ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 2, 1976

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.25+546.57.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА ФЕРРОЦИАНИДОМ КАЛИЯ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1975

Предложен метод амперометрического титрования серебра ферроцианидом калия на платиновом индикаторном электроде. Титрование проводится как по току восстановления серебра без наложения напряжения, так и по анодному току реагента. На фоне нитрата калия возможно титрование 4.10^{-3} —1.10^{-6} М растворов серебра. Метод апробирован при анализе отработанной фотопленки.

Рис. 2, библ. ссылок 3.

Для амперометрического определения серебра [1] на практике наиболее широкое применение нашли тиомочевина и иодид. Однако они не лишены недостатков. Тиомочевина образует с серебром в зависимости от условий целый ряд соединений различного состава, что требует строгой стандартизации условий. Иодид же—соединение неустойчивое, и его раствор нельзя приготовить по точной навеске, а титр нуждается в систематической проверке. Следовательно, поиск новых реактивов для амперометрического титрования серебра является вполне оправданным.

С этой точки зрения наше внимание привлек ферроцианид калия. В аналитической химии ферроцианид калия широко применяется для определения целого ряда элементов. Правильно приготовленный [2], он удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к рабочим растворам, и не изменяет титр в течение 6—7 месяцев. С серебром ферроцианид калия образует труднорастворимый осадок ($Пр = 10^{-41}$) и, следовательно, может служить в качестве реагента для его определения.

Кальвода [3] разработал амперометрический метод определения серебра ферроцианидом калия на ртутном капельном электроде. Из-за токсичности ртути и ее большой затраты применение этого метода ограничено.

Целью данной работы является выяснение возможности разработки метода определения серебра ферроцианидом калия на платиновом вращающемся микроэлектроде.

Работа проводилась на собранной амперометрической схеме. При анализе полученных вольт-амперных кривых выяснилось, что серебро восстанавливается на платиновом электроде, начиная с +0,4 *в*, образуя на вольт-амперной кривой четко выраженный участок. Ферроцианид калия окисляется в интервале от +0,8 до +1,4 *в* (рис. 1).

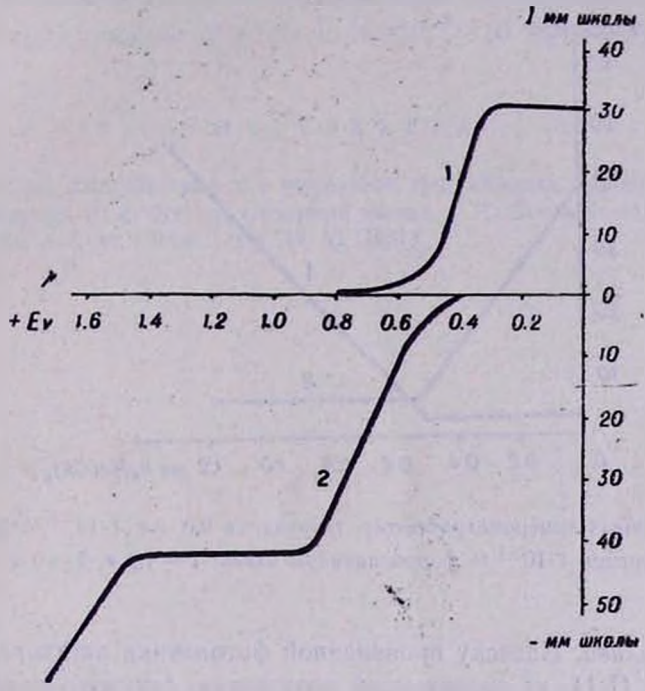

Рис. 1. Вольт-амперные кривые реагирующих компонентов: 1 — $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора серебра. 2 — $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора ферроцианида калия.

Таким образом, амперометрическое титрование серебра ферроцианидом возможно как по току восстановления серебра, так и по току окисления реактива. Кривые амперометрического титрования имеют соответственно вид «а» и «б» (рис. 2).

Амперометрическое титрование серебра ферроцианидом отмечает завершение химической реакции при мольном отношении Ag:R=4:1. Следовательно, состав образующегося осадка соответствует формуле $Ag_4[Fe(CN)_6]$. При титровании серебра ферроцианидом калия были изучены различные фоны: 0,1 *н* серная и азотная кислоты, а также нитрат калия. При этом наблюдается прямая пропорциональная зависимость между концентрацией и током. На фоне серной и азотной кислот возможно титрование $3 \cdot 10^{-3} — 1 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л*. На фоне нитрата калия интервал расширяется и равен $4 \cdot 10^{-3} — 1 \cdot 10^{-6}$ *г-ион/л*.

Данные амперометрического титрования серебра ферроцианидом калия были подвергнуты математической обработке. Относительная ошибка не превышает 1,2%.

Предложенный метод применен для определения серебра в отработанной фотопленке.

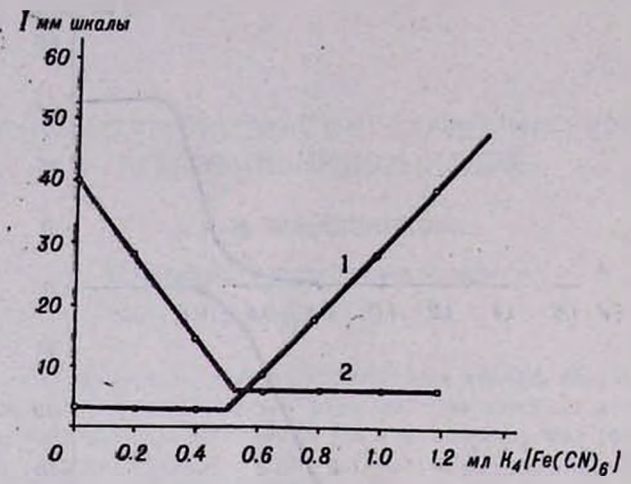

Рис. 2. Кривая амперометрического титрования 2,0 *мл* $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора серебра $1 \cdot 10^{-4}$ М ферроцианидом калия: 1 — 1,3 *в*, 2 — 0 *в*.

Ход анализа. Навеску проявленной фотопленки растворяли в азотной кислоте (1:1), не содержащей хлор-ионов, денитрировали двукратным выпариванием до влажных солей, разбавляли до 100 *мл* раствором фона и аликвотную часть титровали раствором ферроцианида калия. Результаты определения серебра в фотопленке: получено методом непосредственного титрования—1,67, методом добавок—1,69% Ag.

ԱՐԾԱԹԻ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՖԵՐՈՑԻԱՆԻԴՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Մշակված է արծաթի ամպերաչափական տիտրման եղանակ ըստ արծաթի կատոդային և կալիումի ֆերոցիանիդի անոդային հոսանքների։ Դիֆուզիոն հոսանքի և կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կապը նկատվում է $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ գ-իոն/լ Ag լուծույթներում։

Մշակված մեթոդով կատարված է արծաթի որոշում կինոժապավենում։

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF SILVER BY POTASSIUM FERROCYANIDE

G. N. SHAPOSHNICOVA

An amperometric titration method has been worked out according for the determination of silver by potassium ferrocyanide. This method allows the determination of silver in 4×10^{-3}—10^{-6} *g-ion/l* solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. А. Сонгина,* Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 298.
2. *И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер,* Объемный анализ, т. II, Химиздат, М., 1952, стр. 373.
3. *R. Kalvoda, J. Lyka,* Chem. Listy, 45, 82 (1951).