

О. А. СОНГИНА

## АНОДНЫЙ ИОДИДНЫЙ МЕТОД АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

(Казахский государственный университет)

Амперометрическое определение серебра при помощи иодида калия, предложенное нами ранее [1, 2], основывается на восстановлении ионов серебра на платиновом микроэлектроде. Определение серебра проводится при потенциале ртуть-иодидного электрода сравнения, т. е. при  $+0,02$  в. В присутствии меди, также восстанавливающейся при этом потенциале, мы рекомендовали проводить титрование при потенциале  $+0,4$  в. Влияние трехвалентного железа устранялось связыванием его во фторидный комплекс [2, 3].

Изучение процессов анодного окисления различных ионов на платиновом микроэлектроде позволило предположить, что определение серебра окажется возможным по анодному принципу с использованием токов окисления иод-иона до свободного иода. В этом случае влияние меди и железа было бы полностью устранено, так как при потенциалах анодного окисления ионов иода восстановление меди и железа не может происходить.

Для проверки этого предположения нами были сняты вольт-амперные кривые иодида калия в различных средах. При снятии вольт-амперных кривых мы пользовались полярографом системы ППТ-2, изготовленным в экспериментальных мастерских Института энергетики Академии наук Каз. ССР, и зеркальным гальванометром типа М-21 чувствительностью  $1 \cdot 10^{-9}$  а. Платиновый электрод, служивший анодом, представлял собой проволоку длиной 4 мм, диаметром 0,5 мм. Скорость вращения электрода — около 400 об/мин. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, но приводимые ниже значения потенциалов пересчитаны на нормальный водородный электрод. Вольт-амперные кривые снимались «справа — налево», т. е. при постепенном увеличении положительной

поляризации электрода, причем показания гальванометра отсчитывались через 30 сек. после каждого изменения прикладываемого напряжения.

Амперометрическое титрование<sup>1</sup> выполнялось на обычной установке с платиновым электродом указанных выше размеров, с ртуть-иодидным электродом сравнения и зеркальным гальванометром типа М-3 с ценой деления  $3,2 \cdot 10^{-9}$  а, с соответствующим шунтом.

Величина рН фонов определялась потенциометрически с хингидронным электродом, а в щелочных растворах — при помощи индикаторов.

В качестве фонов при снятии вольт-амперных кривых мы применяли 1м. растворы следующих солей: нитрата, сульфата, хлорида, фосфата аммония; нитрата, хлорида, фосфата натрия, нитрата калия, а также 0,1м. растворы соляной и 0,1 и 1м. растворы серной кислоты. Особенный интерес представлял нитратный фон, поскольку целью работы являлось амперометрическое иодидное определение серебра, которое выполняется на нитратном фоне.

Результаты проведенных исследований показали, что окисление иодида происходит на всех испытанных фонах, но высота волны и ее конфигурация различны. Так, на фоне двухзамещенного фосфата натрия (рН около 10) в 0,0008 м. растворе иодида калия высота волны составляет всего два деления шкалы гальванометра (при шунте 1:512), как это видно на рис. 1, а, кривая 1. Для сравнения на том же рисунке приведены вольт-амперные кривые соответствующих фонов, рН которых лежит в пределах 6—10. Окисление иодида начинается во всех случаях независимо от состава фона и его рН (кроме только что упомянутого двухзамещенного фосфата натрия)

<sup>1</sup> Амперометрическое титрование серебра иодидом калия выполнено студенткой-дипломанткой Н. М. Самородовой.

при потенциале  $+0,55$  в, т. е. весьма близком к нормальному потенциалу системы  $J_2/2J^-$  ( $+0,53$  в). При этом же потенциале начинается окисление иодида и в кислых растворах (рис. 1, б). Если бы раствор содер-

потенциалов  $+0,8$ — $+1,2$  в; при  $pH \approx 6$  этой площадки нет, и некоторый перегиб волны наблюдается лишь при потенциале около  $+1,45$  в; в растворах же,  $pH$  которых меньше 6, наблюдаются две волны, причем

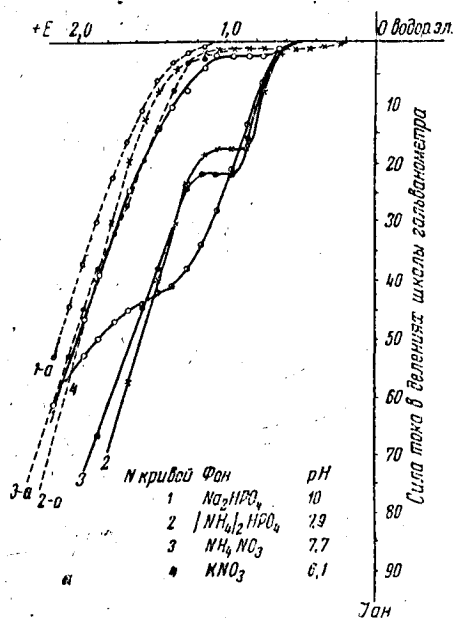
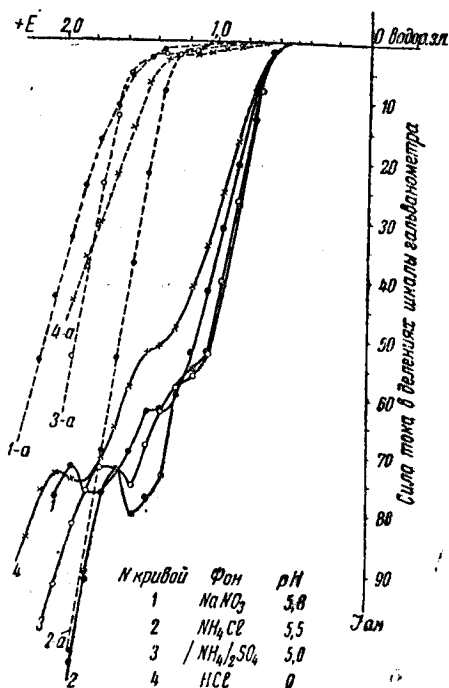


Рис. 1. Вольт-амперные кривые окисления иод-иона. Концентрация иод-иона  $0,0008$  м/л (пунктиром даны кривые соответствующих фонов)



жал равные концентрации иод-иона и свободного иода, то вольт-амперная кривая этой полностью обратной системы пересекла бы ось нулевого тока (ось абсцисс) при этом потенциале. Независимость окислительного потенциала системы  $J_2/2J^-$  от  $pH$  раствора (при  $pH$  не выше 8) подчеркивается в руководствах по объемному анализу [4].

Как видно из рис. 1, а и б, после начала окисления кривые практически сливаются вплоть до достижения потенциала около  $+0,75$  в. При дальнейшем увеличении положительной поляризации ход кривых резко меняется в зависимости от  $pH$  фона. Все кривые, изображенные на этих рисунках, относятся к одной и той же концентрации иодида ( $0,0008$  м/л). При  $pH \approx 7$ — $8$  получаются вполне отчетливые площадки диффузионного тока в области

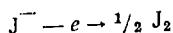
вторая волна сопровождается более или менее резким максимумом. Появление максимума на кривой, снятой с платиновым вращающимся электродом, обычно указывает на резкое изменение состояния поверхности электрода или на изменение самого электродного процесса.

Следует отметить, что воспроизводимость приведенных на рисунках кривых вполне удовлетворительная. Отсчет силы тока следует производить через 30 сек. после изменения напряжения, так как постоянно силы тока достигается не сразу; эти колебания особенно велики в кислых растворах. Так, в 2н. растворе серной кислоты колебания достигали 20 мм шкалы гальванометра (при цунте 1:512). Устойчивые значения силы тока достигаются после того, как начинается окисление ионов  $OH^-$ . На графиках этот момент

относится к той части кривых, которая идет параллельно кривой соответствующего фона.

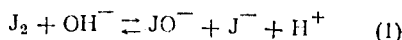
Для установления влияния кислотности раствора проводился следующий опыт: была снята вольт-амперная кривая иодида на фоне сульфата аммония, рН которого составлял 4,97 (кривая 1, рис. 2). Затем к этому же раствору была добавлена капля концентрированного раствора аммиака, в результате чего рН раствора увеличился примерно до 8. Полученная вольт-амперная кривая изображена на рис. 2 (кривая 2): площадка диффузионного тока между +0,9 и +1,2 в стала более отчетливой, высота волны совпала с высотой волны для той же концентрации иодида на фоне фосфата аммония с близким значением рН (кривая 2, рис. 1, а). Затем раствор стоял некоторое время без тока, но при перемешивании, после чего вновь была снята вольт-амперная кривая 3. Сила тока возросла почти вдвое, площадка диффузионного тока уменьшилась, но второй волны и максимума, наблюдаемых в кислых растворах, нет. Величина рН раствора составляла в этом случае около 6,5—7 за счет поглощения углекислоты воздуха и частичного улетучивания аммиака.

Описанный ход кривых позволяет предполагать, что при потенциалах между +0,55 в и при примерно +0,7—+0,8 в на фоне любого состава, рН которого не превышает 8, происходит окисление иод-иона до свободного иода. Кривая представляет собой анодную ветвь обратной катодно-анодной волны системы  $J_2/2J^-$ . В растворах с рН = 6,5—8 появляется площадка диффузионного тока окисления иодида, так как электродный процесс, протекающий по реакции

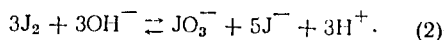


в нейтральных и слабо щелочных растворах, на этом заканчивается. В растворе же происходит вторичный процесс: свободный иод, выделившийся на аноде в ничтожно малых количествах, связывается при-

сутствующими в растворе ионами  $OH^-$  в ионы  $JO^-$  по уравнению



или [5]:



Поэтому в растворах, рН которых выше 6,5—7, свободный иод не участвует в электродной реакции при дальнейшем повышении потенциала.

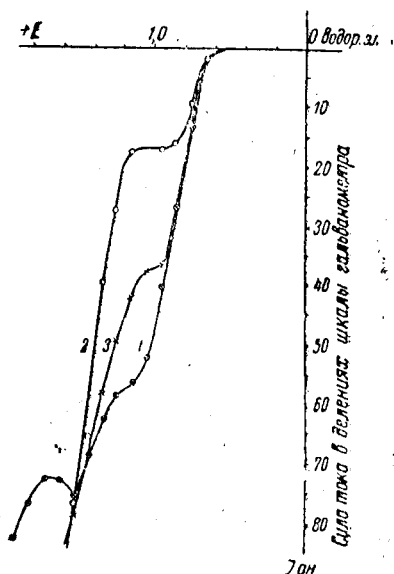
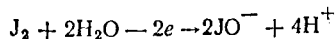


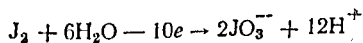
Рис. 2. Вольт-амперные кривые на фоне сульфата аммония:

1 — без добавления аммиака, рН = 5; 2 — с добавлением одной капли аммиака, рН ~ 8; 3 — тот же раствор через некоторое время, рН ~ 7

В более кислых растворах свободный иод, выделяющийся на аноде и не успевающий продиффундировать вглубь раствора, подвергается, по видимому, дальнейшему электродному окислению по реакции



или



при высоких положительных значениях потенциала (+1,0 и выше, см. кривые рис. 1, б).

В пользу предположения об анодном окислении иод-иона до  $JO_3^-$  говорит и тот факт, что высота волны диффузионного тока в растворах с рН меньше 6 в некоторых случаях

почти в 5 раз выше, чем в слабо щелочных растворах (окисление свободного иода до  $\text{JO}_3^-$  происходит при участии 5 электронов).

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы систем, образованных свободным иодом, ионами  $\text{J}^-$ ,  $\text{JO}^-$  и  $\text{JO}_3^-$  довольно близки между собой, и если потенциал системы  $\text{J}_2/2\text{J}^-$  не зависит от pH, то по-

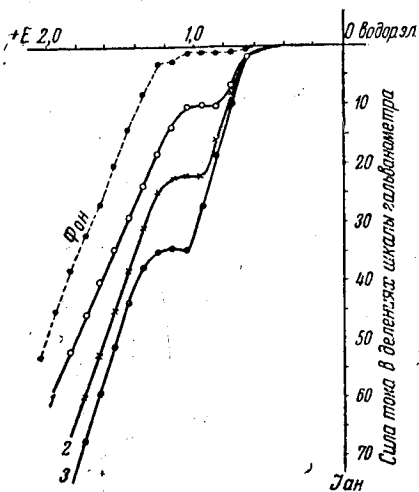


Рис. 3. Вольт-амперные кривые окисления иодида калия на фоне нитрата аммония:

1 —  $4 \cdot 10^{-4}$  м/л КJ; 2 —  $8 \cdot 10^{-4}$  м/л КJ;  
3 —  $1,2 \cdot 10^{-3}$  м/л КJ

тенциалы остальных систем, в которых участвуют ионы кислорода, должны зависеть от pH среды. Все эти факты, наряду с чисто химическим взаимодействием продуктов электронной реакции между собой и с основными компонентами раствора, приводят к чрезвычайной лабильности систем, образующихся в кислых растворах. Отмеченные выше сильные колебания силы тока при потенциалах между +1,2 и +1,7 в как раз и указывают на неустойчивость образующихся продуктов анодного окисления и на их изменение с течением времени.

Об анодном окислении иод-иона и иода на вращающемся платиновом электроде в солянокислой среде упоминают И. П. Алимарин и С. И. Терин [6], а также Е. М. Скобец с сотрудниками [7], не останавливаясь на более подробном рас-

смотрении этого вопроса. Несколько более детально этот же вопрос рассмотрен Кольтгофом и Иорданом [8, 9], которые считают, что окисление свободного иода происходит с образованием положительно заряженного одновалентного катиона  $\text{J}^+$  (что, в сущности, равноценно образованию отрицательно заряженного иона  $\text{JO}^-$ , так как  $\text{J}^+ + \text{HON} \rightleftharpoons \text{JO}^- + 2\text{H}^+$ ).

Кольтгоф и Иордан получили в фосфатном буфере при  $\text{pH} = 8$  высокую волну без площадки диффузионного тока и с очень глубоким максимумом. Этот результат противоречит нашим данным. Отсутствие характерной для указанного pH волны окисления иодида следует объяснить тем, что кривая, очевидно, снималась авторами без достаточной выдержки, в результате чего сила тока не успевала достигнуть постоянных значений. Аналогичные кривые были получены и нами, когда кривая снималась по максимальным значениям силы тока в момент «броска».

В качестве фона для дальнейших работ нами был выбран раствор нитрата аммония, в котором получают вполне отчетливые волны окисления иодида, причем концентрация фона не сказывается на высоте или форме волны. Этот фон оказывается наиболее удобным еще и потому, что он образуется после разложения пробы азотной кислотой и нейтрализации аммиаком. Пропорциональность между высотой волны диффузионного тока иодида на фоне нитрата аммония и концентрацией иодида соблюдается достаточно строго, как это видно из кривых рис. 3.

Потенциал анода при титровании серебра был выбран +1,0 в; этот потенциал полностью обеспечивает диффузионный ток при концентрациях иодида до 0,0025 м/л, что соответствует избытку иодида в количестве 0,5 мл 0,1м. раствора на 20 мл титруемого раствора после конечной точки, т. е. вполне достаточно для построения кривой амперометрического титрования.

Было исследовано влияние солей меди, железа, свинца и цинка на

определение серебра. Количество серебра составляет от 0,57 до 11,4 мг в объеме 20 мл (т. е. концентрация серебра была порядка  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  м/л). Количество же солей ме-

анодного иодидного амперометрического определения серебра может быть использован для замены пробирного метода, например при анализе черновой меди.

Результаты определения серебра анодным иодидным амперометрическим методом

Ванто серебра мг	Найдено серебра						
	без фона	на фоне 1м. раствора нитрата аммония	в присутствии				
			2,24 г Fe	1,28 г Cu	1,28 г Cu и 2,24 г Fe	1,3 г Zn	4,15 г Pb
0,57	—	—	—	0,55	0,55	0,55	0,55
1,14	—	1,09	1,09	1,31	1,31	1,09	1,09
2,28	2,18	—	—	—	—	—	—
3,42	—	—	3,49	3,27	3,27	3,27	—
4,56	4,36	4,14	—	—	—	—	—
5,70	—	—	5,45	5,97	5,45	5,45	5,45
6,84	6,98	—	—	—	—	—	—
9,15	9,15	9,15	—	—	—	—	—
11,4	10,9	—	10,9	—	10,9	10,9	—
13,7	13,1	13,1	—	—	—	—	—

ди, железа, цинка и свинца достигало молярных концентраций, т. е. при содержании 0,57 мг серебра количество меди было приблизительно в 2500 раз больше, чем количество серебра, железа — в 4500 раз, цинка — в 2500 раз и свинца — в 8200 раз. Более высокие концентрации этих ионов, превышающие 1 м/л, нами не испытывались, но есть основания считать, что указанные количества не являются предельными.

В таблице приведены результаты титрования серебра.

Присутствие меди, железа, свинца и цинка не мешает ни химическому процессу, протекающему в растворе, ни электродной реакции окисления иод-иона. Это дает основание предполагать, что предлагаемый метод

### Выводы

1. Исследовано анодное окисление иод-иона на различных фонах и показано, что для практических целей следует использовать диффузионный ток окисления иодида на платиновом вращающемся электроде на фоне нитрата аммония при потенциале анода +1,0 в.

2. Предложен анодный амперометрический метод определения серебра при помощи иодида калия.

3. Показано, что анодное амперометрическое определение серебра возможно в присутствии подавляющих количеств меди, железа, свинца и цинка, в связи с чем оно может найти применение для замены пробирного метода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Сонгина, А. П. Войлошников и М. Т. Козловский, Известия АН Каз. ССР, серия химическая, вып. 3 (1949).

2. О. А. Сонгина, А. П. Войлошников и М. Т. Козловский, Известия АН Каз. ССР, серия химическая, 4 (1951).

3. О. А. Сонгина, Заводская лаборатория, XIX, 887 (1952).

4. И. М. Кольтофф и Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат (1941).

5. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig (1922).

6. И. П. Алимарин и С. И. Терин, Заводская лаборатория, XX, 18 (1954).

7. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко и В. Д. Рябоконь, Заводская лаборатория, XVII, 8, 899 (1951).

8. I. M. Kolthoff a. J. Jordan, Anal. Chem. 25, 1833 (1953).

9. I. M. Kolthoff a. J. Jordan, J. Am. Chem. Soc., 75, 1571 (1953).