

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.257.5+546.59

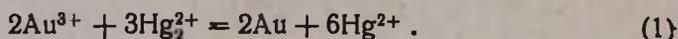
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЗОЛОТА (III)
МЕРКУРО-ИОНОМ С ОДНИМ И ДВУМЯ
ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 13 VI 1973

Для редуктометрического определения некоторых элементов в высшей степени валентности могут быть использованы растворы меркуро-солей, отличающиеся высокой устойчивостью. Особый интерес представляет меркуроредуктометрическое определение золота (III). Реакция протекает с достаточной скоростью согласно уравнению



Вышеописанная реакция положена в основу потенциометрического [1] и амперометрического [2] методов определения золота (III) меркуро-ионом. В последней работе титрование проводили на графитовом электроде по току восстановления золота (III). Однако известно, что титрование предпочтительнее проводить по анодному току (исключается мешающее влияние многих ионов, дающих электродные реакции при данном потенциале, уменьшается величина остаточного тока, более четким становится перегиб на кривой титрования). Вместе с тем меркуро-ион на платиновом электроде дает ярко выраженную волну окисления.

Целью данной работы является выявление возможности амперометрического титрования золота (III) по анодному току реагента—меркуро-иона, а также титрования золота (III) с двумя поляризованными электродами («биамперометрическое» титрование).

Экспериментальная часть

Раствор золота (III) готовили растворением золотохлористоводородной кислоты. Титр устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией к. т. т. В качестве рабочего раствора применяли нитрат или перхлорат ртути (I), титр которых устанавливали по йодату калия [1]. Опыты проводили на обычной амперометрической

установке (индикаторный электрод—платиновый вращающийся микро-электрод, электрод сравнения—меркурийдодидный). При титровании с двумя поляризованными электродами использованы платиновые пластинки с площадью 1 см^2 .

Были сняты вольтамперные кривые фона, золота (III) и меркуро-иона (рис. 1, кр. 1,2,3). Как видно из рис. 1, титрование по току окисления реагента возможно проводить при $+1,4 \text{ в}$. Кривая титрования имеет форму «б», перегиб очень четкий, эквивалентная точка фиксировалась при мольном отношении $\text{Au (III)} : \text{Hg}_2^{2+} = 2:3$ в соответствии с реакцией (1).

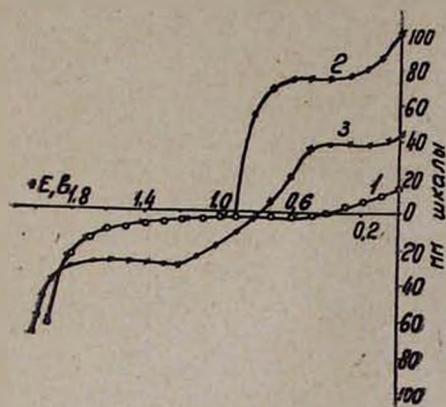


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1— $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; 2— $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ золота(III); 3— $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $9,37 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ меркуро-иона.

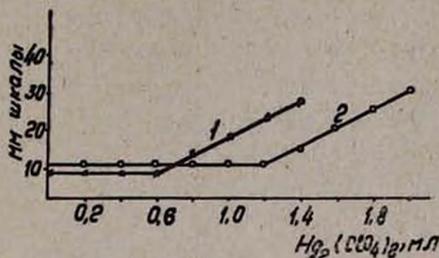


Рис. 2. Биамперметрическое титрование золота(III) меркуронитратом: 1— $1,0 \text{ мл } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M Au(III)}$; 2— $2,0 \text{ мл } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M Au(III)}$.

Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдается при титровании $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ растворов золота (III). Изучено влияние кислотности на титрование золота (III) меркуро-ионом. Титрование возможно в $0,1$ — 2 M растворах серной и азотной кислот. Титрование золота (III) меркуронитратом с двумя электродами проводили в 1 M серной кислоте. Для выбора величины налагаемого на электроды напряжения были использованы вольтамперные кривые (рис. 1). Как видим, меркуро-ион способен как окисляться, так и восстанавливаться на платиновом электроде; при этом образуется хорошо обратимая система. Следовательно, налагаемое на электроды напряжение может быть минимальным в пределах $0,1 \text{ в}$.

Результаты титрования при $0,1 \text{ в}$ представлены на рис. 2.

До достижения эквивалентной точки в растворе нет ионов, обеспечивающих катодный и анодный процессы; по этой причине сила тока близка к нулю. После эквивалентной точки появляется ток за счет окисления и восстановления избыточного количества меркуро-иона. Возможно титрование $1 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} M растворов золота (III).

Результаты титрования золота (III) меркуро-ионом и их математическая обработка представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения золота(III) и их математическая обработка ($n=5$), $\alpha=0,95$

Au(III), мг		$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$	Примечание
взято	найдено				
4,925	4,785	$\pm 1,634 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \pm 1,87 \cdot 10^{-2}$	0,34	Амперометр. и бипер. титрование
3,940	3,750	$\pm 4,31 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \pm 4,9 \cdot 10^{-2}$	1,1	.
1,970	1,980	$\pm 2,96 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \pm 3,3 \cdot 10^{-2}$	1,49	.
0,985	0,981	$\pm 1,31 \cdot 10^{-2}$	$0,981 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	1,33	.
0,1970	0,1962	$\pm 3,25 \cdot 10^{-3}$	$0,196 \pm 3,73 \cdot 10^{-3}$	1,7	.
0,0985	0,0979	$\pm 3,31 \cdot 10^{-4}$	$0,0979 \pm 3,8 \cdot 10^{-4}$	0,34	.
0,00985	0,00981	$\pm 5,83 \cdot 10^{-5}$	$0,0098 \pm 6,7 \cdot 10^{-5}$	0,59	.
0,004925	0,00488	$\pm 3,5 \cdot 10^{-5}$	$0,00488 \pm 4,1 \cdot 10^{-5}$	0,7	.
0,002462	0,002451	$\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$0,00245 \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	0,61	Амперометр. титрование

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, «Меркуроредуктометрия», Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.
2. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, № 5, 1968.