

УДК 543.34

Ф. И. Мальчик*, К.Ю. Тыщенко, С. М. Калугина, А. П. Курбатов

Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы*E-mail: frodo-007@mail.ru

Потенциометрическое определение пероксодисерной кислоты в процессе электролиза серной кислоты

Предложены два потенциометрических метода определения пероксодисерной кислоты в процессе электролиза серной кислоты (потенциометрическое титрование и метод прямой потенциометрии), основанных на ее взаимодействии с известным избытком титрованного раствора Fe^{2+} .

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, метод прямой потенциометрии, пероксодисерная кислота, соль Мора.

F.I. Malchik, K.Yu. Tishenko, S.M. Kalugina, A.P. Kurbatov

Potentiometric determination of peroxodisulfuric acid during electrolysis sulfuric acid

Two potentiometric method were proposed for determining peroxodisulfuric acid at the electrolysis of sulfuric acid (potentiometric titration method and direct potentiometry). Titration based on interaction of sulfuric acid with excess of Fe^{2+} in solution.

Key words: potentiometric titration, direct potentiometry, peroxodisulfuric acid, Mohr's salt.

Ф.И. Мальчик, К.Ю. Тыщенко, С.М. Калугина, А.П. Курбатов

Күкірт қышқылы электролизінің процесіндегі перексодискүкірт қышқылының потенциометриялық анықталуы

Күкірт қышқылы электролизінің процесіндегі перексодискүкірт қышқылын анықтаудың екі потенциометрлік әдісі ұсынылды (потенциометрлік титрлену және потенциометрияның тура әдісі). Титрлену Fe^{2+} ерітіндісінің артық мөлшерімен күкірт қышқылының эрекеттесуіне негізделген.

Түйін сөздер: потенциометрлік титрлену, потенциометрияның тура әдісі, перексодискүкірт қышқылы, Мор тұзы.

Введение

Пероксодисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) является полупродуктом в процессе электрохимического синтеза перекиси водорода из серной кислоты. В то же время $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ сама является сильным окислителем и может быть использована как экологически чистый окислитель в различных химико-технологических процессах. Актуальным остается определение пероксодисерной кислоты в сернокислых растворах для отслеживания ее количественного образования в процессе электрохимического синтеза перекиси водорода.

Система $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ является малореакционной способной в окислительно-восстановитель-

ных реакциях, несмотря на большое значение электродного потенциала $E_0 = 2,01 \text{ В}$ и действует как окислитель на большинство восстановителей с очень малой скоростью. Как известно, медленно протекающие реакции непригодны для прямого титрования, так как оно в этом случае не только затянулось бы, но не могло бы быть выполнено достаточно точно [1].

Скорость протекания реакции восстановления может быть увеличена за счет добавления избытка восстановителя. Так в случае добавления известного избытка Fe(II) в сернокислой среде к растворам пероксодисерной кислоты, наблюдается количественное восстановление $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов.

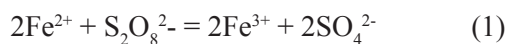
Поэтому в случае с пероксодисульфат-ионами применяют метод обратного титрования, так как при добавлении к раствору, содержащему $S_2O_8^{2-}$ -ионы избытка восстановителя реакция протекает количественно.

Следует отметить, что скорость реакций $S_2O_8^{2-}$ -ионов с различными неорганическими восстановителями изменяется в очень широких пределах. Так, константа удельной скорости реакции $S_2O_8^{2-} - Fe(II)$ при 25° и $\mu = 0$ равна $141 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, а константа удельной скорости реакции с бромидом всего лишь $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [2].

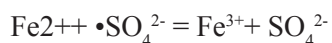
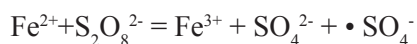
Поэтому большинство титриметрических методов определения пероксодисульфатов основано на их взаимодействии с сульфатом железа (II) или солью Мора $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$. Эти методы очень просты, правильны и точны.

При определении $S_2O_8^{2-}$ -ионов солью железа (II) к анализируемому раствору прибавляют в избытке титрованный раствор соли Мора. Затем непрореагировавшее $Fe(II)$ титруют раствором окислителя (MnO_4^- , Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$). В других случаях титруют образующееся $Fe(III)$ стандартным раствором ЭДТА с салициловой кислотой к качестве индикатора [3, 4].

Кольтоф, Медалья и Рои полагают, что общая реакция



протекает в две стадии:



Первая стадия определяет скорость процесса и приводит к образованию радикал-иона $\bullet SO_4^-$. При медленном добавлении железа(II) к пероксодисульфату как в присутствии кислорода, так и без него, молярное соотношение железа и пероксодисульфата оказывается менее 2:1. Возможно, имеет место индуцированное разложение, хотя оно происходит в значительно меньшей степени и фактически кислорода обнаружить не удается [5].

С аналитической точки зрения немаловажен тот факт, что реакция между $S_2O_8^{2-}$ и железом(II)

подчиняется предсказанной стехиометрии 1:2 только тогда, когда железо(II) присутствует в избытке или быстро прибавляется к окислителю. При низких концентрациях железа(II) или при медленном его добавлении стехиометрия может уменьшаться до соотношения 1 : 1,1, по-видимому, под влиянием конкурирующих побочных реакций промежуточного сульфатного ион – радикала [2].

Как видно из вышеприведенных примеров, определение пероксодисерной кислоты основано на ее окислительно-восстановительных свойствах. Поэтому было рассмотрено потенциометрическое определение $S_2O_8^{2-}$ -ионов с использованием Red-Ox-электрода.

Эксперимент

В качестве модельных растворов пероксодисерной кислоты использовали водные растворы пероксодисульфата натрия. В реактиве первоначально устанавливали количественное содержание исходного вещества по ГОСТ 4146 титриметрическим определением с солью Мора (таблица 1) [6].

Потенциометрическое титрование $S_2O_8^{2-}$ -ионов проводили, фиксируя точку эквивалентности, используя в качестве индикатора потенциал между хлорид-серебряным электродом сравнения и измерительным платиновым Red-Ox-электродом. Конечная точка титрования определялась большими изменениями (скачком) потенциала потенциометра. В качестве потенциометра использовали ионномер – И-160 МИ.

Точку эквивалентности определяли графически по прямой зависимости потенциала от объема титранта (V) (интегральная кривая) и по методу Грана, откладывая по оси ординат изменение потенциала на объем порции титранта как функцию объема титранта – $\Delta E/\Delta V - f(V)$ (дифференциальная кривая).

Результаты и обсуждение

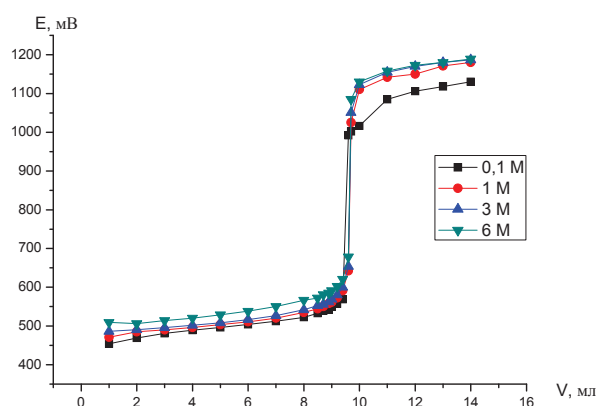
Полученные результаты по титриметрическому и потенциометрическому определению $S_2O_8^{2-}$ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчёт погрешности измерений титриметрического и потенциометрического определения $S_2O_8^{2-}$ -ионов

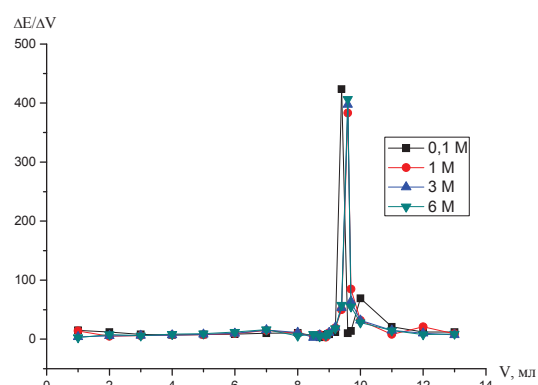
Титриметрическое определение $S_2O_8^{2-}$, г/дм ³				Потенциометрическое определение $S_2O_8^{2-}$, г/дм ³		
№	X_i	$X_i - X_{cp}$	$(X_i - X_{cp})^2$	X_i	$X_i - X_{cp}$	$(X_i - X_{cp})^2$
1	10,35	0,03	0,0009	10,40	0,01	0,0001
2	10,40	0,02	0,0004	10,38	0	0
3	10,35	0,03	0,0009	10,38	0	0
4	10,40	0,02	0,0004	10,40	0,01	0,0001
5	10,40	0,02	0,0004	10,38	0,02	0,0004
n=5	$X_{cp}=10,38$		$\Sigma(X_i - X_{cp})^2=0,003$	$X_{cp}=10,36$		$\Sigma(X_i - X_{cp})^2=0,0006$
			$S = 0,0274$			$S = 0,012$
			D			D
			d			d

Из приведённых данных видно, что потенциометрическое определение обладает меньшей погрешностью измерений.

Так как определение пероксодисерной кислоты необходимо для контроля ее концентрации в ходе электролиза серной кислоты, было изучено влияние концентрации серной кислоты на определение $S_2O_8^{2-}$ -ионов (рисунок 1).



а – интегральная кривая



б – дифференциальная кривая

Рисунок 1 – Потенциометрические кривые определения Fe(II) перманганатом калия на фоне серной кислоты разной концентрации

Как видно из рисунка 1 увеличение кислотности раствора не влияет на определение точки эквивалентности и величину скачка потенциала, что особенно наглядно видно на дифференциальной кривой (рисунок 1, б).

Для подтверждения высокой скорости протекания реакции $S_2O_8^{2-}$ -ионов с избытком Fe(II) прове-

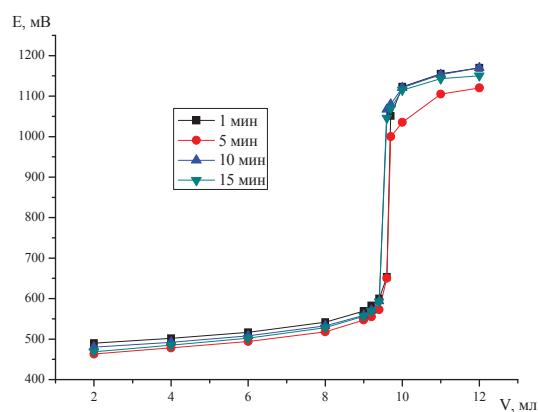
дено титрование перманганатом непрореагировавшего Fe(II) через разные промежутки времени после прибавления к нему $S_2O_8^{2-}$ -ионов (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что время выдержки не влияет на протекание реакции, т.е. количественное восстановление происходит сразу. При этом на дифференциальной кривой видно, что скачок по-

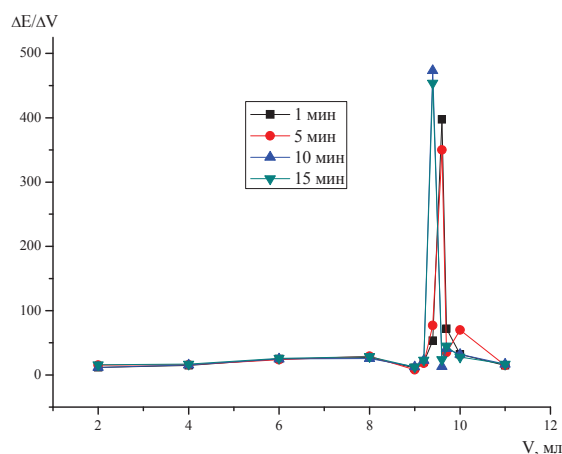
тенциала в точке эквивалентности немного выше при более длительном времени выдержки (рисунок 2, б).

Чтобы определить минимальный избыток Fe(II), необходимый для быстрого количественного восстановления $S_2O_8^{2-}$ -ионов, рассмотре-

ны различные исходные отношения восстановителя и окислителя Fe(II) : $S_2O_8^{2-}$: 4:1; 2:1; 1,5:1 и 1,15:1. Начало измерения Red-Ох-потенциала образующейся пары Fe^{3+}/Fe^{2+} соответствовало моменту введения окислителя в раствор Fe^{2+} (рисунок 3).

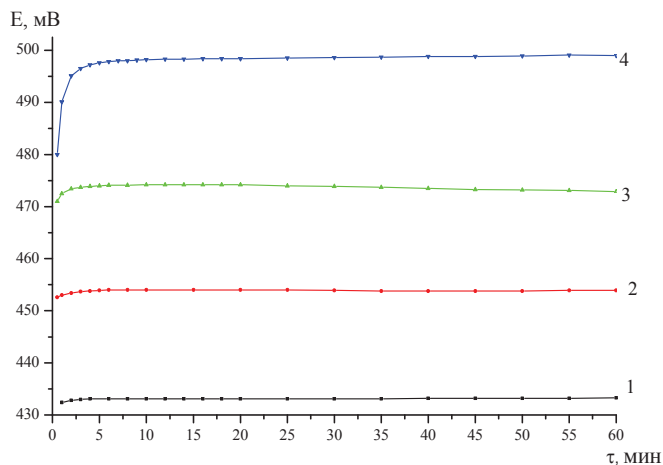


а – интегральная кривая



б – дифференциальная кривая

Рисунок 2 – Потенциометрические кривые определения Fe(II) перманганатом калия при разном времени выдержки после добавления $S_2O_8^{2-}$ -ионов



Отношение концентраций восстановителя и окислителя Fe(II) : $S_2O_8^{2-}$:
1 – 4:1; 2 – 2:1; 3 – 1,5:1; 4 – 1,15:1

Рисунок 3 – Изменение потенциала системы Fe^{3+}/Fe^{2+} во времени при разном отношении Fe(II) : $S_2O_8^{2-}$

Из рисунка 3 следует, что оптимальным отношением можно считать 4:1 и 2:1, при дальнейшем уменьшении содержания Fe(II) реакция начинает замедляться. Так при отношении 1,5:1 потенциал устанавливается через 4 минуты, а при почти эквивалентных соотношениях окис-

лителя и восстановителя (1,15:1), потенциал устанавливается не менее 7 минут. Также из графика видно, что образующиеся в результате реакции пары Fe^{3+}/Fe^{2+} и $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ стабильны и не разрушаются со временем, тем самым не изменяя потенциал системы.

Известно, что реакция восстановления пероксодисульфат-ионов ускоряется введением каталитических добавок, к которым относятся ионы Ag(I) [2, 3] и Fe(III) [7].

В случае, когда определение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов проводят с Fe(II) , образующиеся в ходе реакции ионы Fe(III) одновременно катализируют реакцию восстановления.

В ходе электролиза серной кислоты в электролите обычно присутствуют добавки, служащие для увеличения перенапряжения кислорода на аноде. К таким добавкам относятся HF , HCl , KCNS , NH_4CNS и их смеси. Поэтому было рассмотрено потенциометрическое определение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов в присутствии Cl^- и CNS^- -ионов.

Потенциометрическое титрование Fe(II) перманганатом калия в присутствии роданид-ионов не дает скачка потенциала в точке эквивалентности, из чего следует, что в присутствии SCN^- определение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ невозможно.

В то же время необходимо отметить, что в ходе проведения электролиза H_2SO_4 , когда используют непроточный электролизер, часть CNS^- -ионов при высоком потенциале анода окисляется, и продукты окисления адсорбируются на поверхности платинового анода. Другая часть роданида может реагировать с образующимися в ходе электролиза H_2O_2 и H_2SO_5 [7]. Поэтому по истечении некоторого времени в растворе роданид не обнаруживается.

Потенциометрическое титрование Fe(II) в присутствии Cl^- -ионов показало, что они не влияют на скачок потенциала в точке эквивалентности.

В ходе проведения эксперимента было обнаружено, что раствор соли Мора с определенным объемом и концентрацией без добавления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов имеет стабильный начальный Red-Ox-потенциал. Это объясняется тем, что даже в свежеприготовленном растворе соли Мора присутствуют в малых количествах ионы Fe^{3+} , при наличии которых устанавливается равновесный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. При введении окислителя происходит химическая реакция окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с соответствующим изменением потенциала раствора. При изменении отношения концентраций Red-Ox пары, потенциал раствора должен устанавливаться в соответствии с уравнением Нернста. Изменение потенциала напрямую зависит от количества

прибавляемого окислителя, который в результате химической реакции изменяет отношение концентраций $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в смеси. Из этого следует, что возможно определение концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ путем прямой потенциометрии.

При этом должны выполняться следующие условия:

При этом должны выполняться следующие условия:

а) реакция $\text{Fe}^{2+} + e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ должна быть обратимой;

б) отсутствие в растворе дополнительных Red-Ox пар;

в) должно происходить количественное восстановление $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в реакции с восстановителем (ионы Fe^{2+}).

Количественное (эквивалентное) протекание окислительно-восстановительной реакции можно увидеть при рассмотрении угла наклона прямой на графике ($\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] - E$). Из уравнения Нернста данный угол наклона для Red-Ox пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ должен составлять 0,059.

Для подтверждения полноты протекания реакции (1) был проведен следующий эксперимент.

К 20 см³ 0,1 н раствора соли Мора добавляли 10 см³ 10% H_2SO_4 для подкисления и 50 см³ H_2O . Измеряли Red-Ox- потенциал данного раствора без добавки окислителя. Затем в полученную смесь приливали по 0,2 см³ пероксодисульфата натрия концентрацией 1 н и измеряли потенциал. Последующую порцию раствора пероксодисульфата натрия добавляли после установления постоянного значения потенциала, который предположительно и представлял собой равновесный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ после окисления Fe(II) .

Теоретический потенциал ($E_{\text{теор}}$) системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при добавлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов был рассчитан по формуле:

$$E_{\text{теор}} = E^0 + 0,059 \times ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) \quad (2)$$

где $E_{\text{теор}}$ – теоретический потенциал, рассчитанный из уравнения Нернста с учетом превращения $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$;

E^0 – стандартный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

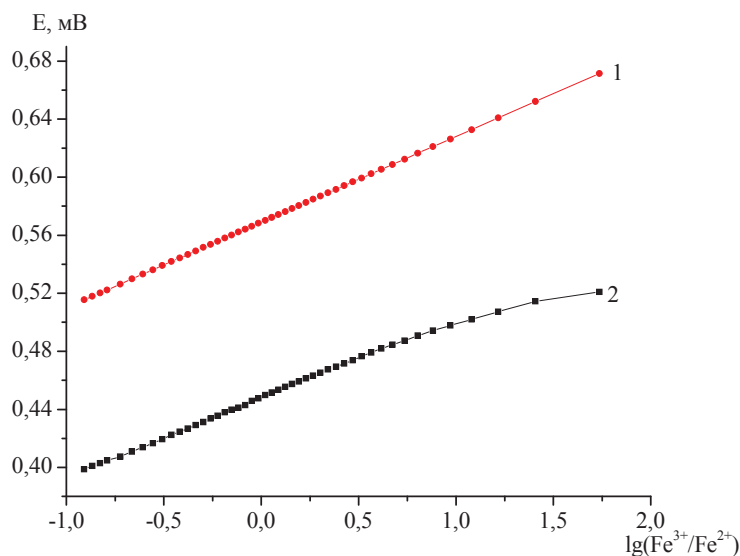
Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Теоретические и экспериментальные потенциалы, полученные в результате окислительно-восстановительной реакции между $S_2O_8^{2-}$ -ионами и Fe^{2+}

Объем ($Na_2S_2O_8$), см ³	масса ($Na_2S_2O_8$), г	[Fe^{2+}], моль /л	[Fe^{3+}], моль /л	$lg(Fe^{3+}/Fe^{2+})$	$E_{теор}$	$E_{эксп}$	$E_{теор} - E_{эксп}$
0,100	0,001	0,011	0,001	- 0,909	0,515	0,399	0,116
0,200	0,002	0,011	0,002	- 0,867	0,518	0,401	0,117
0,300	0,003	0,011	0,002	- 0,828	0,520	0,403	0,117
0,400	0,004	0,011	0,002	- 0,791	0,522	0,405	0,117
0,600	0,006	0,010	0,002	- 0,724	0,526	0,408	0,118
0,800	0,009	0,010	0,002	- 0,663	0,530	0,411	0,119
1,000	0,011	0,010	0,002	- 0,608	0,533	0,414	0,119
1,200	0,013	0,010	0,003	- 0,556	0,536	0,417	0,119
1,400	0,015	0,009	0,003	- 0,507	0,539	0,419	0,120
1,600	0,017	0,009	0,003	- 0,462	0,542	0,422	0,120
1,800	0,019	0,009	0,003	- 0,418	0,544	0,425	0,119
2,000	0,021	0,009	0,004	- 0,376	0,547	0,427	0,120

На основании рассчитанных и экспериментально полученных потенциалов был построен

график зависимости ($lg[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] - E$) (рисунок 4).



1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальная кривая

Рисунок 4 – Зависимость Red-Ox потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} в ходе реакции между $S_2O_8^{2-}$ -ионами и Fe^{2+}

Как видно из графика (рисунок 4), теоретическая кривая, как и должно быть, имеет прямолинейный вид с углом наклона = 0,059. Экспе-

риментальная кривая так же имеет прямолинейный участок, но затем начинает изгибаться. Это связано с тем, что реакция протекает количе-

ственно (эквивалентно) только при избытке ионов Fe^{2+} . Установление потенциала при избытке восстановителя происходит примерно через 0,5–1,5 мин, а приближаясь к точке эквивалентности время установления стабильного потенциала возрастает от 10 до 30 минут, что говорит о медленной скорости реакции и неполноте взаимодействия между окислителем и восстановителем при эквивалентных соотношениях.

Прямолинейный участок экспериментальной кривой практически параллелен теоретической кривой, что может говорить о полноте протекания реакции. При сравнении величины теоретического потенциала и экспериментального видно, что разность между ними ($E_{\text{теор}} - E_{\text{эксп}}$) (таблица 2, графа 8) на прямолинейном участке постоянна и имеет среднее значение $\approx 0,12$ В. Эта разность скорее всего объясняется тем, что ионы

Fe^{2+} и Fe^{3+} находятся в закомплексованном состоянии, так как соль Мора $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ представляет собой сложное соединение в котором присутствуют ионы аммония, что сказывается на понижении экспериментально фиксируемого потенциала. Охарактеризовать более точно прямолинейный участок экспериментальной кривой получается при отсечении крайних точек (рисунок 5).

При таком представлении данной зависимости (рисунок 5) видно, что экспериментальная кривая имеет четко выраженный прямолинейный участок с углом наклона 0,056. Следовательно, логарифм отношения $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ прямолинейно зависит от массы прибавляемого окислителя. Расширение данного участка прямой возможно при увеличении концентрации ионов Fe^{2+} .

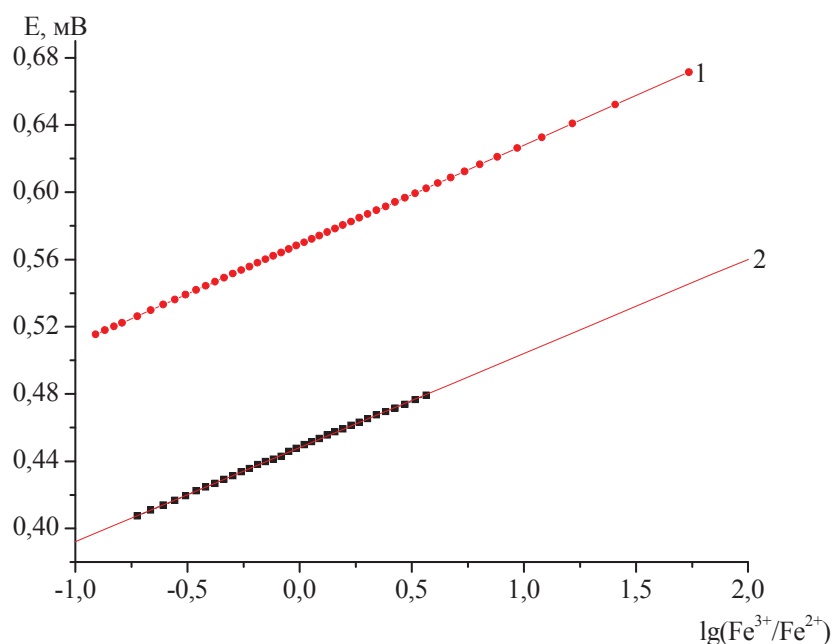


Рисунок 5 – Зависимость Red-Ox потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в ходе реакции между $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионами и Fe^{2+} при отсечении крайних точек на экспериментальной кривой

Так как отношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ пропорционально зависит от концентрации прибавленного окислителя, то можно предположить, что аппроксимирующая зависимость потенциала системы от концентрации введенного окислителя

должна являться прямолинейной.

На основании данных, представленных в таблице, построен график зависимости изменения потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от массы введенного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рисунок 6).

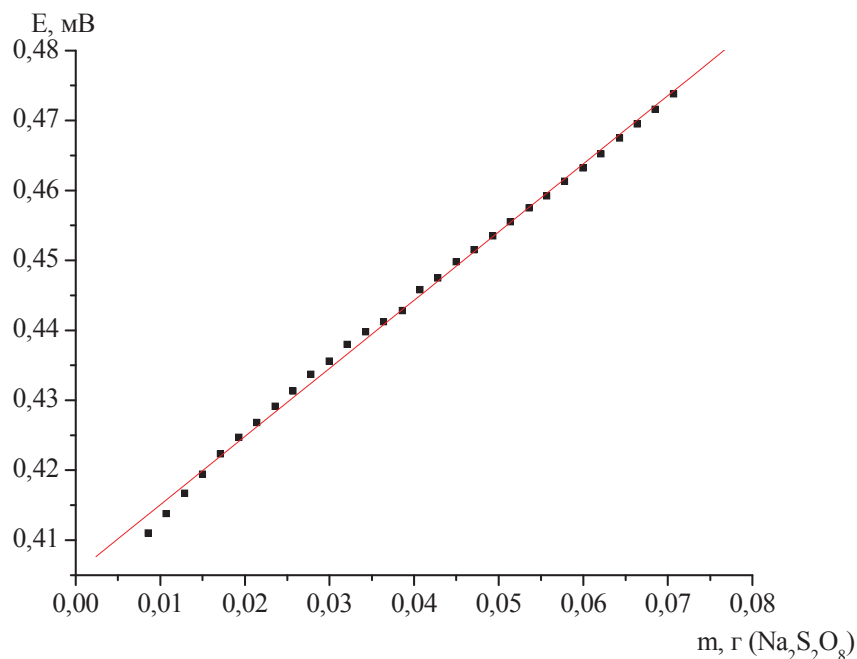


Рисунок 6 – Зависимость потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от массы введенного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Как видно из рисунка 6 зависимость ($m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) - E$) является прямолинейной и может служить градуировочным графиком для прямого потенциометрического определения пероксодисерной кислоты. Для увеличения области определения окислителя ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов) следует придерживаться условия, чтобы концентрация восстановителя (Fe^{2+}) была в избытке.

Из этого следует, что возможно определение пероксодисерной кислоты путем измерения потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, после прибавления аликвоты пероксодисерной кислоты в известный избыток титрованного раствора Fe^{2+} .

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований предлагается два вида потенциометрического определения пероксодисерной

кислоты в ходе электролиза серной кислоты:

- потенциометрическое титрование, основанное на реакции с двухвалентным железом в сернокислых растворах и последующем определении избытка $\text{Fe}(\text{II})$ перманганатом калия. На ход потенциометрического титрования не влияет кислотность сернокислого раствора (0,1-6 М) и не требуется дополнительного времени для количественного протекания реакции персульфат-ионов с двухвалентным железом. Роданид-ионы, в отличие от хлорид-ионов, мешают определению;

- метод прямой потенциометрии, основанный на зависимости потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от массы введенного окислителя ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ионов). После прибавления аликвоты пероксодисерной кислоты в известный избыток титрованного раствора Fe^{2+} реакция протекает эквивалентно и образующиеся продукты реакции не влияют на потенциал системы.

Литература

- 1 Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
- 2 Марк Г. Кинетика в аналитической химии. – М.: Мир, 1972. – 368 с.
- 3 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 975 с.
- 4 Бусев А.И., Симонова А.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Химия, 1975. – 254 с.
- 5 Лайтинен Г.А. Химический анализ. – М.: Химия, 1966. – 656 с.
- 6 ГОСТ 4146-74 Реактивы. Калий надсерноокислый. Технические условия.
- 7 Позин М. Е. Перекись водорода и перекисные соединения. – Ленинград: Химия, 1951. – 476 с.

References

- 1 Alekseev V.N. Quantitative analysis. [*Kolichestvennyye analiz*]. Moscow: Chemistry, 1972. 504 p.
- 2 Mark G. Kinetics in analytical chemistry. [*Kinetika v analiticheskoy khimii*]. Moscow: Mir, 1972. 368 p.
- 3 Sharlo G, Methods of analytical chemistry. The quantitative analysis of inorganic compounds [*Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyy analiz neorganicheskikh soedineniy*]. – Moscow: Chemistry, 1965. 975 p.
- 4 Busev A.I, Simonov A.N. Analytical chemistry of sulfur. [*Analiticheskaya khimiya sery*]. Moscow: Chemistry, 1975. 254 p.
- 5 Laitinen G.A. Chemical analysis. [*Khimicheskiy analiz*]. Moscow: Chemistry, 1966. 656 p.
- 6 GOST 4146-74 Reagents. Potassium peroxodisulfuric. Specifications. [*Reaktivy. Kaliy nadsernokislyy. Tekhnicheskie usloviya*].
- 7 Posin M.E. Hydrogen peroxide and peroxide compounds. [*Perekis vodoroda i perekisnye soedineniya*]. Leningrad: Chemistry, 1951. 476 p.