

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Галфаян

**Применение электролитических методов восстановления
в аналитической химии**

VI. Объемное определение ванадия

К числу основных и наиболее точных методов определения ванадия относятся объемные методы, основанные на предварительном восстановлении пентавалентного ванадия, с последующим его титрованием соответствующим окислителем.

В качестве наиболее часто применяемого для указанной цели восстановителя следует упомянуть сернистый газ, количественно и легко восстанавливающий пентавалентный ванадий в горячем серно-кислом растворе до четырехвалентного [1]. Элементы, присутствующие в исследуемом растворе и восстанавливающиеся одновременно с ванадием сернистым газом, как например железо, предварительно удаляются.

Точное и быстрое количественное восстановление ванадия достигается также с помощью избытка двухвалентного сульфата железа, восстанавливающего пентавалентный ванадий до четырехвалентного [2]. Избыток сульфата железа окисляется на холоду персульфатом аммония, после чего четырехвалентный ванадий определяется титрованным раствором перманганата.

Для количественного восстановления различных элементов в объемном анализе с большим успехом применяются различные жидкие амальгамы, восстанавливающие также ванадий до 4, 3, 2-валентного состояния [3].

Данная работа посвящена количественному восстановлению ванадия. Для удобного и быстрого достижения указанной цели в качестве восстановителя нами был применен электрический ток.

В предыдущих наших работах [4, 5, 6] было показано, что количественное электровосстановление применено с успехом в объемном анализе. Настоящая работа является опытом дальнейшего развития и применения этого нового метода.

Общеизвестно, что у катода происходит процесс восстановления, а у анода — процесс окисления. Чтобы помешать смещению католита с анолитом, как и в предыдущих наших работах, в опытах количественного восстановления ванадия нами была применена в качестве

диафрагмы коллодиевая пленка. Внешний вид редуктора с коллодиевой пленкой показан на рис. 1.

В стеклянную широкогорлую банку вместимостью в 500 мл погружается стеклянная трубка диаметром в 7 см и высотой в 25 см. Нижние края трубки несколько оттянуты для удобного закрепления коллодиевой пленки. В месте соприкосновения банки с трубкой сделан шлиф. Редукционная трубка имеет сбоку припаянную стеклянную трубку, доходящую почти до краев трубки. Сверху редукционная трубка имеет пришлифованную крышечку с отверстием посередине для перемешивания или же для титрования восстановленного раствора.

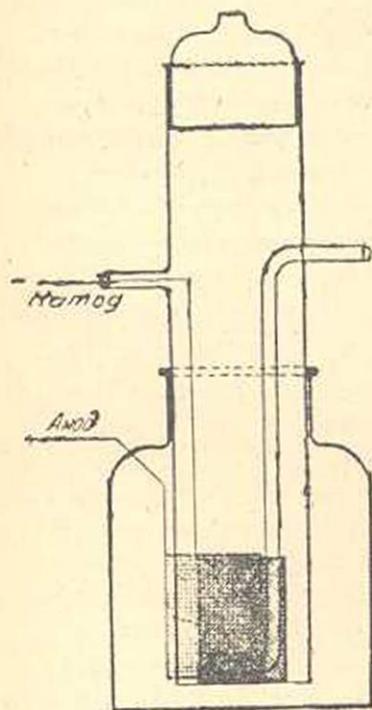


Рис. 1

Для приготовления коллодиевой пленки толщиной в пергаментную бумагу наливают в сухую чашку Петри около 5 мл коллодия, распределяют его равномерно по всей поверхности чашки и оставляют на несколько минут. Не вполне высохшую пленку отделяют от чашки и натягивают на нижнее отверстие редукционной трубки, после чего закрепляют крепко с помощью резиновой полоски.

До начала работы пленку следует испытать на пригодность, а именно: проверить не имеются ли отверстия, пропускающие жидкость. Во избежание высыхания пленки ее следует сохранять под водой. Приготовленная вышеописанным способом пленка плотно прилегает к нижнему отверстию трубки и может служить для многократных восстановлений.

В процессе количественного электровосстановления ванадия в качестве анолита всегда применялась примерно 15% серная кислота. В катодит помещался серноокислый раствор пентавалентного ванадия, разбавленного с таким расчетом, чтобы содержание кислоты в нем составляло около 15%. Мениск катодита поддерживался все время на одном уровне с мениском анолита. В качестве катода применялись два винклеровских электрода, вдетых друг в друга. Ток — переменный, с помощью выпрямителя превращавшийся в постоянный.

Восстановление велось всегда при комнатной температуре. Для перемешивания катодита и устранения атмосферного кислорода в процессе всего восстановления и титрования из аппарата Кип-

па, в качестве индифферентного газа, через катодит пропусклся углекислый газ.

Для приготовления раствора ванадия известной концентрации исходным продуктом служил перекристаллизованный 15% сернокислый раствор ванадата аммония. Титр раствора устанавливался перманганатом после предварительного его восстановления сернистым газом.

1. *Условия количественного электровосстановления ванадия на платиновом катоде.* Восстановление чистого сернокислого раствора пентавалентного ванадия производилось током в 2—3 вольта и током в 6—7 вольт. После извлечения катода из раствора восстановленный ванадий титровался 0.05 нормальным раствором перманганата. Остальные условия опыта приведены в таблице 1.

Таблица 1

	Напряж. при восст. в вольтах	Количество $V_2 O_5$ в <i>гp</i>	Объем затрат, 0,05 н КМnO ₄ в <i>см³</i>	Найдено $V_2 O_5$ в <i>гp</i>	Разница $V_2 O_5$ в <i>гp</i>	Продолжитель- ность восстанов- ления в минутах	Сила тока в амперах	Степень восста- новления
1	2—3	0,0151	3,30	0,0150	-0,0001	8—10	1,0	4
2	2—3	0,0151	3,30	0,0150	-0,0001	8—10	1,0	4
3	2—3	0,0302	6,65	0,0302	0,0000	8—10	1,0	4
4	2—3	0,0302	6,63	0,0301	0,0001	8—10	1,0	4
5	6—7	0,0151	6,65	0,0302	0,0000	15—20	3,2	3
6	6—7	0,0151	6,63	0,0301	0,0001	15—20	3,2	3
7	6—7	0,0302	13,27	0,0603	+0,0001	15—20	3,2	3
8	6—7	0,0302	13,30	0,0605	+0,0001	15—20	3,2	3

Из приведенных в таблице данных ясно видно, что пентавалентный ванадий током в 2—3 вольта за 8—10 минут количественно восстанавливается в четырехвалентный, а при повышении напряжения до 6—7 вольт восстановление протекает количественно до трехвалентного. В последнем случае раствор к концу восстановления, под влиянием тока сравнительно высокого напряжения, нагревается до 50—60° и тем создаются более благоприятные условия для последующего титрования восстановленного раствора перманганатом. Необходимо отметить, что как в этом случае, так и во всех последующих восстановлениях оттитрованный перманганатом раствор возможно вновь восстановить и оттитровать. Это является одним из преимуществ электровосстановления.

2. *Одновременное восстановление ванадия и железа на платиновом катоде.* Нами было показано [5], что трехвалентное железо также количественно может быть восстановлено в условиях, примененных при восстановлении ванадия. Следовательно, для определения ванадия в присутствии железа необходимо восстановление вести током в 2—3 вольта в течение 8—10 минут и затем тит-

ровать в полученном растворе только ванадий трехвалентным сульфатом железа в присутствии дифениламина или к восстановленному раствору, содержащему железо и ванадий, прибавить персульфат аммония для окисления двухвалентного железа, а затем титровать перманганатом только ванадий. Для совместного определения ванадия и железа, как и для определения каждого из них в отдельности, мы использовали обстоятельство обладания ванадия несколькими степенями валентности. С этой целью (см. данные табл. 2) сернокислый раствор железа и ванадия сначала восстанавливался током в 2—3 вольта в течение 8—10 минут. В этих условиях железо восстанавливалось количественно до двухвалентного, а ванадий до четырехвалентного. Затем титрованием перманганатом определялась сумма обоих катионов. Оттитрованный раствор вновь восстанавливался в этот раз током в 6—7 вольт в продолжение 15—20 минут, причем ванадий на сей раз восстанавливался количественно до трехвалентного, а железо—до двухвалентного. В последнем случае естественно, что перманганат затрачивался в большом объеме.

Приведенные в таблице 2 опыты 1, 3, 5 и 7 проведены при токе в 2—3 вольта. Затем, после титрования перманганатом, раствор вновь восстанавливался при 6—7 вольтах (опыты 2, 4, 6 и 8) и вновь оттитровывался. Исходя из разности между затраченным в первый и во второй раз объемов перманганата калия можно рассчитать приведенные в таблице количества ванадия и железа.

Таблица 2

	Напряж. при восп. в вольтах	Взато в гр		Объем затрач. 0,05 н. КМпО ₄ в см ³	Найдено в гр		Разница в гр		Сила тока в амперах	Продолжит восст. в мин.
		V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃		V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃		
1	2—3	0.0151	0.0162	7.35	0.0151	0.0160	0.0001	0.0002	1,0	8—10
2	6—7	0.0151	0.0162	10.68					3,5	15—20
3	2—3	0.0151	0.0162	7.37	0.0149	0.0163	0.0002	0.0001	1,0	8—10
4	6—7	0.0151	0.0162	10.65					3,5	15—20
5	2—3	0.0302	0.0162	10.65	0.0302	0.0160	0.0000	0.0002	1,0	8—10
6	6—7	0.0302	0.0162	17.30					3,5	15—20
7	2—3	0.0302	0.0162	10.68	0.0302	0.0161	0.0000	0.0001	1,0	8—10
8	6—7	0.0302	0.0162	17.32					3,5	15—20

3. Совместное определение ванадия, железа и меди. Если вместе с ванадием и железом в исследуемом растворе находится и медь (как например в купрованадии или в бронзе), то в вышеописанных условиях количественного восстановления ванадия медь также может количественно восстановиться до металла и осесть на катоде. Поэтому, при одновременном присутствии ванадия, железа и меди платиновый катод нами предварительно взвешивался и восстановление сернокислого раствора велось сначала при токе в 2—3 вольта. Восстановленный раствор титровался перманганатом калия и этой операцией определялось суммарное содержание железа и

ванадия (опыты 1, 3, 5 и 7). Затем оттитрованный раствор вновь восстанавливался уже при 6—8 вольтах (опыты 2, 4, 6 и 8) и вновь титровался перманганатом. Исходя из разности в объеме перманганата, затраченного при первом и втором восстановлении, подсчитывалось наличное количество ванадия и железа. Взвешиванием катода определялась осажденная на катоде медь. Результаты описанных опытов приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы, в присутствии меди электрод превращается фактически в медный электрод и по этой причине при 3—4 вольтах ванадий восстанавливается не до четырехвалентного, а до трехвалентного состояния. При применении тока в 7—8 вольт в присутствии меди восстановление ванадия протекает до двухвалентного состояния.

Таблица 3

Направл. при лост. в вольт.	Взято в гр			Объем зат- рач. 0,05 н KMnO ₄ в мл	Найдено в гр			Разница в гр			Сила тока в амперах	Прод. восп. в мин.	Степень восстановл.
	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cu		V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cu	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cu			
3—4	0.0151	0.0162	0.1200	10.70	0.0149	0.0165	0.1200	0.0002	0.0003	0.0000	1.2	8—10	3
7—8	0.0151	0.0162	0.1200	13.98							3.0	15—20	2
3—4	0.0151	0.0162	0.1200	10.72	0.0150	0.0164	0.1198	0.0001	0.0002	0.0002	1.2	8—10	3
7—8	0.0151	0.0162	0.1200	14.02							3.0	15—20	2
3—4	0.0302	0.0162	0.1200	13.98	0.0300	0.0163	0.1199	0.0002	0.0001	0.0001	1.2	8—10	3
7—8	0.0302	0.0162	0.1200	17.29							3.0	15—20	2
3—4	0.0302	0.0162	0.1200	14.00	0.0203	0.0156	0.1201	0.0004	0.0004	0.0001	1.2	8—10	3
7—8	0.0302	0.0162	0.1200	17.27							3.0	15—20	2

Данные о ванадии и железе, приведенные в таблице 3, рассчитаны аналогично данным из таблицы 2; только при этом учтено то обстоятельство, что ванадий восстанавливается на медном катоде до 3 и 2-валентного состояния. Количество меди определялось взвешиванием электрода после восстановления.

Выводы

1. Установлено, что сернистый раствор ванадия на платиновом катоде количественно восстанавливается электрическим током в 2—3 вольта до четырехвалентного состояния, а при напряжении до 6—7 вольт—до трехвалентного состояния.

2. Установлено, что электрическим методом восстановления возможно осуществить совместное определение ванадия и железа в сернистом растворе.

3. Установлено, что в вышеупомянутых условиях электролитического восстановления ванадия и железа одновременно присутствующая в исследуемом растворе медь количественно осаждается на катоде. Это создает возможность в короткий промежуток времени (около 30 минут) определить три упомянутых катиона в случае их совместного присутствия.

Ереванский Политехнический Институт
им. К. Маркса

Поступило 9 V 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гиллебранд и Г. Лендель—Практическое руководство по неорганическому анализу, 893—94, ОНТИ, 1935.
2. H. L. Hamner—Met. & chem. Eng., 17, 260, 1917.
3. Nakazono—Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 169, 293, 1928.
4. G. T. Galfajan—Ztschr. f. analyt. Chemie, 90, 11—12, 421, 1932.
5. G. T. Galfajan—Ztschr. f. analyt. Chemie, 92, 9—10, 857, 1933.
6. G. T. Galfajan—Ztschr. f. analyt. Chemie, 99, 1—2, 32, 1934.

Գ. Տ. Գալֆայան

ՌԵԴՈՒՑՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՄԵՓՈՒԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄՆ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ

IV. Վանադիումի ծավալային որոշումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վանադիումի քանակական որոշման հիմնական և համեմատաբար հիշյա մեթոդներից են նրա ծավալային որոշման այն եղանակները, որոնք հիմնված են հնգավալենտ վանադիումի օքսիդացման և ապա համապատասխան օքսիդացնող ազնետի տիրաբաժնի լուծույթով նրա հետագա օքսիդացման վրա:

Այս տեսակետից հնգավալենտ վանադիումի համար որպես նախնական օքսիդացնիչ անալիտիկ պրակտիկայում գործածվում են ծծմբային դազը, երկվալենտ երկաթի օուլֆատը, հեղուկ ամալգամները և այլն: Որպես օքսիդացման ավելի հարմար և կիրառական միջոց մենք, ինչպես մեր այլ աշխատանքներում, այնպես էլ այս դեպքում, վանադիումի համար կիրառել ենք էլեկտրական հոսանքը:

Վանադիումի էլեկտրոլիտիկ օքսիդումը կատարվում է 15% - ոց ծծմբաթլթվական լուծույթում՝ 2—3 և 6—7 վոլտի տակ:

Օքսիդացման փորձերը տարվել են երկաթի և պղնձի իոնների առկայությամբ:

Պարզված է, որ

1. հնգավալենտ վանադիումը ծծմբական թթվի լուծույթից, պլատինի կատոդի վրա, էլեկտրական հոսանքով քանակապես օքսիդացվում է, ըստ որում 2—3 վոլտի տակ օքսիդացվում է մինչև քառավալենտ, իսկ 6—7 վոլտի դեպքում՝ մինչև եռավալենտ դրուժյան:

2. էլեկտրոօքսիդացման եղանակը կարող է կիրառվել երկաթի և վանադիումի համատեղ առկայության դեպքում՝ նրանց ծծմբաթլթվական լուծույթից որոշելու համար:

3. եթե լուծույթում երկաթի և վանադիումի հետ միասին գտնվում է նաև պղինձ, ապա համապատասխան պայմաններում տարվող էլեկտրոօքսիդացման պրոցեսում պղինձը քանակապես նստում է կատոդի վրա: Այս հանգամանքը հնարավորություն է տալիս կարճ ժամանակամիջոցում որոշել վերոհիշյալ երեք էլեմենտները՝ նրանց համատեղ առկայության դեպքում: