

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546.56+546.72

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III)
 И МЕДИ(II) МЕРКУРОНИТРАТОМ

В. М. ТАРАЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Г. С. АЧАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 VI 1972

Разработан метод амперометрического титрования железа (III) и меди (II) меркуронитратом. Титрование проводится по току восстановления определяемых ионов в 0,5—5,0 н H_2SO_4 при потенциале +0,3 в с применением платинового индикаторного электрода. Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдается при титровании $4,0 \cdot 10^{-3}$ — $4,0 \cdot 10^{-5}$ М растворов железа и $2,8 \cdot 10^{-3}$ — $3,2 \cdot 10^{-5}$ М растворов меди. Возможно определение меди в присутствии железа(III) и железа(II) в присутствии меди.

Метод применен для определения миллиграммовых количеств железа и меди в руде, минеральной воде и силикатных образцах.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Описанные в литературе [1] редуктометрические методы амперометрического определения железа (III) часто осуществляются с использованием в качестве титрантов неустойчивых реагентов.

Редуктометрический метод амперометрического определения меди (II) нашел применение в виде общеизвестного косвенного йодометрического варианта [1,2].

Ранее были показаны возможности применения обладающих постоянным титром растворов меркуросолей для непосредственного редуктометрического определения железа и меди.

При этом были разработаны потенциометрические и обычные титриметрические методы редуктометрического определения этих элементов [3].

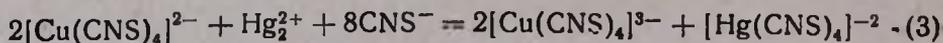
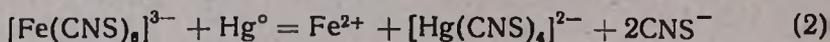
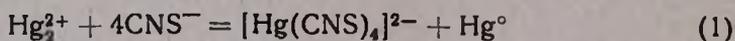
Настоящее исследование посвящено меркуроредуктометрическому определению миллиграммовых количеств железа (III) и меди (II) амперометрическим методом.

Экспериментальная часть

Раствор меркуронитрата готовили растворением навески соли $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в дистиллированной воде; титр этого раствора устанавливали по йодату калия [3]. Раствор железа (III) готовили из железоаммонийных квасцов, а титр устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Раствор

меди готовили растворением точной навески электролитической меди марки «х. ч.».

Опыты проводили на собранной амперометрической установке. В качестве индикаторного электрода был применен платиновый электрод. Электродом оравнения служил ртутьоридный электрод. Для выбора оптимального потенциала были сняты вольт-амперные кривые растворов железа (III) и меди (II) на фоне серной кислоты в присутствии роданида, необходимого для повышения восстановительного потенциала меркуро-иона [3] и протекания реакций:



Результаты представлены на рис. 1 и 2.

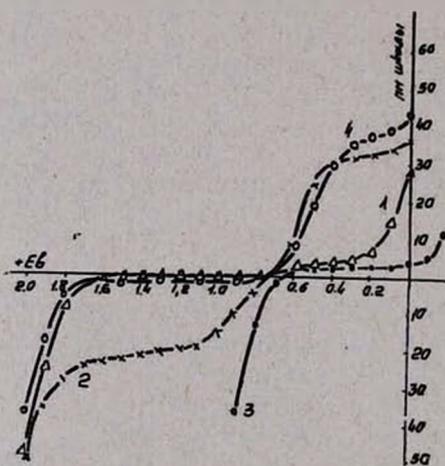


Рис. 1. Вольт-амперные кривые 1 — 1 M серной кислоты; 2 — $1,4 \cdot 10^{-4}$ M меркуронитрата на фоне 1 M серной кислоты; 3 — 0,04 M роданида аммония на фоне 1 M серной кислоты; 4 — $1 \cdot 10^{-4}$ M железа(III) на фоне 1 M серной кислоты в присутствии 0,04 M роданида.

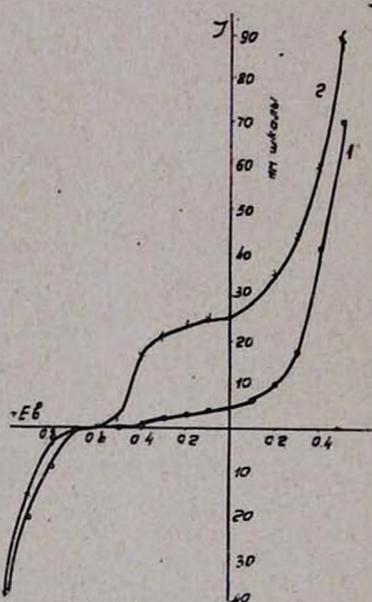
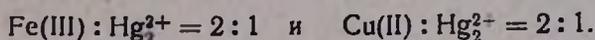


Рис. 2. Вольт-амперные кривые: 1 — 1 M серной кислоты в присутствии 0,2 M роданида; 2 — $3 \cdot 10^{-4}$ M раствора меди на фоне 1 M серной кислоты в присутствии роданида.

При потенциале $+0,3-0,0$ в наблюдается горизонтальный участок диффузионного тока, величина которого пропорциональна концентрации железа и меди. В дальнейшем литрование проводили при потенциале $+0,3$ в по току восстановления указанных ионов. Эквивалентная точка фиксируется согласно уравнениям реакций 1, 2 и 3 при мольном отношении:



Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдается при титровании $4,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-5}$ М растворов железа (III) и $2,8 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-5}$ М растворов меди. Амперометрическое титрование железа (III) и меди (II) меркуронитратом осуществимо в 0,5—5,0 н растворах серной кислоты. При дальнейшем повышении кислотности наблюдается разложение роданида с выделением сероводорода, что нарушает стехиометрию реакции. Концентрация роданида калия может варьировать от 0,04 и до 0,2 М в зависимости от содержания железа и меди. Титрование по анодному току окисления реагента (+1,5 в) (рис. 1, кр. 4) неосуществимо, так как сам роданид в этих условиях окисляется на платиновом электроде (рис. 1, кр. 3).

Результаты амперометрического титрования железа (III) и меди (II) меркуронитратом, обработанные методом математической статистики, представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты амперометрического титрования железа(III) меркуронитратом и их математическая обработка; $n=4$, $\alpha=0,95$

Взято, мг Fe	Найдено, мг Fe \bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверит. интервал $\bar{X} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$
218,57	220,40	1,51	$220,40 \pm 1,08$	0,68
109,01	109,06	2,08	$109,06 \pm 2,90$	1,88
88,23	88,00	2,93	$88,00 \pm 4,10$	3,33
44,02	43,69	0,99	$43,69 \pm 0,70$	2,25
21,86	22,17	0,44	$22,17 \pm 0,60$	1,47
19,82	19,19	0,05	$19,19 \pm 0,07$	0,25
6,58	6,62	0,06	$0,62 \pm 0,04$	0,90
4,19	4,24	0,06	$4,24 \pm 0,04$	1,41

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования меди(II) меркуронитратом и их математическая обработка; $n=4$, $\alpha=0,95$.

Взято, мг Cu	Найдено, мг Cu \bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверит. интервал $\bar{X} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$
0,108	0,11	0,001	$0,11 \pm 0,0014$	0,92
1,02	1,05	0,003	$1,05 \pm 0,005$	0,327
2,03	2,17	0,017	$2,17 \pm 0,013$	0,77
3,81	3,83	0,109	$3,83 \pm 0,15$	2,50
4,318	4,49	0,172	$4,49 \pm 0,14$	3,50

Амперометрическому титрованию южелеза, а также меди меркуро-нитратом не мешают ионы марганца, хрома, титана, никеля. Поскольку железо и медь дают электродную реакцию при одном и том же потенциале, они мешают друг другу, что устраняется связыванием Fe(III) в пиррофосфатный или фторидный комплекс. Для определения железа в присутствии меди сначала определяют медь (с маскированием железа пиррофосфатом), а затем сумму меди и железа с использованием реакции, протекающей в присутствии роданида [3]:

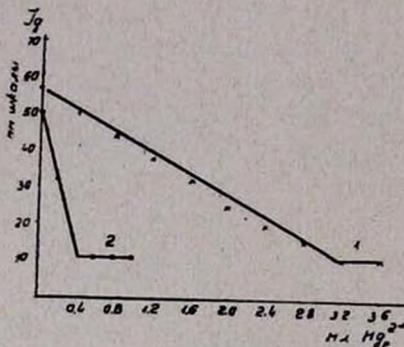
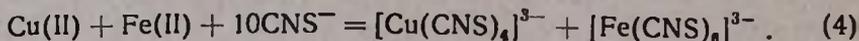


Рис. 3. Кривые амперометрического титрования: 1 — 1 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М меди в присутствии 2 мл $9,87 \cdot 10^{-3}$ М железа(III) и 4 мл 10^{-3} М железа(II), 2 — 1 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М меди и 2 мл $9,87 \cdot 10^{-3}$ М железа(III) в присутствии 0,2 М фторида калия $[\text{Hg}_2^{2+}] = 3,54 \cdot 10^{-3}$ М г-ион/л.

Образующееся при этом (в эквивалентном меди количестве) трехвалентное железо титруется меркуронитратом в сумме с имеющимся в исследуемом растворе железом (III). Железо определяется по разности (рис. 3). Разработанные методы амперометрического титрования железа (III) и меди (II) были применены к определению железа в силикатных образцах и минеральной воде, а также к определению меди в руде (табл. 3).

Таблица 3
Результаты определения железа и меди меркуронитратом

Наименование образца	Найдено	Методом амперометрического титрования
Минеральная вода „Джермук“	Методом добавок 0,00024 Fe	0,00026
Шамот № 355	Бихроматным методом 2,54 Fe	2,50
Кирпич шамотный	Бихроматным методом 1,79 Fe	1,75
Сульфидная медная руда*	0,12 Cu	0,12

* Стандартный образец.

Х о д а н а л и з а

Навеску (шамотового кирпича, хромомagneзитового кирпича или доломита) сплавляют с 6-кратным избытком смеси соды и буры (2:1) в течение 15 минут при температуре 900—1000°. После охлаждения содержимое тигля переносят серной кислотой (1:3) в стакан, доводят до определенного объема и титруют при +0,3 в в присутствии 0,04 н роданида и 2,0 н серной кислоты рабочим раствором меркуронитрата. Конечную точку титрования определяют графически. При анализе минеральных вод проводили предварительное концентрирование, кремнийсодержащие образцы разлагали смесью плавиковой и серной кислот. Образцы, содержащие медь, растворяют в смеси соляной и азотной кислот с последующей денитрацией.

ԵՐԿԱԹԻ(III) ԵՎ ՊՂՆՁԻ(II) ԱՄՊԵՐՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ
ՄԵՐԿՈՒՐՆԻՏՐԱՏՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻՎՈՎԱ և Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ

Մշակված է մեթոդը նիտրատով երկաթի (III) և պղնձի (II) ամպերոմետրական տիտրման եղանակ: Դիֆուզիոն հոսանքի և կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կախում դիտվում է երկաթի(III) $4,0 \cdot 10^{-3}$ — $4,0 \cdot 10^{-5}$ Մ և պղնձի(II) $2,8 \cdot 10^{-3}$ — $3,2 \cdot 10^{-5}$ Մ լուծույթների դեպքում: Տիրումը կատարվում է ըստ որոշվող իոնների վերականգնման հոսանքի:

Հնարավոր է երկաթը տիտրել պղնձի ներկայությամբ և հակառակը: Եղանակը կիրառվել է երկաթի և պղնձի որոշման համար Զերմուկի հանքային ջրերի, № 355 շամոտի, շամոտային աղյուսի և պղնձի սուլֆիդային հանքաքարի մեջ:

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF IRON(III) AND
COPPER(II) WITH MERCURONITRATE

V. M. TARAYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and G. S. HAJARIAN

A method of amperometric titration of iron(III) and copper(II) with mercuronitrate has been elaborated. This method was used for determination of iron and copper in minerals and mineral waters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967.
2. J. Stock, Analyst, 91, 280 (1966).
3. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.