

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.717+543.25+668.8

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

II. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА
ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН и Л. А. МЕХАКЯН

Греванский государственный университет

Поступило 11 VII 1975

Исследовано взаимодействие марганца (VII) с триметилтионином (АЗ-II). Установлен окислительно-восстановительный характер взаимодействия. Определено стехиометрическое отношение марганца к триметилтионину. Найдены оптимальные условия амперометрического определения марганца. Кислотность среды 0,5—8 н по серной кислоте. При одном индикаторном электроде область диффузионного тока 0,2—0,8 в. При двух индикаторных электродах наложенный потенциал 0,8 в.

Изучено влияние посторонних ионов и разработана методика амперометрического определения марганца. Метод проверен на стандартных образцах стали и на стандартном образце кирпича.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 1.

Триметилтионин, как и другие основные красители, обладающие высоким светопоглощением, широко применяется в экстракционно-фотометрическом анализе для определения микроколичеств многих элементов. Данное исследование проведено с целью расширения области применения триметилтионина как амперометрического реагента на примере амперометрического определения марганца.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Запасной раствор триметилтионина готовили растворением его точной навески, титр раствора установлен титриметрически [1]. Исследования показали, что титр раствора триметилтионина устойчив в течение шести и более месяцев. Раствор марганца (VII) готовили растворением $KMnO_4$ (х.ч.) в дистиллированной воде с последующим определением титра по оксалату натрия (х.ч.).

Для выяснения характера и механизма реакции исследования проводили потенциометрическим методом с применением платинового индикаторного электрода, что говорит об окислительно-восстановительном ха-

рактере взаимодействия. Как видно из рис. 1, молярное отношение $Mn(VII): A3-II = 5,26:1$, т. е. $Mn(VII): A3-II = 5:1$.

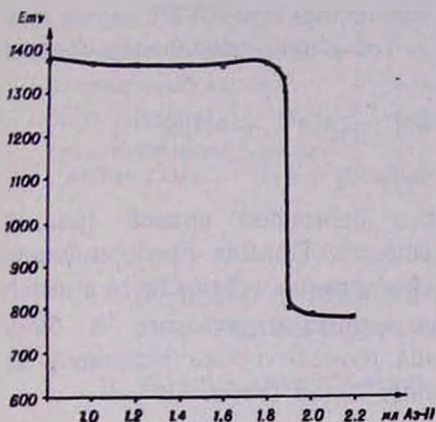


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования марганца (VII) триметилтио-ином. $[Mn(VII)] = 7,6 \cdot 10^{-4} M$, $[A3-II] = 1,9 \cdot 10^{-3} M$ ($V = 25$ мл).

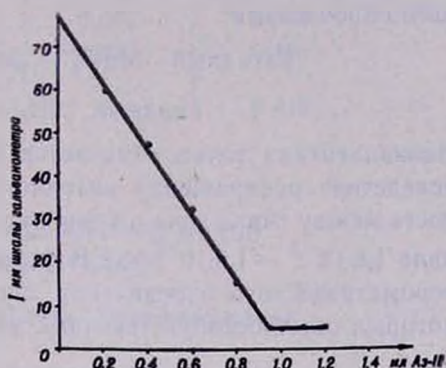


Рис. 2. Кривая амперометрического титрования марганца (VII) с одним индикаторным электродом $[Mn(VII)] = 3,8 \cdot 10^{-4} M$, $[A3-II] = 1,9 \cdot 10^{-3} M$ ($V = 25$ мл).

Амперометрическое определение марганца с одним индикаторным электродом

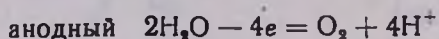
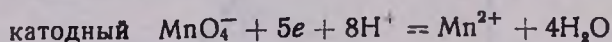
При амперометрическом определении марганца A3-II была использована собранная амперометрическая установка. Исследования проводили с применением вращающегося платинового микроэлектрода. Электродом сравнения служил ртутидодный. Титрования велись при комнатной температуре. На вольт-амперных кривых растворов марганца (VII) наблюдается четко выраженная область диффузионного тока в интервале напряжения 0,2—0,8 в. Электродная реакция для триметилтио-ина при этом не наблюдается. Поэтому титрования проводились по току восстановления марганца (VII). Результаты титрования приведены на рис. 2, из которого видно, что эквивалентная точка отмечается четким перегибом кривой, соответствующей также молярному отношению $Mn(VII): A3-II = 5:1$. Аналогичные данные получились в интервале кислотности 0,5—8 н по серной кислоте.

Установлено, что триметилтионин окисляется марганцем (VII) необратимо, а сам марганец (VII) восстанавливается до четырехвалентного состояния с образованием $Mn(SO_4)_2$ при высоких и MnO_2 при низких кислотностях.

Прямолинейная зависимость между диффузионным током и концентрацией марганца наблюдается в интервале концентрации $1 \cdot 10^{-3} — 7,6 \cdot 10^{-6} M$.

Определение марганца с двумя индикаторными электродами

При биамперометрическом определении марганца (VII) АЗ-II применена собранная схема. Титрования проводились при 0,8 в с двумя платиновыми электродами ($S_1 = S_2 = 1 \text{ см}^2$). Ток в цепи обусловлен следующими процессами:



Эквивалентная точка отмечается четким перегибом кривой (рис. 3) вследствие прекращения катодного процесса. Прямая пропорциональность между силой тока и концентрацией марганца наблюдается в интервале $1,6 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. В условиях амперометрического и биамперометрического определения марганца изучено также поведение некоторых обычно сопутствующих марганцу ионов (табл. 1).

Таблица 1

Элемент	$\frac{[\text{Э}]^*}{[\text{Mn}]}$ амперометрический вариант	$\frac{[\text{Э}]^*}{[\text{Mn}]}$ биамперометрический вариант
Mg	2000	2000
Co	2000	2300
Ni	2000	2000
Cd	1000	1000
Ca	1000	1000
Zn	1000	1000
Al	500	500
Fe (III)	500	500
V (V)	100	80
Mo (VI)	100	120
Cr (VI)	10	100
Ti (IV)	80	80

* [Э] — концентрация постороннего иона.

Методы проверены на стандартном образце кирпича и на стандартных образцах стали.

Ход анализа. Сталь растворяют в царской водке*, добавляют 10 мл H_2SO_4 и 5 мл H_3PO_4 , нагревают до паров SO_3 , затем разбавляют водой и в присутствии катализатора (Co, Ag) окисляют марганец $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Избыток окислителя разрушают нагреванием и в аликвотном объеме титруют марганец раствором триметилтионина. Полученные результаты приведены в табл. 2.

* Кирпич растворяют в серной кислоте (1:1).

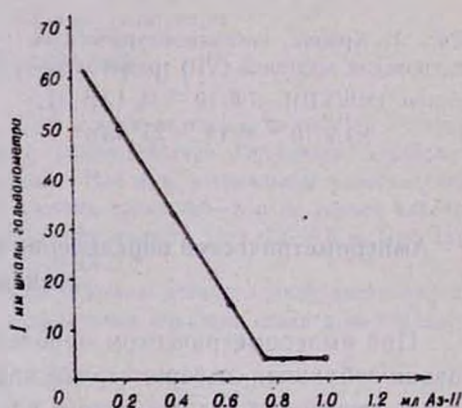


Рис. 3. Кривая амперометрического титрования марганца (VII) с двумя индикаторными электродами $[\text{Mn(VII)}] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $[\text{АЗ-II}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($V = 25 \text{ мл}$).

Таблица 2

Стандартный образец	Содержание Мп, %	П о л у ч е н о, %	
		с одним индикаторным электродом	с двумя индикаторными электродами
Магнезитовый кирпич	0,044	0,045	0,044
Сталь (Нихром)	0,880	0,890	0,890
Хромоникельмолибденванадиевая сталь	0,619	—	0,618

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

II. ՄԱՆԳԱՆԻ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Լ. Ա. ՄԵԽԱԿՅԱՆ

Հետազոտված է մանգանի (VII) փոխազդեցությունը տրիմեթիլթիոնինի (A3-II) հետ: Որոշված է Mn-ի և A3-II-ի փոխազդեցության ստեխիոմետրիական գործակիցները:

Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները՝ 0,5—8 և H₂SO₄, մեկ ինդիկատորային էլեկտրոդով դիֆուզիոն հոսանքի մարզը 0,2—0,8 վ, երկու ինդիկատորային էլեկտրոդի դեպքում էլեկտրոդների վրա պոտենցիալը 0,8 վ:

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը և մշակված է մանգանի որոշման եղանակ:

Մեթոդը ստուգված է պողպատի աղյուսի ստանդարտ նմուշների վրա:

THE BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

II. THE AMPEROMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE BY TRIMETHYLTHIOUREA

E. N. HOVSEPIAN and L. A. MEKHAKIAN

An amperometric method has been worked out to determine milligram quantities of manganese (VII) by trimethylthiourea. The determination may be realized for 10^{-3} — $7,6 \cdot 10^{-6}$ M Mn (amperometric method) and $1,8 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \cdot 10^{-5}$ M Mn (biampereometric method) solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Э. Фриц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 364.