

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Галфаян

Применение электролитических методов
восстановления в аналитической химии

Сообщение 10

Объемно-аналитическое определение титана

Весовые методы определения титана не имеют практического значения, так как в присутствии других элементов они не дают хорошего разделения и поэтому приводят к неточным результатам. По этой причине титан определяется обычно колориметрическим или объемно-аналитическим методом. Последний метод применяется для веществ с содержанием титана более 5⁰/₀.

Объемно-аналитическое определение титана основано на восстановлении четырехвалентного титана металлическим цинком в кислом растворе в атмосфере инертного газа. Восстановленный раствор титруют далее титрованным раствором перманганата или треххлористого железа. Упомянутые методы издавна применяются в аналитической практике [1].

Титан можно также восстановить более сильными восстановителями до двухвалентного его соединения, но ввиду того, что последний еще более непостоянен в атмосферных условиях, этот метод восстановления не получил практического применения в аналитической химии.

Известно, что электролиз сернокислых или хлористых солей четырехвалентного титана (из кислых растворов) не приводит к осаждению металлического титана на катоде. Точно также не наблюдается и восстановление его до трехвалентного.

Однако, если отделить диафрагмой катодит от анолита, то при пропускании электрического тока определенного напряжения находящийся в катодите четырехвалентный титан восстановится до трехвалентного (и поэтому раствор приобретает фиолетовую окраску). На этом основан разработанный с 1808 года электролитический метод препаративного получения соединений трехвалентного титана [2].

В предыдущих работах [3] нами было показано, что метод электровосстановления с успехом может быть применен и в объемном анализе. Так, например, исследуемый раствор, содержащий какой-либо

элемент переменной валентности, может быть восстановлен (с применением для отделения католита от анолита коллодиевой диафрагмы) в католите без добавления какого-либо восстановителя до низших степеней его окисления с последующим его титрованием каким-либо окислителем.

Обычные химические восстановители, применяемые в объемном анализе, числом ограничены и их применение сопряжено с рядом неудобств, а именно: 1) избыток восстановителя мешает дальнейшему ходу определения и поэтому должен быть удален из исследуемого раствора. 2) каждый из употребляемых восстановителей, обладая определенным потенциалом восстановления, может применяться в сравнительно ограниченных пределах.

Между тем, при электровосстановлении, меняя напряжение пропускаемого через исследуемый раствор тока, можно изменить катодный потенциал в широких пределах и, следовательно, восстанавливать многие катионы или производить избирательное восстановление. В этом методе восстановления достойно внимания и то, что исследуемый раствор не загрязняется восстановителем, что делает возможным повторение эксперимента с тем же раствором. Исходя из вышеуказанного, мы решили развить дальше начатое нами исследование, изучив условия количественного электровосстановления титана для применения в объемно-аналитической практике.

Аппарат, применяемый нами для этой цели, был описан ранее [4].

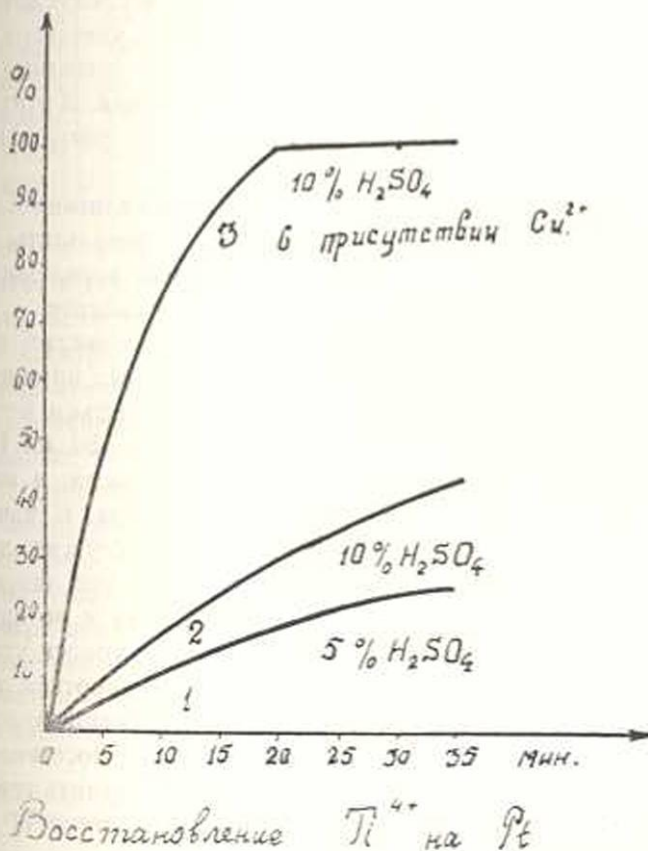
Для приготовления исследуемого раствора известной концентрации в качестве исходного вещества служил химически чистый сернокислый титан. Последний после прокаливании сплавлялся с пиросульфатом калия, а полученный сплав растворялся в 10% серной кислоте. Титр полученного раствора был определен после осаждения аммиаком и прокаливании полученного осадка.

Для определения условий и динамики количественного восстановления четырехвалентного титана были поставлены предварительные опыты. На основании полученных данных были построены кривые (фиг. 1), исходя из которых можно получить представление об условиях, необходимых для количественного электровосстановления четырехвалентного титана, так, например, кислотности раствора, длительности восстановления, материала электрода и т. д.

На приведенном графике на оси абсцисс отмечено время, затрачиваемое на восстановление, а на оси ординат — процент восстановленного титана.

Исходя из вышеприведенного, легко можно прийти к выводу, что применение платиновых электродов как в 5%, так и 10% серной кислоте, не приводит к количественным результатам (кривые 1 и 2). Это следует объяснить тем, что редокспотенциал системы Ti^{4+}/Ti^{3+} равен -0,04 вольта. Следовательно, в кислых растворах ток будет затрачиваться не только на восстановление титана, но и на выделение водорода, и по этой причине при пользовании платиновыми электродами, при на-

пряжении в 3 вольта, в сернокислом растворе титан в течение 30 минут восстанавливается не более чем на 50%. Для устранения этого препятствия мы использовали общеизвестное явление перенапряжения водорода на различных катодах. Замена платины другим металлом, вызывающим сравнительно большое перенапряжение водорода на катоде, должна была привести к количественному восстановлению титана.



Фиг. 1.

В качестве подобного катода нами умышленно был выбран медный электрод. Практически это было осуществлено не заменой платинового электрода медным, а оказалось гораздо более удобным добавлять к исследуемому раствору 1–2 капли раствора сернокислой меди.

В связи с этим при пропускании тока в первую очередь на катоде осаждалась медь и в дальнейшем этот электрод реагировал как медный, что конечно, значительно препятствовало выделению водорода и электрический ток затрачивался в основном на полное восстановление титана. В этих условиях процессе восстановления заканчивался в течение 20 минут (см. крив. 3 на фиг. 1). Важным фактором при электровосстановлении титана является также кислотность раствора,

от которой в большой мере зависит количественный исход процесса восстановления. Известно, что потенциал системы T_1^{4+}/T_1^{3+} сильно зависит от концентрации водородного иона [5]

$$E = -0,04 + 0,058 \lg \frac{[T_1^{4+}][H^+]}{[T_1^{3+}]}$$

Чем ниже концентрация водородного иона в исследуемом растворе, тем выше становится восстановительный потенциал указанной системы и вследствие этого в слабо кислых растворах трехвалентный титан будет затрачиваться на восстановление ионов водорода. В этих условиях нельзя ожидать количественного восстановления четырехвалентного титана (см. крив. 1 на фиг. 1).

Кроме того, при низкой кислотности восстанавливаемого раствора легко будет протекать гидролиз последнего, и результаты также получатся низким. Имея в виду сказанное, мы восстановление четырехвалентного титана осуществляем в 10% серной кислоте.

Количественное определение титана. Сернокислый раствор четырехвалентного титана известной концентрации был помещен во внутреннюю трубку редуктора, после чего общий объем исследуемого раствора доводился 10% серной кислотой до 120—150 мл. После прибавления 1—2 капель 5% раствора сернокислой меди, в испытуемый раствор погружался платиновый электрод Винклера. В качестве анолита применялась 10% серная кислота. Анодом служил платиновый анод Винклера. Затем пропусклся электрический ток напряжением в 3 вольта на клеммах. В течение всего опыта, как и во время титрования, через катодит пропусклся сильный ток двуокиси углерода, не содержащей кислорода. Этим создавалась как инертная атмосфера, так и одновременно достигалось равномерное перемешивание раствора, что чувствительно сокращало время, потребное для восстановления титана. Об окончании восстановления титана можно судить тем, что даже малое количество невосстановленного T_1^{4+} в присутствии T_1^{3+} вызывает помутнение раствора. По завершении процесса восстановления, что длится обычно 20—30 минут, ток прекращают и через 2 минуты, не вынимая катод из раствора, восстановленный титан титруют 0,05 N перманганатом.

В случае необходимости можно оттитрованный раствор повторно восстановить и проверить правильность первого определения.

Остальные условия опыта и полученные результаты приведены в таблице 1.

Определению титана этим способом могут помешать все те катионы, которые имеют переменную валентность, как, например, железо, молибден, ванадий и др., так как они также восстанавливаются в вышеприведенных условиях.

Совместное определение титана и меди. Полученные вышеописанными измерениями данные указывают на возможность совместного определения титана и меди, так как в этих условиях медь,

Таблица 1

Взято TiO_2 в граммах	Найдено TiO_2 в граммах	V	A	Время вос- становле- ния в мину- тах	Примечание
0,0345	0,0344	3,0	1,0	20	В присутствии 1—2 кап. раствора $CuSO_4$
0,0345	0,0345	3,0	1,0	20	" " " " "
0,0345	0,0343	3,0	1,0	20	" " " " "
0,0345	0,0344	3,0	1,0	20	" " " " "
0,0690	0,0692	3,0	1,0	20	" " " " "
0,0690	0,0691	3,0	1,0	20	" " " " "
0,0690	0,0590	3,0	1,0	29	" " " " "
0,0690	0,0692	3,1	1,0	20	" " " " "

находящаяся в исследуемом растворе, количественно оседает на катоде, а титан в тех же условиях количественно восстанавливается до трехвалентного. Исходя из этого, мы задались целью применить этот метод для электролитического определения меди с одновременным объемно-аналитическим определением титана. С этой целью платиновый катод извешивался как предварительно, так и по окончании опыта. Остальные условия эксперимента были аналогичны вышеприведенным, с той лишь разницей, что в данном случае по завершении процесса восстановления платиновый катод перед прекращением электрического тока необходимо достать из раствора и, не удаляя его из трубки редуктора, отмыть небольшим количеством воды. Лишь после этого прекращают ток и достают электрод из редуктора. Далее, не прекращая тока углекислоты, восстановленный раствор титруют 0,05N перманганатом. Остальные условия опыта и полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Взято в граммах		Найдено в граммах		V	A	Время восстанов. в минутах
TiO_2	Cu	TiO_2	Cu			
0,0345	0,0520	0,0343	0,0518	3,0	1,0	20
0,0345	0,0520	0,0344	0,0515	3,0	1,0	20
0,0345	0,0520	0,0343	0,0520	3,0	1,0	20
0,0345	0,0520	0,0345	0,0521	3,0	1,0	20
0,0690	0,0852	0,0690	0,0850	3,0	1,0	20
0,0690	0,0852	0,0688	0,0853	3,0	1,9	20
0,0690	0,0852	0,0689	0,0851	3,0	1,0	20
0,0690	0,0852	0,0688	0,0852	3,0	1,0	20

Определению меди этим методом мешают те металлы, которые в этих условиях электролитически осаждаются одновременно с медью, как, например, никель, кадмий и т. д.

Совместное количественное определение титана, меди и железа. В предыдущих работах нами были разработаны условия количественного восстановления железа, что и было положено в основу объемного определения последнего. Исходя из этих данных легко можно прийти к заключению, что в вышеописанных условиях одновременно с титаном и медью будет восстанавливаться и железо, что и было показано нами экспериментально. Так, из исследуемого раствора, содержащего одновременно указанные 3 элемента, за 20—30 минут медь количественно осаждается на катоде, а находящиеся в растворе трехвалентное железо и четырехвалентный титан восстанавливаются соответственно до двухвалентного и трехвалентного. Таким образом, становится возможным совместное определение меди весовым, а железа и титана—объемным методом. С этой целью для определения суммы титана и железа восстановленный раствор сначала титровался 0,05 N раствором перманганата. Для определения же одного титана оттитрованный раствор вновь восстанавливался, и во второй раз титровался уже титрованным раствором трехвалентного железа с применением в качестве индикатора 10 мл 10% раствора роданида калия. Железо определялось по разности.

Ход определения титана, железа и меди при одновременном их присутствии. Измеренный объем сернокислого раствора, содержащего указанные три элемента, помещался в редуктор, объем раствора доводился 10% серной кислотой до 100—150 мл, после чего в атмосфере углекислоты производилось восстановление электрическим током с применением предварительно взвешенного платинового катода. По завершении опыта катод описанным выше способом извлекался из раствора, медь определялась взвешиванием катода, а восстановленный раствор титровался 0,05 N раствором перманганата. Количество затраченного перманганата соответствовало сумме титана и железа. Далее испытуемый раствор восстанавливался вторично в тех же условиях и для определения одного только титана титровался титрованным раствором треххлористого железа.

Остальные условия и результаты опытов приведены в таблица 3.

Таблица 3

Взято в граммах			Найдено в граммах			V	A	Время восстан. в мину- тах
TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cu	TiO ₂	FeO	Cu			
0,0690	0,0258	0,0520	0,0692	0,0256	0,0520	3,0	1,2	30
0,0650	0,0258	0,0520	0,0688	0,0256	0,0518	3,0	1,2	30
0,0610	0,0258	0,0520	0,0687	0,0259	0,0521	3,0	1,2	39
0,9630	0,0258	0,0520	0,0688	0,0258	0,0519	3,0	1,2	30
0,0345	0,0516	0,0852	0,0343	0,0515	0,0852	3,0	1,2	30
0,0345	0,0516	0,0852	0,0344	0,0517	0,0848	3,0	1,2	30
0,0345	0,0516	0,0852	0,0345	0,0515	0,0850	3,0	1,2	30
0,0345	0,0516	0,0852	0,0342	0,0516	0,0851	3,0	1,2	30

При применении потенциометрического метода титрования необходимость в повторном восстановлении отпадает, так как при титровании перманганатом наблюдаются два скачка потенциала: первый — в эквивалентной для титана точке, второй — после окисления железа.

В ы в о д ы

1. Разработаны условия количественного электровосстановления четырехвалентного титана, что делает возможным применение этого метода для объемного его определения.

2. Показано, что количественное восстановление титана целесообразно осуществлять в присутствии меди, что в свою очередь может быть положено в основу совместного определения меди и титана.

3. Применяя метод электровосстановления, можно за сравнительно короткий промежуток времени определить в испытуемом растворе, содержащем титан, железо и медь, каждые в отдельности.

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркса

Поступило 20 III 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Knecht E. Ber. 36, 166—69, 1903.
2. Diethelm B. Toerster T. Phys. chem., 62, 138, 1908.
3. Galfajan G. T. Zeit. für anal. chem., 90, 11—12, 1932.
4. Галфаян Г. Т. Известия АН Армянской ССР, I, № 3, 1948.
5. Кольцов И. Объемный анализ, т. II, Госхимтехиздат, 1932.

Գ. Տ. Գալֆայան

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՌԵԴՈՒՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ

Հ ա ղ ո ղ ու լ մ 10-րդ

ՏԻՏԱՆԻ ԻՐԱՎԱԼԱՅԻՆ-ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տիտանի որոշման հշոային եղանակները սրահարիկ նշանակություն չունեն, այս պատճառով տիտանը սովորաբար որոշում են կոլորիմետրիկ կամ ծավալային եղանակներով: Վերջինս հիմնված է քառավալենտ տիտանի ժխուցությունը թթվային լուծույթից մետաղական ցինկով կամ այլ նյութերով նախապես օկուցելու վրա:

Քառավալենտ տիտանի թթվային լուծույթները էլեկտրոլիզելիս տիտանը չի նստում կատոդի վրա, չի էլ կտրուղ այդ պայմաններում սեղուցվել նստվալենտի: Բայց եթե միջնապատով բաժանել կատոլիտը անոթի միջ-

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա

խնայելիք զտրեւելիսսմանկէն
մեզուցտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա
զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա զտրեւեա