ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 11, 1975

УДК 546.71+545.3+668.8

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

I. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Е. Н. ОВСЕПЯН и Л. А. МЕХАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 III 1975

Исследовано взаимодействие Mn (VII) с тиазиновым красителем—метиленовым голубым (МГ). Установлен окислительно-восстановительный характер взаимодействия. Определено стехиометрическое отношение Mn к МГ. Найдены оптимальные условия амперометрического определения марганца МГ. Область диффузионного тока 0,2—0,8 *в*, кислотность 0,5—6 *н* по серной кислоте. Изучено влияние посторонних ионов и разработана методика амперометрического определения марганца. Метод проверен на стандартных образцах стали.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 4.

Литературные данные о применении тиазиновых красителей как титрующих реагентов ограничены [1—3]. Между тем, как показали наши исследования, растворы их очень устойчивы во времени (в течение 6 и более месяцев) и могут быть применены как оксидиметрические и редуктометрические рабочие растворы.

В данной работе приведены результаты амперометрического определения марганца метиленовым голубым.

С целью выяснения характера и механизма реакции исследования проводили амперометрическим и потенциометрическим методами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Раствор Mn (VII) готовился растворением $KMnO_4$ в дистиллированной воде и последующим определением титра раствора по оксалату натрия марки «х.ч.».

Раствор метиленового голубого приготовлен по точной навеске, титр раствора установлен также титриметрически [4].

При амперометрическом титровании Mn (VII) метиленовым голубым была использована собранная амперометрическая установка. Исследования проводили с применением вращающегося платинового микроэлектрода и графитового электрода. Электродом сравнения служил меркуриодидный электрод. Титрование велось при комнатной температуре

На вольт-амперных кривых растворов Mn (VII) на фоне серной кислоты (различной концентрации) наблюдается четко выраженная область диффузионного тока в интервале напряжения 0,2—0,8 *в*. Электродные реакции для метиленового голубого при этом не наблюдаются. Поэтому титрование проводилось по току восстановления Mn (VII). Результаты титрования, приведенные на рис. 1, показывают, что эквивалентная точка как на платиновом, так и на графитовом электродах отмечается четким перегибом кривой, соответствующей мольным отношениям Mn (VII): МГ=5:1.

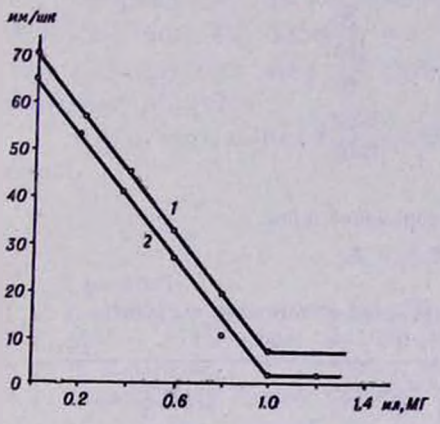

Рис. 1. Кривые титрования Mn (VII) метиленовым голубым на платиновом (1) и графитовом (2) электродах.

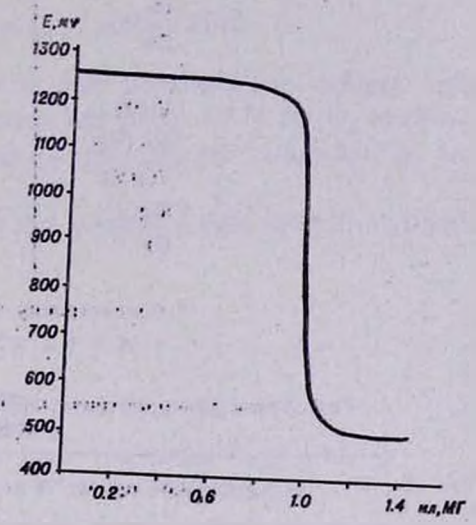

Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования Mn (VII) метиленовым голубым.

Аналогичные данные получаются в интервале кислотности 0,5—6 *н* по серной кислоте. Взаимодействие МГ с Mn (VII) исследовалось также потенциометрическим методом. Применение платинового индикаторного электрода подтверждает окислительно-восстановительный характер реакции. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что скачок потенциала соответствует также мольному отношению Mn (VII) : МГ=5:1.

Установлено, что МГ Mn (VII) окисляется необратимо, а Mn (VII) восстанавливается до Mn (IV), $[Mn(SO_4)_2]$. Прямая пропорциональность между диффузионным током и концентрацией Mn наблюдается в интервале концентраций $5{,}8\cdot10^{-4}$—$5{,}8\cdot10^{-6}$ *М*. Изучено также поведение некоторых ионов, обычно сопутствующих марганцу в условиях амперометрического определения марганца (табл. 1).

Как видно из табл. 1, определение осуществимо на платиновом электроде в присутствии больших количеств Fe, Al, Cd, Ni, Zn, Co, Mo, Ca, а на графитовом электроде определению мешают Fe, Cr. Разработанный метод применен на стандартных образцах стали (табл. 2).

Таблица 1

Допустимые концентрации посторонних ионов при определении марганца МГ $[Mn]=10^{-5}$ *М*

Ион	[Ион]*/[Mn(VII)]
Cr (VI)	100
Fe (III)	2000
Cd	1000
Ni	2000
Zn	2000
Co	2000
V (V)	60
Mo (VI)	100
Ti (IV)	80
Mg	2000
Ca	2000

* Концентрация постороннего иона.

Таблица 2

Результаты амперометрического определения марганца в сталях, $\alpha=0{,}95$, $n=6$

Наименование пробы	Содержание Mn, %	Найдено Mn, %
Сталь № 337 (хромоникелемолибденованадиевая)	0,619	0,618±0,015
Сталь № 130 (нихром)	0,88	0,898±0,024

Ход анализа. 1 *г* стали обрабатывают 15 *мл* конц. H_2SO_4 или смесью HCl и HNO_3 при умеренном нагревании. После растворения пробы добавляют 10 *мл* H_2SO_4, 5 *мл* H_3PO_4 и выпаривают до паров SO_3, окисляют $(NH_4)_2S_2O_8$, объем доводят до 200 *мл*. Затем к аликвотной части раствора приливают 10 *мл* 5 *н* H_2SO_4, объем доводят до 25 *мл* и титруют раствором МГ при напряжении 0,6 *в*.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Լ. Ա. ՄԵԽԱԿՅԱՆ

Հետազոտված է Mn *(VII) փոխազդեցությունը թիազինային ներկանյութ՝ մեթիլենային կապույտի հետ և հաստատված է այդ փոխազդեցության օքսիդա-վերականգնման բնույթը։ Որոշված է* Mn *և մեթիլենային կապույտի փոխազդեցության ստեխիոմետրիան։*

Հաստատված են մեթիլենային կապույտի և Mn-ի ամպերաչափական սիտրման օպտիմալ պայմանները. դիֆուզիոն հոսանքի մարզը 0,2—0,8 վ, թթվայնությունը 0,5—6Ն ըստ ծծմբական թթվի։

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը և մշակված է Mn (VII) ամպերաչափական որոշման եղանակ, որը տուգված է Mn-ի ստանդարտ նմուշների վրա։

THE BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

E. N. HOVSEPIAN and L. A. MECHAKIAN

Mn (VII) can be determined by the amperometric method with methylen blue. The titration was carried out in 0,5—6 N H_2SO_4 medium. The determination may be realized in the $5{,}8\cdot10^{-4}$—$5{,}8\cdot10^{-6}$ *M* solutions of Mn (VII).

It has been shown that Mn (VII) and methylen blue react in 5 : 1 mol. ratio.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. Leufwein*, Z anal. Chem. 120, 233 (1940).
2. *E. Hibbert*, J. Soc. Chem. Ind., 28, 189 (1909).
3. *Н. Н. Кузнецова, Т. А. Николаева, М. Г. Ярцев*, Изв. Вузов, IX, 5 (1966).
4. *Г. Э. Фриц-Давид, Бланже*, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, 1957, стр. 346