

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

О. А. СОНГИНА

## РАЗВИТИЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Амперометрическое титрование начало развиваться сравнительно недавно: в 1929 г. Гейровский и Березицкий [1], исследуя полярографический метод, установили возможность «полярографического титрования», основанного на уменьшении силы диффузионного тока при уменьшении концентрации иона, обуславливающего этот ток. В сороковых годах наметилось повышение интереса к новому методу, получившему к этому времени уже укрепившееся ныне за ним название «амперометрического», а не «полярометрического» или «вольтамперного» титрования. Современное название вполне правильно отражает сущность метода, заключающуюся в измерении силы тока, изменяющейся во время титрования при постоянном значении э. д. с. За период с 1936 по 1948 г. число работ по амперометрии, опубликованных в различных странах, составляет около 50. За последние же 3 года, с 1949 по 1951 г. включительно, опубликовано более 45 работ, из которых более половины принадлежит советским исследователям. Такое быстрое развитие метода объясняется тем, что он обладает рядом ценных качеств, позволяющих использовать его для самых разнообразных определений. Полагая, что принцип амперометрического титрования известен, мы не будем останавливаться здесь на его изложении, укажем лишь на некоторые характерные особенности метода, определяющие его практическое применение.

Амперометрическое титрование позволяет определять чрезвычайно малые количества вещества — до  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  м/л, а в некоторых случаях даже  $10^{-6}$  м/л (например определе-

ние цинка ферроцианидом, см. ниже).

Присутствие примесей оказывает влияние на результаты амперометрического титрования только в том случае, если примесь способна к электродной реакции при том же потенциале, что и определяемый ион, или если она одновременно осаждается тем же реактивом. Другие же вещества не только не мешают, но даже специально добавляются в качестве «фона» для устранения влияния миграционных токов. Практически можно проводить амперометрическое титрование в растворах, получаемых после разложения руд и содержащих, следовательно, большое количество различных солей. Как известно, такого рода определения совершенно недоступны для кондуктометрического метода и несколько ограничены для потенциометрического.

Точность амперометрических определений выше, чем полярографических. При полярографических определениях важна абсолютная высота волны, которая может зависеть от целого ряда факторов (характеристики капилляра, кислотности раствора, состава фона и т. д.). При амперометрических титрованиях важно лишь изменение силы тока и поэтому указанные факторы не играют роли, если они не влияют непосредственно на растворимость образующегося осадка или на протекание окислительно-восстановительной реакции (как известно, амперометрические титрования основаны главным образом на изменении силы тока в результате реакций осаждения или окисления-восстановления).

В электродной реакции могут участвовать ионы как титруемого, так

и титрующего раствора, что позволяет проводить титрования по «возрастающим» или «уменьшающимся» токам или получать так называемые V-образные кривые. Это обстоятельство дает возможность подбирать наиболее благоприятные условия для определения того или иного иона. Если еще учесть, что соответствующим выбором окислительно-восстановительного потенциала можно осуществлять селективное определение данного иона в присутствии других, то станет очевидным, что возможности амперометрического титрования весьма широки.

Установки для амперометрического титрования отличаются простотой и доступны каждой лаборатории.

Развитие амперометрического титрования идет по двум путям: с ртутным капельным и с платиновым вращающимся микроэлектродом. Последний метод особенно успешно развивается в нашей стране: из указанных выше работ по амперометрическому титрованию за 1949—1951 гг. двенадцать посвящено советскими авторами платиновому электроду. За рубежом за те же годы вышло лишь семь работ, использующих платиновый электрод.

Как ртутный капельный, так и платиновый микроэлектрод имеют свои преимущества и недостатки. К преимуществам ртутного электрода следует отнести в первую очередь высокое перенапряжение для водорода на нем, позволяющее получать диффузионные токи электроотрицательных металлов или трудно восстанавливающихся органических веществ. Другим преимуществом ртутного капельного электрода является постоянное обновление его поверхности, тогда как поверхность платинового электрода изменяется за счет осаждения на ней восстанавливающегося металла. Поэтому на платиновом электроде не удается получать поляризационных кривых, высота волны которых была бы строго пропорциональна концентрации восстанавливающегося иона в растворах различной концентрации. Однако для амперометрических титрований это обстоятельство не имеет су-

щественного значения, так как при титровании важно лишь изменение силы тока, а не абсолютная ее величина. Преимуществом платинового электрода является то, что на нем можно определять вещества, более электроположительные, нежели ртуть (например серебро, золото), и проводить определения с использованием окислительно-восстановительных процессов, протекающих при высоком значении положительного потенциала.

Благодаря высокому перенапряжению для кислорода, платиновый электрод позволяет проводить различные анодные процессы, не осуществимые на ртутном электроде благодаря легкой окисляемости самой ртути. Таким образом ртутный капельный и платиновый электроды как бы дополняют друг друга. Применяя тот или другой электрод и выбирая соответствующие реактивы, величину приложенной э. д. с. и т. д., можно осуществить самые разнообразные титрования.

Развитие теории амперометрического титрования тесно связано с развитием теории полярографии, поскольку амперометрия является по существу ответвлением полярографии, использующим основной принцип полярографии — явление диффузионного тока.

### Техника амперометрических определений

Для проведения амперометрических титрований можно пользоваться полярографами различных конструкций, однако обычно применяются простые установки (рис. 1), состоящие из ртутного капельного или платинового вращающегося электрода, источника внешней э. д. с. (обычно аккумулятора на 2—3 в или сухой батареи), чувствительного гальванометра (не менее  $10^{-6}$  а), шунта к нему, реостата, вольтметра для контроля напряжения, электрода сравнения. В качестве последнего часто применяется насыщенный каломельный полуэлемент, однако во многих случаях оказывается более удобным пользоваться ртуть-кислотным по-

луэлементом [2], обладающим весьма невысоким положительным потенциалом (+0,017 в) и позволяющим поэтому проводить многие определения без наложения внешней э. д. с., — например определения

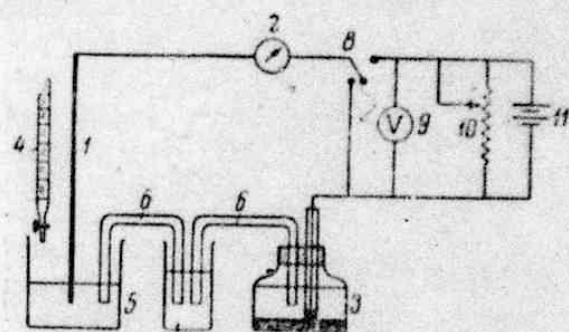


Рис. 1. Схема установки для амперометрического титрования:

1 — индикаторный электрод — платиновый или ртутный капелевый; 2 — гальванометр (с шунтом к нему); 3 — электрод сравнения; 4 — бюретка; 5 — сосуд для титрования; 6 — соединительные мостики, наполненные насыщенным раствором хлорида или нитрата калия; 7 — промежуточный сосуд, наполненный насыщенным раствором хлорида или нитрата калия; 8 — переключатель; 9 — вольтметр; 10 — реостат; 11 — аккумулятор

меди, серебра, мышьяка, иода и других веществ, определяемых на платиновом электроде в связи с положительным значением их потенциала восстановления (или окисления). При работе без наложений внешней э. д. с. установка еще больше упрощается за счет изъятия источника тока, реостата и вольтметра.

Как уже указывалось, характеристика капилляра при работе с каплевым ртутным электродом не имеет значения при амперометрических титрованиях, однако лучше пользоваться быстро капающим электродом, так как в этом случае осцилляции гальванометра незначительны и отсчеты силы тока облегчаются.

Платиновые электроды делаются обычно по типу, изображенному на рис. 2, и приводятся во вращение от мотора с постоянным числом оборотов. Передача от мотора на электрод рассчитывается так, чтобы скорость вращения электрода составляла около 400—600 об/мин.

Ю. С. Ляликов предложил [3] «макающийся» платиновый электрод, особенность которого состоит в том,

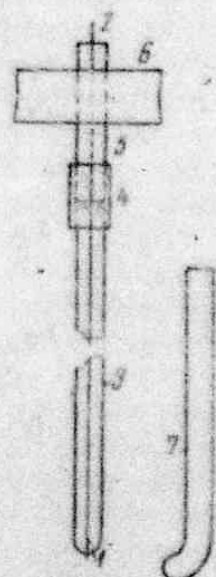
что приэлектродный слой раствора обновляется и, следовательно, создаются условия, подобные тем, которые наблюдаются при работе с каплевым электродом.

В 1950 г. было предложено [4] применение вибрирующего платинового электрода для микроопределений сульфгидрильных групп при помощи титрования нитратом серебра. Платиновая проволоочка вибрирует от магнитного вибратора (60 циклов в секунду). Титрование проводится на фарфоровой пластинке. Количество определяемого вещества составляет около 1γ; 0,001-м. раствор нитрата серебра приливается из капиллярной бюретки или из горизонтальной бюретки емкостью около 20 мл.

Обычно титрования проводятся при помощи точных бюреток небольшой емкости, а при определениях

Рис. 2. Простейшие типы платиновых электродов.

1 — платиновая проволоочка; 2 — медная контактная проволоочка; 3 — стеклянная трубка с припаянными иридиевыми напаями; на дно трубки наливаются слой ртути; 4 — резиновая соединительная муфта; 5 — полый вал шпинделя; 6 — шпилька; 7 — изогнутый электрод с горизонтально расположенной платиновой проволоочкой



малых количеств вещества необходимо пользоваться микробюреткой. Во избежание ошибок при отсчете объема титрующего раствора в 1948 г. [5] была предложена для амперометрических определений микробюретка, отрегулированная на постоянную скорость вытекания жидкости: отмечалось время, протекающее с момента начала титрования до момента наступления эквивалентной точки, и по количеству времени вычислялся расход титрующего раствора. Вместо бюретки с постоянной скоростью истечения эти же авторами

предлагают использовать подкожный шприц, поршень которого приводится в движение мотором, причем запись кривых титрования может производиться автоматически при помощи регистрирующего потенциометра.

Для амперометрических титрований обычно используются два типа реакций: реакции осаждения и реакции окисления-восстановления. По видимому, возможно также использование реакций комплексообразования, но пока этот тип титрований еще не освещен в литературе. Наибольшее число работ посвящено титрованиям, основанным на реакциях осаждения.

### Реакции осаждения

#### Титрование с ртутным капельным электродом

Реактивом, широко применявшимся в первых амперометрических работах с ртутным капельным электродом, был раствор нитрата свинца. Свинец хорошо восстанавливается на ртутном капельном электроде: соли свинца, как известно, дают ряд мало растворимых соединений — сульфат, фосфат, хлорид, фторид. Первые работы по амперометрии были выполнены именно с нитратом свинца — определялись сульфат-ионы, или наоборот — свинец определялся при помощи растворов сульфата натрия или серной кислоты. Так, Г. А. Бутенко и В. К. Пиндас [6] еще в 1940 г. проводили «полярометрическое» определение сульфат-иона, титруя его раствором нитрата свинца. За последние годы этим реактивом пользовались, например, В. Ф. Торопова, Е. А. Зимкин и А. А. Попель [7] для определения сульфат-ионов в ваннах никелирования; авторы учитывали возможное присутствие ионов хлора в электролите ванны и проводили титрование в присутствии ацетата натрия (0,05–0,07 м/л), образующего со свинцом комплексные соединения, из которых хлорид свинца не осаждается, а сульфат — при вышеуказанной невысокой концентрации ацетата — выпадает хорошо, хотя и несколько замедленно. М. Т. Беркович [8] и М. Т. Беркович и Л. П. Васильева [9] применили раствор нитрата свинца для определения кремниевой кислоты в глинах, песке и различных водах. Это определение проводилось на фоне нитрата калия, при э. д. с. около 1,5 в. К сожалению, авторы этих работ не указывают, по отношению к какому электроду приведена указанная э. д. с., равно как и не поясняют, почему получаемые ими кривые имеют V-образную форму, тогда как из описания работ следует, что восстанавливаться может как будто только свинец, в связи с чем до эквивалентной точки кривая титрования должна быть параллельна оси абсцисс. Необходимо отметить, что для дальнейшего успешного развития амперометрических методов необходимо, чтобы публикуемые работы содержали не только экспериментальный материал, но и по возможности теоретическое освещение полученных данных, и, что совершенно обязательно, — точные указания относительно приводимых величин потенциалов, концентраций рабочих растворов и «фонов» и т. д.

Г. С. Лузина [10], исходя из одной более ранней работы [11], предлагает определять от 1 до 0,005 мг фтора в пробе, титруя его раствором нитрата тория при э. д. с. 1,7 в (по отношению к каломельному электроду концентрация не указана). Большим преимуществом этого метода является то, что благодаря применению тория титрованию не мешают хлориды и сульфаты, в количествах, равных содержанию фтора. Алюминий, магний, фосфаты и арсенаты, даже в очень малых количествах, мешают определению фтора предлагаемым методом.

За последние годы в амперометрии начали использовать ферри- и ферроцианид калия, образующие со многими катионами практически нерастворимые осадки. На ртутном капельном электроде феррицианид восстанавливается до ферроцианида, образуя хорошо выраженный диффузионный ток. Ферроцианид восстанавливаться не может, поэтому титрования при помощи него могут

проводиться в присутствии многих катионов, образующих нерастворимые осадки с феррицианидом калия. Однако в литературе не опубликовано ни одного сообщения о возможности использования ферроцианида калия для титрования фтора. В работе [12] описано титрование фтора в присутствии ферроцианида калия, но титрование проводилось в присутствии хлорида калия, который образует осадок с ферроцианидом калия. В работе [13] описано титрование фтора в присутствии ферроцианида калия, но титрование проводилось в присутствии хлорида калия, который образует осадок с ферроцианидом калия.

быть выполнены на ртутном электроде только в том случае, если определяемый катион дает ток восстановления. Несколько работ по амперометрическому титрованию различных катионов ферри- и ферроцианидом было проведено Н. Г. Човныком с сотрудниками. Так, еще в 1948 г. Н. Г. Човнык и Г. А. Клейбе [12] разработали определение меди при помощи ферроцианида, а в последующие годы Н. Г. Човнык и Н. Н. Кузьмина [13] и Н. Г. Човнык, Н. Н. Кузьмина, А. Н. Галкина и Б. Я. Старик [14] применили феррицианид для определения никеля, меди и цинка, в частности, в электролитах гальванических ванн. Этим же методом воспользовались А. А. Попель и А. Т. Марунина [15] для определения цинка при помощи феррицианида в латунях и в ваннах для цинкования. Достоинством предлагаемого метода является то, что состав осадка феррицианидов никеля, меди и цинка отвечает общей формуле  $Me_3(FeCy_6)_2$  и не изменяется при изменении концентрации и природы катионов щелочных металлов, присутствующих в титруемом растворе. Известно, однако, что растворимость феррицианидов тяжелых металлов больше, чем их ферроцианидов, и поэтому вряд ли окажется возможным определять этим методом малые количества указанных металлов. В упомянутых работах концентрации определяемых катионов составляли около 70 г/л никеля, от 5 до 9 г/л меди, от 200 до 500 г/л цинка (в работе А. А. Попель и А. Т. Маруниной содержание цинка составляло от 8,76 до 60 г/л). Авторы не указывают, возможно ли определение меньших количеств.

В 1950 г. были опубликованы работы по титрованию цинка и индия [16], а также меди и серебра [17, 18] растворами ферроцианида. В этих случаях количество определяемого вещества составляло от 2 до 80 мг в титруемом объеме для цинка и индия. Определение меди давало наилучшие результаты при концентрации ее от 0,1 до 0,005-м. Определение цинка проводилось при потен-

циале  $-1,4$  в, индия — при  $-0,75$  в (нас. кал. эл.). Состав образующегося осадка отвечал в случае индия  $In_4[FeCy_6]_2$ , а для цинка —  $Zn_2[FeCy_6]$ . Авторы проводили титрование цинка в растворе, содержащем 1,7 м/л ацетата аммония, и предполагают, что цинк в этих условиях образует аммиачные и ацетатные комплексные соединения, в результате чего выпадает простая, а не двойная соль ферроцианида цинка, поскольку при осаждении ферроцианидов тяжелых металлов из их комплексных соединений получаются, как правило, простые соли.

К вопросу о других возможных применениях ферроцианида мы вернемся несколько позже, при рассмотрении методов амперометрического титрования с применением платинового электрода.

На ртутном капельном электроде возможны также определения при помощи других реактивов. Так, Кольтгоф и Кон в 1942 г. [19] предложили метод определения фосфатов при помощи растворов уранилацетата в слабо кислой среде. Этот метод был применен позднее [20], для серийных определений микроколичеств фосфора в органических веществах. Применяя фон, состоящий из уксусной кислоты, хлорида калия и небольшого количества спирта (для понижения растворимости осадка), можно титровать 0,0005-молярные по фосфору растворы при э. д. с.  $-0,6$  в, пользуясь диффузионным током уранила.

Кальвода и Зыка [17, 18] описывают определение таллия при помощи иодида или хромата калия при э. д. с.  $-0,6-0,7$  в в присутствии 30% ацетона, на фоне нитрата калия; определение серебра они рекомендуют проводить, титруя его ферроцианидом, тиоцианатом или нитропруссидом на фоне нитрата калия, при концентрации серебра от 0,05 до 0,0005 м/л. Это определение проводится при потенциале  $-0,3-0,5$  в. Восстановление серебра на ртутном электроде может происходить и без тока, простой цементацией серебра на ртути. Поэтому следовало бы, поставить специальное изучение

полярографического поведения серебра на ртутном электроде с тем, чтобы выяснить, в какой мере восстановление проходит за счет электролиза, и в какой — за счет возможной, параллельно идущей, цементации.

Эти же авторы [17, 18] применяют нитрат свинца для определения вольфрама в спиртовом растворе (50% спирта) на фоне нитрата калия. Выбор потенциала, при котором проводится титрование, определяется потенциалом восстановления свинца, поэтому кривая титрования имеет  $\lambda$ -образную форму. Концентрация вольфрама составляла в указанных опытах от 0,05 до 0,0001 м/л. Следует отметить, что применение раствора нитрата свинца для определения вольфрама, с одной стороны, вполне оправдано малой растворимостью вольфрамата свинца (особенно в спиртовых растворах), но, с другой, — имеет отрицательные стороны: оно неосуществимо в присутствии сульфатов, хлоридов, фосфатов и других анионов, которые могут образовать осадки со свинцом. Поэтому применение метода ограничивается, по видимому, чистыми растворами вольфрамов.

В заключение обзора методов осаждения на ртутном капельном электроде следует упомянуть о работе Лайтшена и Бёрлетта [21] по применению аминно-комплексов кобальта для определения ферроцианида или пирофосфатов, с которыми  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  образует комплексные соединения. Определение основано на восстановлении кобальта при  $-0,65$  в. Определение ферроцианида лучше проходит в присутствии 20% спирта, так как уменьшается растворимость осадка. При осаждении пирофосфатов большое значение имеет состав фона: если в растворе присутствует натрий, даже в малых количествах, отношение соли кобальта к пирофосфату в образующемся осадке составляет 1:1; если же в растворе присутствует калий (без натрия), то осадок отвечает отношению кобальта к пирофосфату 4:3.

## Титрование с платиновым вращающимся микроэлектродом

Методы осаждения с платиновым микроэлектродом особенно широко разрабатывались советскими исследователями. Выше уже указывалось на преимущества платинового электрода перед ртутным, одно из которых заключается в том, что платиновый электрод дает возможность использовать не только катодные, но и анодные процессы, т. е. основывать определение того или иного элемента на реакциях окисления одного из ионов, участвующих в реакции. «Анодное» титрование имеет то преимущество, что ему совершенно не мешает растворенный кислород, с присутствием которого приходится считаться при титрованиях весьма разбавленных растворов по катодному принципу. Кроме того, при анодном процессе исключается восстановление катионов, и потому можно проводить селективное определение какого-либо металла в присутствии других, при условии, что окисляющийся на аноде ион титрующего раствора не образует с этими металлами малорастворимых осадков.

Титрование по «анодному» принципу было осуществлено Г. А. Бутенко и Е. С. Рынской [22] и независимо от них О. А. Сонгиной, А. П. Войлошняковой и М. Т. Козловским [23], применившими реакцию окисления ферроцианида на платиновом катоде для определения цинка. В этом случае конечная точка определяется по появлению диффузионного тока избыточного ферроцианида. Авторы обеих работ получили вольт-амперные кривые ферроцианида на фоне хлорида калия [22] или аммония [23], и на основании этих кривых проводили титрование при э. д. с.  $+0,7$  в (платиновый электрод присоединялся к положительному полюсу аккумулятора). Г. А. Бутенко и Е. С. Рынская определяют цинк в 0,1—0,05-н. растворах, в присутствии серной кислоты, причем концентрация последней может колебаться в пределах от 0,5 до

1 м/л без заметного влияния на результаты титрования; ошибка составляет около 0,5%. Состав осадка отвечает двойной соли  $K_2Zn_3[FeCy_6]_2$ .

Во второй работе [23] исследовалась возможность определения не только цинка, но и других металлов — меди, свинца, кадмия, тем же анодным ферроцианидным методом, причем использовались аммиачные и аммиачно-ацетатные растворы, из которых цинк выпадает в виде простой соли  $Zn_2[FeCy_6]$ , что совпадает с упомянутым наблюдением [16] о том, что из комплексных растворов выпадают обычно простые ферроцианиды. Применение ацетатно-аммиачной среды позволяет определять цинк в присутствии целого ряда примесей — меди, свинца, железа, алюминия и других элементов, являющихся обычными спутниками цинка в промышленных объектах. Медь и свинец образуют в ацетатно-аммиачной среде прочие комплексные соединения и остаются в растворе, а железо и алюминий выпадают в осадок в виде гидратов и тоже не мешают титрованию. Авторы [23] применили описываемый метод для определения цинка в цинковом электролите. Минимальные количества цинка, которые можно определять при помощи ферроцианида, составляют  $10^{-6}$  м/л. Остальные металлы — свинец, медь и кадмий — также можно определять в чрезвычайно малых количествах. В этом заключается преимущество ферроцианида перед феррицианидом: ферроцианиды тяжелых металлов гораздо менее растворимы, чем феррицианиды. К сожалению, ферроцианидным методом не удастся раздельно определять цинк и кадмий, если отношение их превышает 5:1. Определению цинка мешают также большие количества марганца (при отношении цинка к марганцу более 3,5:1), так как в ацетатной среде происходит анодное окисление марганца, которое, наряду с образованием осадка ферроцианида марганца непостоянного состава, влияет на ход титрования цинка.

Применение анодного ферроцианидного метода возможно и для

определения ряда других металлов, способных образовывать мало растворимые ферроцианиды.

На платиновом электроде хорошо восстанавливаются электроположительные металлы — медь, висмут, ртуть, серебро. Малая растворимость галондных соединений серебра и ртути позволяет применять для их определения галогениды щелочных металлов. Ю. С. Ляликов [3] упоминает о возможности определения серебра растворами хлорида и иодида калия, одновалентной ртути — раствором хлорида калия, двухвалентной ртути — иодидом.

Применение иодида калия как реактива для амперометрического определения различных катионов было подробно исследовано О. А. Сонгиной, А. П. Войлошиковой и М. Т. Козловским [2, 24, 25], показавшими, что титрование иодидом калия позволяет определять серебро и ртуть непосредственно в виде иодидов, а медь и железо — по реакции окислениями иод-иона до свободного иода с последующим титрованием тиосульфатом. Метод достаточно точен и может быть применен для определения серебра в присутствии меди и железа в природных объектах. Железо, дающее диффузионный ток восстановления до двухвалентного при том же потенциале, при котором идет восстановление серебра, и реагирующее, кроме того, с иод-ионом, связывают во фторидный комплекс; медь также восстанавливается одновременно с серебром и, давая высокие остаточные токи, снижает точность определения серебра. Однако авторы показали [25], что влияние меди легко может быть устранено применением соответствующей внешней э. д. с.: стандартный потенциал меди составляет, как известно, +0,34 в; если титрование производить при э. д. с. +0,4 в (по отношению к меркури-иодидному электроду, потенциал которого составляет +0,017 в), то медь восстанавливаться не будет, и получаемый диффузионный ток будет обусловлен только серебром. В этой же серии работ [2, 24, 25] было изучено поведение других эле-

ментов, дающих осадки с иодидом калия; оказалось, что для свинца, вследствие сравнительно высокой растворимости иодида, амперометрическое титрование иодидом калия непригодно; таллий можно определять достаточно точно при условии введения поправки на растворимость; висмут дает очень четкую кривую с резким минимумом в конечной точке, причем состав осадка соответствует под-окиси висмута и имеет яркочерный цвет; однако применять метод для количественного определения висмута нельзя, так как отношение висмута к иоду в конечной точке непостоянно вследствие гидролитических явлений.

Ряд работ по амперометрическому титрованию с платиновым электродом был доложен на Всесоюзном совещании по электрохимическим методам анализа в 1950 г. В числе этих работ была работа С. М. Петрова, С. И. Невструевой и М. Д. Циммерлинг [26] по применению амперометрических методов для разделения меди, цинка и свинца; авторы предлагают определять медь при помощи одного из трех реактивов — роданида калия, иодида и ферроцианида, но, к сожалению, не приводят условий этих определений. Цинк предлагается определять по методу Ланге, а свинец — бихроматом. Метод был проверен на технических продуктах (латуни) и дал удовлетворительные результаты.

Реакция между ионами серебра и галогенидами может быть использована и в «обратном» порядке для определения галогенидов. И. Кольтоф и П. Курода [27] опубликовали работу по определению малых количеств хлора при помощи нитрата серебра. Авторы установили, что растворимость осадков хлорида серебра сильно понижается при понижении температуры, поэтому титрование рекомендуется проводить, погружая сосуд в ледяную воду; избыток желатинны вызывает растворение осадка; для точного определения конечной точки необходимо добавлять значительный избыток серебра, так как только при этом на кривой появляется ветвь, не зависящая от

растворимости осадка хлорида серебра.

### Титрование с применением органических реактивов

Для амперометрических целей весьма многообещающим является применение органических реактивов, образующих с металлами мало растворимые соединения. Применение таких реактивов позволит, при высокой чувствительности индикаторных электродов, определять весьма малые количества вещества с высокой степенью точности. А. М. Занько [28] в 1940 г. впервые применил оксихинолин для амперометрического титрования цинка, меди, магния и алюминия. Однако с тех пор по этому разделу амперометрии появилось сравнительно мало работ.

Органические реактивы используются, главным образом, с ртутным капельным электродом, так как восстановление органических соединений происходит при отрицательных потенциалах, что препятствует применению платинового электрода, вследствие низкого перенапряжения для водорода на нем. В некоторых случаях органические вещества являются объектом определения амперометрическим методом, в других — они применяются в качестве реактивов для определения неорганических веществ.

Большинство методов, использующих органические соединения, представляют собой методы осаждения. В первую очередь следует указать на применение диметилглиоксима для определения никеля. Кольтоф и Лангер [29] показали, что диметилглиоксим восстанавливается на ртутном капельном электроде и что при помощи него можно определять никель в 0,0001-м, растворах с точностью до  $\pm 0,4\%$ . Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешова и Е. А. Сорочинский [30] недавно применили щелочные растворы диметилглиоксима для определения никеля в сталях, осаждая железо фторидом натрия и титруя никель в присутствии этого осадка. Хром при этом определяется

не мешает. Этот метод по скорости выполнения и точности получаемых результатов (относительная ошибка около 0,5—2,0%) заслуживает большого внимания.

А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская использовали [31] обратный процесс — они изучали растворимость диметилглиоксима, титруя его растворами соли никеля на ртутном капельном электроде в аммиачных, аммонийно-аммиачных и спиртовых растворах. Полученные результаты показывают, что амперометрическое титрование может быть с успехом применено для определения растворимости малорастворимых органических веществ.

Поскольку реакции восстановления органических соединений связаны с процессами гидрирования, они находятся в прямой зависимости от концентрации (активности) ионов водорода: потенциал полуволны восстановления органических соединений сдвигается в сторону отрицательных значений по мере увеличения рН раствора, причем некоторые органические соединения, например, ортооксихинолин, бензоинноксим, купферрон и др., дают две волны, одна из которых наблюдается в кислых растворах, вторая — в щелочных. Это обстоятельство позволяет выбирать потенциал для амперометрических определений применительно к условиям, в которых нужно проводить данное титрование, в зависимости от свойств определяемого вещества или образующегося осадка. Так, например, А. М. Занько [28], а затем А. А. Занько и Л. И. Пантелеева [32] определяли медь и цинк оксихинолином в кислой среде (в ацетатных, тартратных и бифталатных буферах) при 1,26—1,32 в (нас. кал. эл.), Шток [33] применял иное напряжение, в зависимости от рН раствора.

За последнее время появились работы по применению нитрофениларсоновой кислоты [34] для определения уранила, тория, циркония и четырехвалентного олова по диффузионному току органического реагента, который хорошо восстанавливается на ртутном электроде в соляно-

или уксуснокислой среде; в этом случае также требуется строгий контроль за концентрацией кислоты. Для определения меди было предложено титрование ее меркаптотиазолом на платиновом электроде [35]. Амперометрическое титрование меркаптанов на платиновом электроде при помощи нитрата серебра было предложено Кольтгофом и Харрисом [36] в 1946 г. и впоследствии развито в работах других авторов [37]. Кольтгоф занимался также подробным полярографическим исследованием и амперометрическим определением цистина и цистенна при помощи нитрата серебра на ртутном капельном и на платиновом электродах [38]. Авторы работы отмечают, что в данном случае они встретились с «уникальным случаем» возрастания точности определения при уменьшении концентрации определяемого вещества. Надо сказать, что подобные случаи при амперометрических титрованиях далеко не уникальны: наши наблюдения неоднократно показывали, что точность определения тем выше, чем меньше концентрация определяемого иона (вплоть до концентраций порядка  $10^{-4}$  м/л), при еще меньших концентрациях ошибка несколько возрастает. Этот факт связан главным образом с наличием большого осадка, образующегося при титровании по методу осаждения больших количеств того или иного иона и затрудняющего перемешивание раствора или механически воздействующего на электрод. В случае определения железа нодометрическим методом [25] ошибка возрастает с увеличением концентрации железа, потому что в этих случаях резко сказывается процесс обратного окисления восстановленного железа.

Предложено также [39] определение р-аминосалициловой кислоты на платиновом электроде, основанное на реакции с броматом калия. Наконец, в заключение обзора методов, применяющих органические реактивы, укажем на определение одного органического вещества при помощи другого; на ртутном капельном электроде было осуществлено, например, определение фенолов и

родственных им продуктов при помощи титрования диазотированными ароматическими аминами, хорошо восстанавливающимися в нейтральных, слабо щелочных и кислых растворах [40]. Этот метод позволяет определять меньшие количества вещества, чем капельный. Авторы работы указывают на необходимость работать при определенных рН раствора и учитывать, что образование азосоединений протекает не мгновенно.

Особо следует упомянуть о работе С. Г. Богданова и Н. С. Сухобоковой [41] по определению веществ, применяемых в фотографии, — гидрохинона, метола, пирокатехина, парааминофенола, парафенилендиамина.

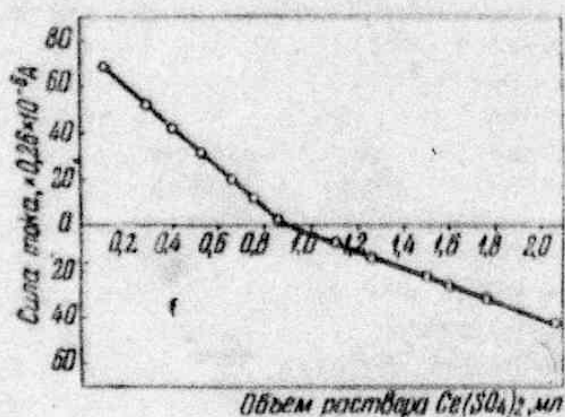


Рис. 3 Кривая амперометрического титрования гидрохинона раствором сульфата церия (по Богданову и Сухобоковой)

Авторы проводят окислительное титрование названных веществ сульфатом четырехвалентного церия, пользуясь платиновым вращающимся электродом и налягая э. д. с. 0,75—0,9 в по отношению к нас. кал. эл. При таких условиях сперва появляется анодный ток, обусловленный окислением органических веществ на платиновом электроде, а затем начинается следующий процесс — восстановление церия, которое оказывается возможным, потому что окислительно-восстановительный потенциал системы  $Ce^{IV}/Ce^{III}$  более положителен, чем применяемое авторами напряжение. Появляется катодный ток церия. В результате появляются оригинальные кривые, изображенные на рис. 3. Аналогич-

ное явление наблюдалось нами [25] при иодометрическом определении серебра при э. д. с. +0,4 в (ртуть-иодидный электрод): кривая титрования пересекала ось абсцисс в эквивалентной точке, так как по окончании восстановления серебра началось окисление ионов иода.

Следует пожелать, чтобы дальнейшие работы по применению органических реактивов в амперометрии развивались более широко и более быстрыми темпами, так как возможности, связанные с применением органических реактивов, очень велики. В данном случае амперометрия может воспользоваться, с одной стороны, данными, накопленными полярографией, а с другой стороны — богатым материалом по применению органических реактивов в неорганическом анализе.

#### Окислительно-восстановительные реакции

Для осуществления титрований, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, обычно пользуются не ртутным, а платиновым электродом, поскольку окислители, применяемые для этой цели, обладают высоким положительным потенциалом и, следовательно, окисление ртути будет наступать раньше, чем окисление или восстановление исследуемой системы.

На Всесоюзном совещании по электрохимическому анализу Н. П. Алимариин доложил проведенную им совместно с Т. К. Кузнецовым работу [42] по амперометрическому определению железа, хрома и ванадия в рудах, чугунах и сталях. Авторы применяли растворы сульфата двухвалентного железа, бихромата калия, ванадата калия, перманганата калия и сульфата четырехвалентного церия различных концентраций — от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$ -н., и установили возможность применения этого метода к анализу объектов черной металлургии, причем точность метода отвечает повышенным требованиям для особо точных определений.

В том же году появилась работа Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешовой [43], посвященная определению марганца, хрома и ванадия в легированных сталях и чугунах. Авторы сняли вольт-амперную кривую анодного окисления двухвалентного железа, установив по ней, что середина области диффузионного тока соответствует потенциалу  $+1,0$  в. При этом потенциале ни один из других элементов, присутствующих в растворе стали или чугуна, не может окисляться; поэтому до появления избыточного двухвалентного железа сила тока остается постоянной. Разработав в отдельности методики определения ванадия и хрома, авторы приложили свои данные к определению ванадия, хрома и марганца при совместном присутствии.

Метод заключается в следующем: сначала определяемые металлы переводятся в высшую степень окисления при помощи персульфата аммония, затем проводится титрование суммы ванадия, хрома и марганца раствором двухвалентного железа. После этого вновь производится окисление персульфатом, но к раствору после окисления добавляется хлорид натрия для восстановления марганца. Затем титруется сумма ванадия и хрома. Наконец, пользуясь тем, что германганат окисляет на холоду только ванадий, но не хром, авторы проводят селективное окисление восстановленного предыдущим титрованием ванадия и вновь титруют его двухвалентным железом. Хром и марганец определяются по разности из предыдущих титрований.

Этот метод был успешно применен Е. И. Гренберг и М. Я. Генце [44, 45] для определения марганца, хрома и ванадия в высоколегированных сталях и для определения малых количеств хрома в черных металлах. Авторы подчеркивают достоинства метода, считая, что он дает лучшие результаты, чем колориметрические методы определения хрома с применением дифенилкарбазона или объемные (с фенил-антрахиноновой кислотой в качестве индикатора).

Приведенные в работе [43] сравнения результатов анализа стандартных образцов стали с паспортными данными показывают, что амперометрический метод определения хрома и ванадия, основанный на окислительно-восстановительных реакциях, отличается высокой точностью и может найти прочное применение в заводской практике. Следует указать, что точность определений, основанных на реакциях окисления-восстановления, должна быть вообще выше точности определений, основанных на реакциях осаждения, так как в первом случае устраняются ошибки, вызванные растворимостью осадков, изменением поверхности твердого электрода, механическим воздействием осадка на электрод и т. д.

Через несколько месяцев после опубликования работы Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешовой [43] появилась работа Паркса и Агаши [46], в которой предлагается совершенно аналогичный и принципиально и практически метод определения ванадия и хрома. В этом случае определялись микрограммы хрома и ванадия в нефтяных маслах. Авторы рекомендуют простое приспособление для предохранения растворов двухвалентного железа от окисления: раствор его поступает в бюретку через металлический редуктор, присоединенный к сосуду, в котором хранится титрованный раствор.

Амперометрическое титрование при помощи бихромата калия предложено [47] для определения сотых долей миллиграмма меди и железа (также в нефтяных маслах); исследуемый раствор пропускается через серебряный редуктор, в котором железо восстанавливается до двух-, а медь — до одновалентного состояния. Раствор из редуктора поступает в раствор железных квасцов, окисляющий оба восстановленных иона, после чего образовавшееся двухвалентное железо титруется бихроматом. Если в растворе присутствовала только медь, то определение на этом заканчивается, если же медь и железо присутствовали совместно, то раствор из редуктора делится на алик-

вогные части: в одной титруется сумма железа и меди, как описано, а в другой — только двухвалентное железо после селективного окисления меди простой азотацией раствора. Медь определяется по разности.

Для определения трехвалентного железа и хрома рекомендуется также [48] окислительно-восстановительное титрование раствором четырехвалентного ванадия.

Наконец, к окислительно-восстановительным методам относится также уже упомянутое иодометрическое определение железа и меди.

Описанные методы показывают перспективность применения реакций окисления-восстановления в амперометрических титрованиях. Возможность применять селективные последовательные процессы окисления и восстановления в одном и том же растворе, т. е. в условиях, исключающих потери определяемого вещества, значительно расширяет область применения метода и делает его особенно ценным при выполнении анализа сложных смесей, содержащих несколько подлежащих определению компонентов. Совершенно очевидно, что подобные методы упрощают проведение анализа и способствуют повышению производительности лабораторий.

В заключение следует упомянуть о применении амперометрических методов для различных исследовательских целей. Так, высокая чувствительность индикаторных электродов — платинового и ртутного капельного — позволяет применять амперометрическое титрование для определения растворимости труднорастворимых соединений, для изуче-

ния состава образующихся осадков и т. д. Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешова [43] изучили характер взаимодействия щавелевой кислоты и ванадата в присутствии перманганата и установили, что перманганат индуцирует реакцию восстановления пятивалентного ванадия щавелевой кислотой.

Амперометрический метод применен для установления состава медно-карбонатного комплекса [49]; работами Н. Г. Човныка с сотрудниками [12, 13, 14] и нашими работами [2, 23, 24] установлены составы осадков ферро- и феррицианидов различных металлов и т. д.

В настоящей статье рассмотрены работы, выполненные в период 1949—1951 гг. Некоторые обобщающие данные по работам, выполненным до 1949 г., можно найти в обзорной статье И. А. Коршунова [50], а также в статьях Я. П. Гохштейна и А. М. Дымова [51].

В настоящее время интерес к амперометрическому титрованию заметно возрос как со стороны научно-исследовательских лабораторий, так и со стороны промышленности. Как можно видеть из данного обзора, собран уже довольно обширный экспериментальный материал, проведен ряд методических работ, имеются достаточные теоретические предпосылки для дальнейшего развития метода. Следует ожидать, что в ближайшем будущем число работ по амперометрии возрастет и метод займет в промышленных лабораториях, наряду с полярографией, то видное место, которого он вполне заслуживает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский и С. Березицкий, Коллекция оф. Чехословак кемикл Коммуникацише, I, 19 (1920), цит. по И. М. Кольтоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, Гоххимиздат (1948).
2. О. А. Софгина, А. П. Войлошикова и М. Т. Козловский, Известия АН Каз. ССР, серия химическая, вып. 3 (1949).
3. Ю. С. Дяликов, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, изд. АН СССР (1949).
4. Ш. Розенберг, И. Перрон и П. Кирк, Аналитика кемистри, 22, 1186 (1950).
5. И. Гонцалец Барредо и И. Тэйлор, Транзакции электрокемикл со-сайети, 92, 437 (1948).
6. Г. А. Бутенко и В. К. Пиндас, Заводская лаборатория, IX, 5—6 (1940).
7. В. Ф. Торошова, Е. А. Зимкин и А. А. Попель, Заводская лаборатория, XV, 4, 404 (1949).

8. М. Т. Беркович, Заводская лаборатория, XVI, 5, 558 (1950).
9. М. Т. Беркович и Л. П. Васильева, Заводская лаборатория, XVIII, 2, 179 (1952).
10. Г. С. Лузина, Заводская лаборатория, XV, 12, 1412 (1949).
11. А. Лангер, Индастриэл энд инжиниринг Кемистри, Аналитикл Эдиши, 9, 511 (1940).
12. Н. Г. Човнык и Г. А. Клейбс, Журнал аналитической химии, 5, 303 (1948).
13. Н. Г. Човнык и Н. Н. Кузьмина, Журнал аналитической химии, 2, 96 (1949).
14. Н. Г. Човнык, Н. Н. Кузьмина, А. Н. Галкина и Б. Я. Старик, Заводская лаборатория, 5, 517 (1949).
15. А. А. Попель и А. Т. Марунина, Заводская лаборатория, 6, 658 (1950).
16. Е. Нимер, Р. Хамм и Г. Ли, Аналитикл Кемистри, 22, 6, 790 (1950).
17. Р. Кальвода и И. Зыка, Хемике Листы про веды а промысл, 44, 1 (1950); цит. по С. А. 45, 5559 (1951).
18. Р. Кальвода и И. Зыка, Хемике Листы про веды а промысл, 45, 82 (1951); цит. по С. А. 45, 6533 (1951).
19. И. Кольтгоф и Г. Кон, Индастриэл энд инжиниринг Кемистри, Аналитикл эдиши, 5, 412 (1942).
20. Р. Буз и И. Кон, Аналитикл Кемистри, 23, 674 (1951).
21. Лайтинен и Бурде, Аналитикл Кемистри, 1265 (1951).
22. Г. А. Бутенко и Е. С. Рынская, Журнал аналитической химии, 3, 145 (1950).
23. О. А. Сонгина, А. П. Войлошникова и М. Т. Козловский, Заводская лаборатория, XVII, I, 3 (1951).
24. О. А. Сонгина, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, изд. АН СССР (1949).
25. О. А. Сонгина, А. П. Войлошникова и М. Т. Козловский, Известия АН Каз. ССР, серия химическая, вып. 4 (1951).
26. С. М. Петров, С. И. Невструева и М. Д. Циммерлинг, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, изд. АН СССР (1949).
27. И. Кольтгоф и П. Курода, Аналитикл Кемистри, 1306 (1951).
28. А. М. Занько, Доклады АН УССР, 27 (1940).
29. И. Кольтгоф и А. Лангер, Журнал Америкен Кемикл Сосайети, 211 (1940).
30. Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешова и Е. А. Сорочинский, Журнал аналитической химии, 2, 105 (1951).
31. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Журнал аналитической химии, 5, 286 (1949).
32. А. А. Занько и Л. И. Пантелеева, Журнал аналитической химии, 2, 109 (1951).
33. И. Шток, Металлурджи, № 237, 179; № 238, 229 (1949).
34. И. Кольтгоф и Р. Ионсон, Журнал оф Электрокемикл Сосайети, 98, 138 (1951).
35. А. Либерти и Е. Сервоис, Кемикл абстрэкс, 45, 68 (1950).
36. И. Кольтгоф и В. Харрис, Индастриэл энд инжиниринг Кемистри, Аналитикл эдиши, 161 (1946).
37. Н. Страфорд, Ф. Кропвер, А. Хамер, Аналист, № 886, 55 (1950).
38. И. Кольтгоф и В. Стрикс, Журнал Америкен Кемикл Сосайети, № 5, 1952 (1950).
39. А. Либерти, Агги акад. нацл. Личсей, 608 (1950).
40. Р. Элефсон и П. Мэчерли, Аналитикл Кемистри, 565 (1949).
41. С. Г. Богданов и Н. С. Сухобоква, Журнал аналитической химии, 6, 344. (1951).
42. И. П. Алимарин и Т. К. Кузнецов, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, Изд. АН СССР (1949).
43. Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешова, Заводская лаборатория, XVI, 6, 650 (1950).
44. Е. И. Гренберг и М. Я. Генис, Заводская лаборатория, XVI, 8, 1002 (1950).
45. Е. И. Гренберг и М. Я. Генис, Заводская лаборатория, XVIII, 2, 174 (1952).
46. Т. Паркс и А. Агацци, Аналитикл Кемистри, 22, 9, 1179 (1950).
47. Т. Паркс и Л. Ликкен, Аналитикл Кемистри, 22, 12, 1503 (1950).
48. Л. Мейтес, Журнал оф Кемикл Эдиешин, 27, 458 (1950).
49. Л. Мейтес, Журнал оф америкен Кемикл Сосайети, 72, I, 180 (1950).
50. И. А. Коршунов, Труды комиссии по аналитической химии, т. II (V), 96 (1949).
51. Я. П. Гохштейн и А. М. Дымов, Там же, 157 (1949).