

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА ПРИ ПОМОЩИ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Рубеановодородная кислота как аналитический реактив обладает рядом ценных свойств [1]. Ее легко получить в чистом виде, она не содержит в своем составе кристаллизационной воды и отвечает требованиям, предъявленным к хорошему "исходному" веществу.

Стандартные растворы рубеановодородной кислоты, приготовленные по точной навеске не меняют своего титра на протяжении многих месяцев.

Рубеановодородная кислота была предложена для спектрофотометрического определения меди [2], кобальта [3], никеля [4], свинца [5], таллия [6], палладия [7] и ряда других элементов.

Нами было проведено спектрофотометрическое исследование системы "Азотнокислородное серебро-рubeановодородная кислота<sup>1</sup> - вода" [8] и было установлено:

1. При взаимодействии иона серебра и  $RH_2$  образуется крайне мало растворимый рубеанат серебра, имеющий строение

$$\begin{array}{c}
 HN=C-C=NH \\
 | \quad | \\
 Ag-S-S-Ag
 \end{array}$$

2. Реакция протекает очень быстро и количественно. На основании полученных результатов появилась возможность использовать данную реакцию между  $AgNO_3$  и  $RH_2$  для разработки амперометрического метода определения серебра.

Спиртовой раствор рубеановодородной кислоты готовился из дважды перекристаллизованного препарата "ИРЕА", высушенного при  $110^\circ C$  до постоянного веса.

0,001 м раствор  $RH_2$  готовили растворением точной навески. Титр раствора  $AgNO_3$  устанавливался по Фольгарду. Вольтамперные кривые снимали на полярографе ПА-3. Для амперометрического титрования использовали установку, собранную из лабораторных деталей (рис. 1). Попытка провести амперометрическое титрование с ртутным капельным электродом не увенчалась успехом, очевидно вследствие того, что металлическая ртуть непосредственно взаимодействует с ионами серебра, восстанавливая их до металла.

<sup>1</sup>В дальнейшем рубеановодородная кислота  $H_2NCSCSNH_2$  обозначается -  $RH_2$ .



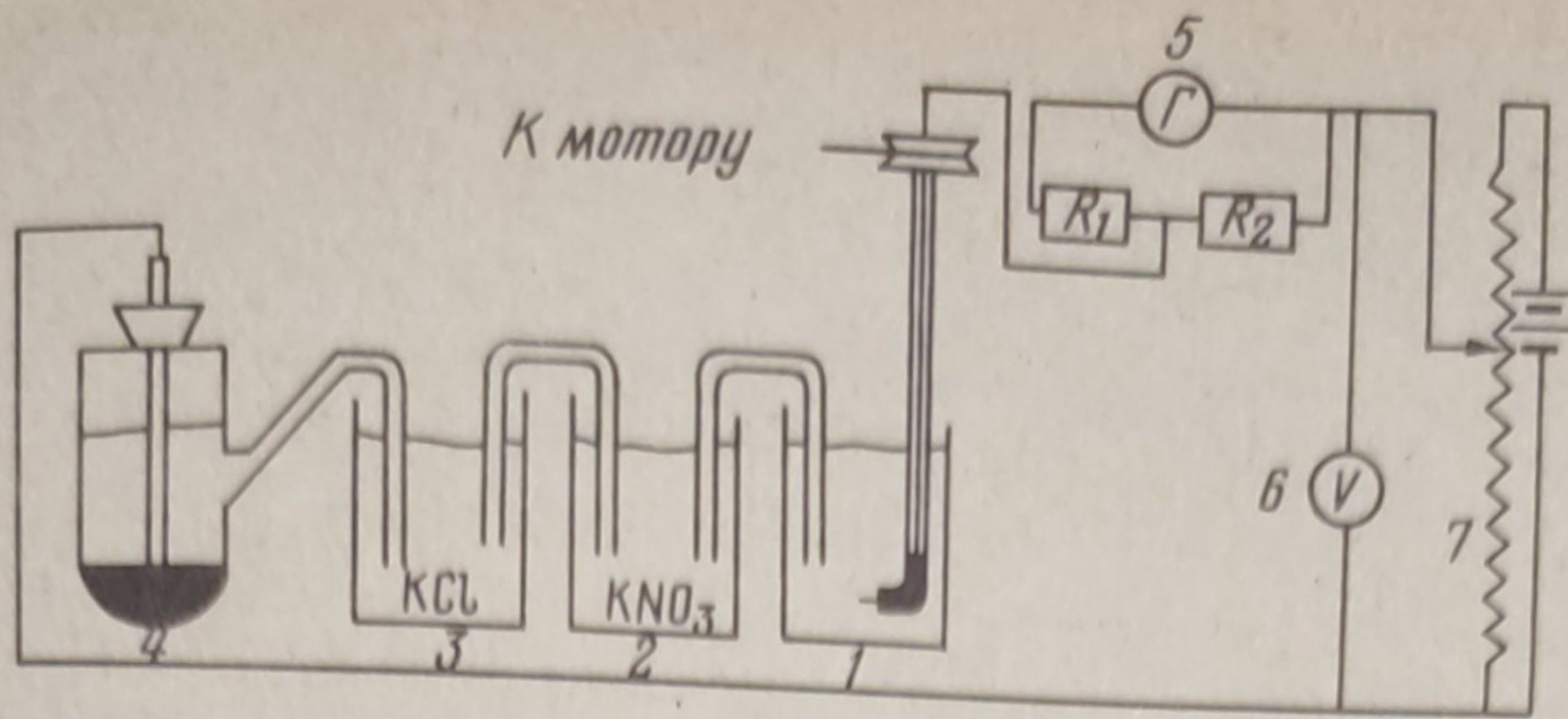


Рис. 1. Экспериментальная установка амперометрического титрования:

1—сосуд для титрования; 2—промежуточный сосуд, наполненный  $KNO_3$ ; 3—промежуточный сосуд с  $KCl$  (насыщенной); 4—каломелевый электрод (насыщенный); 5—гальванометр с чувствительностью  $10A/дел$ ; 6—вольтметр (с ценной деления  $—0,02$ ); 7—реостат на 150; и шунтирующие сопротивления, позволяющие изменять чувствительность гальванометра в широких пределах

По этой причине в дальнейшем в качестве индикаторного электрода применялся платиновый вращающийся (600 оборотов в минуту) электрод. Индифферентным электролитом служил раствор  $0,05$  м  $HNO_3$ .

Для выбора потенциала индикаторного электролита была снята вольт-амперная кривая раствора серебра (рис. 2).

На основании полученных данных дальнейшее амперометрическое титрование иона серебра рубеоноводородной кислотой проводили при потенциале  $0,25$  в. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый.

Само титрование (табл. 1) производилось следующим образом. В ячейку электролизера вводилось определенное количество исследуемо-

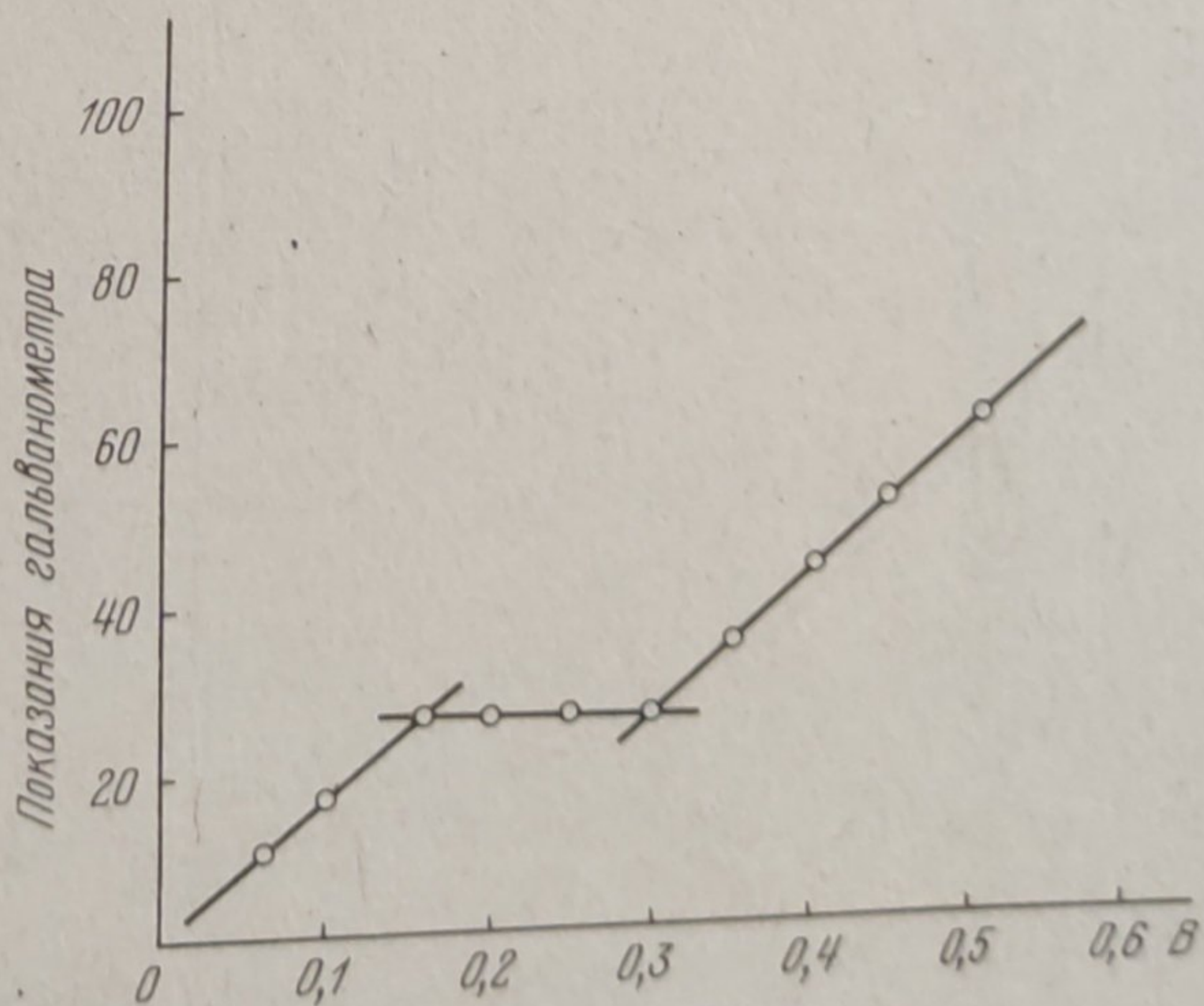


Рис. 2. Вольтамперная кривая раствора серебра



Табл. 1 Амперометрическое титрование серебра рubeановодородной кислотой в присутствии преобладающего количества посторонних ионов

Катионы	Взято серебра 0,0863 мг	
	Молярное относительное количество катионов	Найдено
Cö	500	0,0863
Ni	500	0,0863
Cd	500	0,0884
Pe	250	0,0854
Mn	500	0,0865
Cr	500	0,0841
Fe	250	0,0854

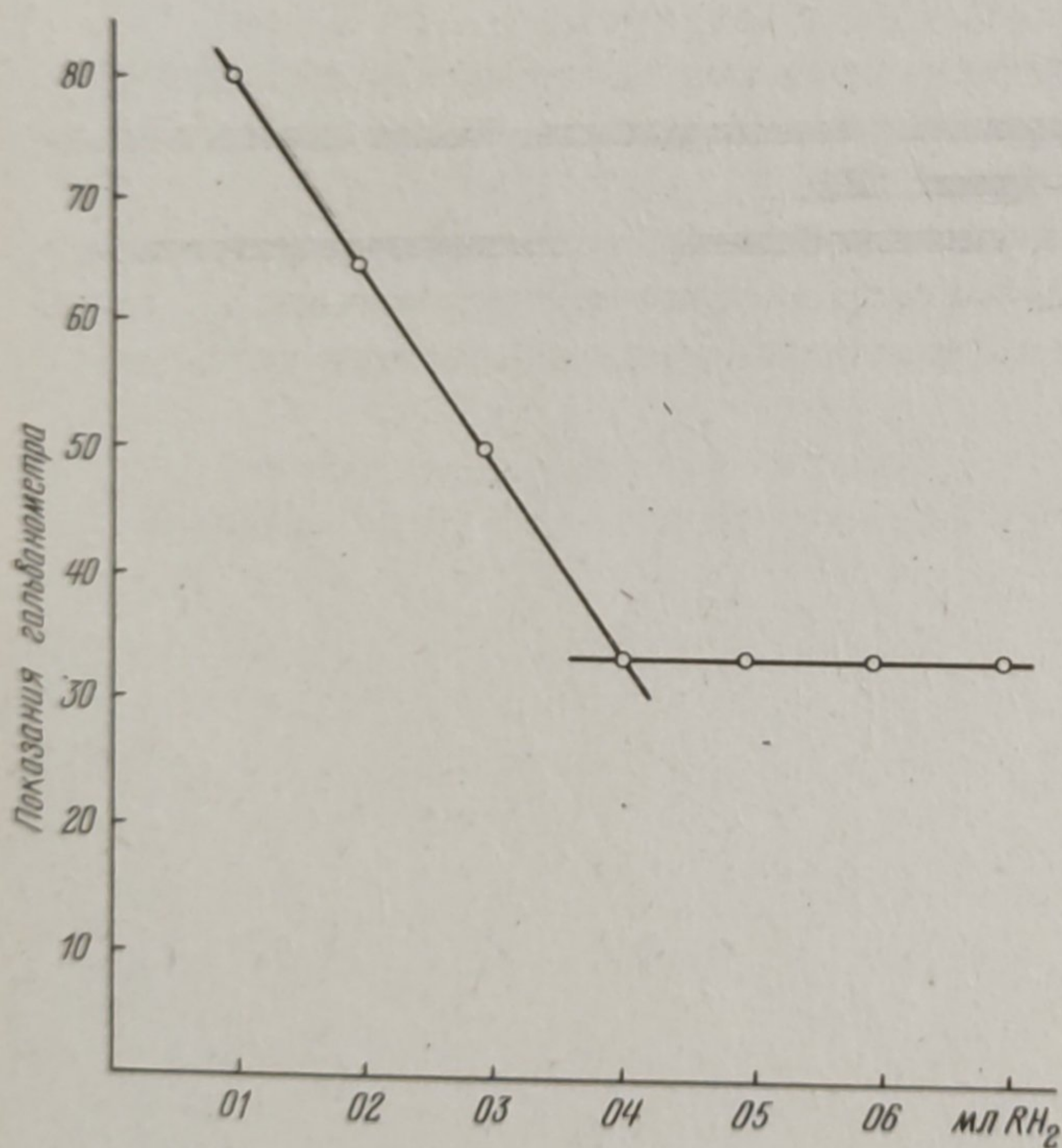


Рис. 3. Кривая амперометрического титрования серебра рubeановодородной кислотой

го раствора азотнокислого серебра, 1 мл 1 м раствора азотной кислоты и вода до объема 20 мл.

Рubeановодородная кислота вводилась из микробюретки небольшими порциями.

Отчет показаний гальванометра производился через 30 сек. после прибавления реактива.



Положение конечной точки определяли графически.  
При применяемом потенциале индикаторного электрода рубеановодородная кислота не восстанавливается и получаются кривые титрования вида  $\simeq$  (рис. 3).

Статистическая обработка определения серебра дала следующие результаты: число определений  $n = 13$ ; средний результат  $\bar{x} = 0,227$  мг Аг; средняя квадратичная ошибка среднего арифметического

$$S_{\bar{x}} = 1,41 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Точность прямого измерения } \epsilon_{0,95} = 3,07 \cdot 10^{-3}$$

Вероятная относительная погрешность метода

$$\pm \frac{\epsilon_{\alpha}}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,94\%$$

#### Выводы

1. Установлена возможность амперометрического титрования серебра рубеановодородной кислотой.
2. Показана возможность определения серебра в присутствии ряда посторонних ионов.

#### Литература

1. P. Ray, P. M. Ray. J. Ind. Chem. Soc. 3, 118. (1926).
2. И.В. Тананаев, Х.Я. Левитман. ЖАХ, 4, 4,212 (1949).
3. И.В. Тананаев, Л.М. Шапиро. ЖНХ 2, 6, 1424 (1957).
4. И.В. Тананаев, Х.Я. Левитман. Сб. Научн. тр. БПИ, вып. 44, 418 (1954).
5. Х.Я. Левитман, Е.И. Руцкая, Н.И. Карпович. Сб. Научн. тр. БПИ, вып. 87, 45 (1959).
6. Л.С. Михалевич, Х.Я. Левитман. Вести АН БССР (сер. химич.), № 3—55 (1966).
7. Х.Я. Левитман. Р.П. Дейч. Сб. Химия и хим. технолог., вып. 7. Минск, 1967, 27.
8. Х.Я. Левитман, В.А. Каменко. Общ. и прикл. химия, вып. 5. Минск, 1972, 85.