{4+} in Anwesenheit von großen Platin-, Rhodium- und Iridiummengen in Betracht kommen.

Manche wasserfreie Ammonium- und Lithiumsalze binden heftig wasserfreies NH_3 , wodurch flüssige Ammoniakate entstehen. In unserem Institut wurde in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß diese Flüssigkeiten gute Lösungsmittel für viele anorganische und organische Verbindungen sind und daß die polarographischen, beziehungsweise oszillographischen Kurven dieser Lösungen in vielen Fällen anders aussehen als die von wäßrigen Lösungen der entsprechenden Substanzen [1—5]. Hieraus ergeben sich neue, interessante analytische Möglichkeiten. In Konsequenz dieser Untersuchungen haben wir uns mit Platinmetallen befaßt, deren oszillopolarographisches Verhalten in wäßrigen Lösungen Gegenstand umfangreicher Untersuchungen von P. Beran und J. Doležal war [6].

Experimenteller Teil

Es wurden $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, IrCl_3 , $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{OsCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus spektralreinen Metallen (Mathews) hergestellt. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, PtCl_2 und PdCl_2 waren Präparate p. a., hergestellt von der Firma F. O. Ch. Gliwice; RuCl_3 (Rutheniumchlorid kryst.) war von der Firma Schering-Kahlbaum ohne genauere Reinheitsangabe. Als Grundlösung und Lösungsmittel von diesen Salzen wurde Ammoniumnitrat-ammoniakat, die sogenannte Diverssche Flüssigkeit, angewandt.

Alle oszillopolarographische Messungen wurden mit dem Polaroskop Křížík P 576, mit der Quecksilbertropfelektrode und einer Anode aus Graphit für spektroskopische Zwecke durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Das Ion Ru^{3+} gibt in der Diversschen Flüssigkeit zwei flache kathodische Einschnitte von Q_1 0,22 (reversibel) und Q_2 0,31; der zweite anodische Einschnitt ist sehr schwach ausgeprägt (Abb. 1). Nach P. Beran und J. Doležal [6] gibt Ru^{3+} keine Einschnitte in wäßrigen Äthylendiamin-Lösungen; in 1 M-NaOH entsteht ein kathodischer Einschnitt bei Q 0,35.

Das Ion Pd^{2+} gibt einen sehr deutlichen kathodischen und einen diesem entsprechenden anodischen Einschnitt (Abb. 2). In wäßrigen Lösungen weist nach P. Beran und J. Doležal [6] Palladium nur einen kathodischen, und im Falle von 1 M-KCN einen anodischen Einschnitt auf.

Das Ion Os^{4+} liefert in flüssigem Ammoniumnitrat-ammoniakat nur einen schlecht entwickelten Einschnitt bei Q 0,95. Dagegen gibt es in wäßrigen Lösungen von Äthylendiamin, beziehungsweise NaOH, wie das P. Beran,

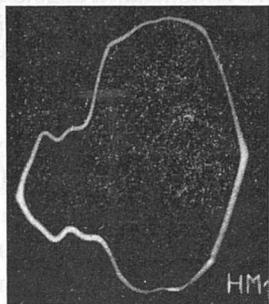


Abb. 1. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ von $1 \cdot 10^{-4}$ M- Ru^{3+} Diverssche Lösung.



Abb. 2. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ von $1 \cdot 10^{-3}$ M- Pd^{2+} Diverssche Lösung.

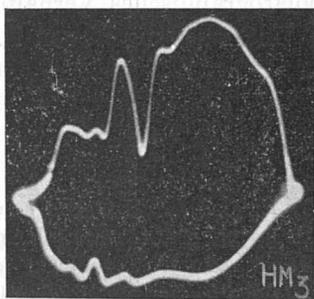


Abb. 3. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ von $1 \cdot 10^{-4}$ M- Ir^{4+} in 2 M- NH_4NO_3 mit 0,5 M- NH_4OH unter Zusatz von Brenzkatechin.

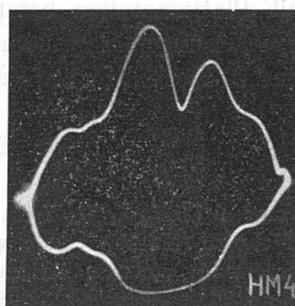


Abb. 4. Die Kurve $dE/dt = f(E)$ von $1 \cdot 10^{-3}$ M- Ir^{4+} , Pt^{4+} , Rh^{4+} und $1 \cdot 10^{-5}$ M- Os^{4+} , Pd^{2+} und Ru^{3+} Diverssche Lösung.

An der Kurve sind die Einschnitte in der Reihenfolge von Ru, Pd (der tiefste Einschnitt) und Os sichtbar.

A. Burian und J. Doležal [7] an Oszillogrammen wäßriger Osmiumlösungen nachgewiesen haben, drei bis vier kathodische und anodische Einschnitte.

Die Ionen Rh^{4+} , Ir^{4+} und Ir^{3+} weisen in Diversscher Flüssigkeit keine Einschnitte auf, während diese in wäßrigen Lösungen sowohl anodische wie auch kathodische Einschnitte liefern.

Die Ionen Pt^{4+} und Pt^{2+} geben in der Diversschen Flüssigkeit einen sehr kleinen Knick (Q 0,29) im kathodischen Teil und nur bei größeren Konzentrationen, in wäßrigen Lösungen dagegen sowohl kathodische wie anodische Einschnitte.

Die Lösungen aller erwähnten Salze in flüssigem Ammoniumnitrat-ammoniakat geben deutliche charakteristische Einschnitte für Ruthenium, Palladium und Osmium (Abb. 3). In keinem Falle wurde das Auftreten von Dornen, die für wäßrige Lösungen von Platinmetallen so charakteristisch sind, festgestellt. Dies läßt sich durch die große Ionenkraft der benutzten Grundlösung erklären, da man die Diverssche Flüssigkeit als 8 M Lösung von Ammoniumnitrat in Ammoniak auffassen kann.

J. Matysik [8, 9] hat festgestellt, daß in der Diversschen Flüssigkeit die Zugabe gewisser Diphenole es erlaubt, die Anwesenheit mancher Kationen schon bei sehr niedrigen Konzentrationen aufzudecken. So geben z. B. weder das UO_2^{2+} -Ion noch Brenzkatechin in der Diversschen Flüssigkeit Einschnitte. Die Lösung beider gibt die für Uran charakteristischen Einschnitte. Im Falle von Platinmetall-Lösungen in der Diversschen Flüssigkeit ergibt ein Zusatz von Brenzkatechin keinen solchen Effekt. Dagegen in wäßrigen Lösungen von 2 M- NH_4NO_3 + 0,5 M- NH_3 in Anwesenheit von Brenzkatechin gibt Iridium einen Einschnitt (Abb. 4), der jedoch nach dem Zusatz von Diversscher Flüssigkeit verschwindet.

OSCILOPOLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM PLATINOVÝCH KOVŮ V PROSTŘEDÍ $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$

W. Hubicki, J. Matysik

Ústav anorganické chemie, Univerzita M. Curie-Skłodowskiej,
Lublin

Sledovalo sa chovanie niektorých platínových kovov v prostredí bezvodého $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$. Opisuje sa možnosť dokázať stopy Pd^{2+} , Ru^{3+} a Os^{4+} v nadbytku Pt, Rh a Ir.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В БЕЗВОДНОМ $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$

В. Губицкий, Й. Матысик

Институт неорганической химии, Университет М. Кюри-Скłodовской,
Люблин

В среде $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$ исследовалось поведение некоторых платиновых металлов. Можно доказать следы Pd^{2+} , Ru^{3+} и Os^{4+} в избытке Pt, Rh и Ir.

LITERATUR

1. Dąbkowska M., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, Lublin. Sectio AA, **13**, 13 (1958); **15**, 49 (1960); **16**, 2, 31 (1961).
2. Hubicki W., Dąbkowska M., *Anal. Chem.* **33**, 90 (1961).
4. Hubicki W., Jusiak S., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, Lublin. Sectio AA, **13**, 97 (1958); **12**, 119 (1957).
4. Hubicki W., Matysik J., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, Lublin. Sectio AA, **11**, 39 (1956).
5. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, Lublin. Sectio AA, **12**, 109 (1957).
6. Beran P., Doležal J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **23**, 610 (1958).
7. Beran P., Burian A., Doležal J., *J. Electroanal. Chem.* **3**, 105 (1962).
8. Matysik J., *Chem. zvesti* **16**, 311 (1962).
9. Matysik J., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, Lublin. Sectio AA, **13**, 43 (1958); **16**, 40, 49 (1961).

Eingegangen am 16. September 1963