

ХИМИЯ

П. К. Агасян

**Определение малых количеств железа в присутствии
больших количеств титана**

В в е д е н и е

При попытке определить малые количества железа в присутствии больших количеств титана мы столкнулись с некоторыми трудностями. Препарат, подлежавший анализу, состоял почти целиком из TiO_2 с примесями кремнекислоты и железа, и ни весовой метод отделения железа от титана, предложенный Торнтоном (1), ни колориметрический способ, будь с сульфосалициловой кислотой в кислой или в щелочной среде, будь с радонидом, не дали удовлетворительных результатов. Первый — вследствие наличия слишком малых количеств железа, что и подтвердилось при дальнейших наших опытах, поставленных для проверки пригодности метода Торнтон для этой цели, а второй — вследствие отсутствия характерных окрасок растворов приобретаемых вышеупомянутыми реактивами от трехвалентного железа. В последнем случае ясно было, что появлению характерной окраски мешает присутствие больших количеств Ti^{++++} , которая маскировала естественный цвет реагентов, получаемой от Fe^{+++} , так как в растворе другие соединения отсутствовали.

Для разрешения вышеуказанных затруднений мы поставили себе задачу выяснить, при каком минимальном количестве железа еще можно применять предложенный Торнтоном весовой метод разделения железа от титана, а, во вторых найти простой дешевый и быстрый способ колориметрического определения малых количеств железа в присутствии больших количеств титана.

Экспериментальная часть

Для составления растворов с различными соотношениями Fe^{+++} к Ti^{++++} нами были приготовлены исходные растворы титановых и железных солей и титры их определялись несколькими способами, включая и те, которые должны были в дальнейшем применяться при разделении железа от титана в их смесях.

Результаты определения их титров разными методами совпали.

Приготовив исходные р-ры, мы проверили возможность определения титана и железа по предложенному Торнтоном методу в смеси р-ров при различном их соотношении. Сущность данного метода заключается в том, что в присутствии достаточного количества винной к-ты титан в виде винокислого комплекса удерживается в р-ре, а железо, восстановленное в кислой среде сероводородом, осаждается аммиаком в виде FeS . Не рекомендуется осаждение непосредственно трехвалентного железа сернистым аммонием, так как титан даже в присутствии винной к-ты частично захватывается осадком Fe_2S_3 . После отфильтрования осадка железо можно определить любым из известных методов; фильтрат же без разложения винной к-ты сильно подкисляют серной к-той, кипятят до удаления H_2S и осаждают купферроном, предварительно охладив раствор. Объемистый осадок отфильтровывают при слабом отсасывании и после просушивания при низкой температуре осторожно прокаливают до постоянного веса полученного TiO_2 .

Нами были приготовлены 4 смеси р-ров титана с железом; во всех случаях объем смеси р-ров доводили до 140 мл и анализировали вышеописанным методом. Результаты анализов приведены в таблице № 1.

Таблица 1

№ по порядку	Количество TiO_2 взятом объеме р-ра мг	Количество найден. TiO_2 в смеси р-ра мг	Расхождение от действительности мг	Количество Fe_2O_3 взятом объеме р-ра мг	Количество найденной Fe_2O_3 в смеси р-ра мг	Расхождение от действительности мг
1	177,6	178,6	+1,0	33,7	32,6	-1,1
2	177,6	174,0	-3,6	13,5	17,9	+4,4
3	177,6	173,2	-4,4	6,7	11,7	+5,0
4	177,6	171,8	-5,8	3,4	10,4	+7,0

Полученные данные и для TiO_2 и для Fe_2O_3 неприемлемы, причем при уменьшении количества железа ошибка, как видно, значительно возрастает; таким образом, только при отношении железа и титана выше определенного (см. первый опыт, табл. № 1) можно ожидать удовлетворительных результатов. Кроме того этот метод имеет еще ряд других недостатков; он требует для выполнения дорогостоящих и дефицитных реактивов (купферрон, винная к-та), большой аккуратности и кропотливости в выполнении, а также трудоемок.

Для нахождения более дешевого, легко выполнимого и к тому же дающего удовлетворительные результаты способа, мы использовали способность титановых и железных солей гидролизаться при равных рН. Хорошо известно из литературы, что при малых концентрациях водородных ионов титановые и железные соли легко гидролизуются и выпадают в осадок, но необходимый рН для гидролиза

солей трехвалентного железа значительно выше, чем для титановых солей.

Первоначально нам необходимо было выяснить, при какой максимальной концентрации водородных ионов гидролиз титановых солей идет до конца, а далее установив эту величину рН, попытаться отделить титан от железа путем гидролиза, а в фильтрате определить железо колориметрически. Гидролизу подверглись три ряда р-ров титана.

1. Исходный рабочий р-р титана в серной к-те рН был равен $\cong 1.0$.

2. Исходный р-р, нейтрализованный в присутствии индикатора тимолового синего—рН $\cong 2.4$ и

3. Исходный р-р, нейтрализованный в присутствии индикатора метил-оранжа до золотисто-оранжевого цвета—рН $\cong 3.8$.

Исходный р-р, взятый в объеме 10 мл и доведенный до 500 мл дистиллированной воды, кипятили до полной коагуляции осадка и выпадения на дно стакана. При этом наблюдали следующие явления. Осадок TiO_2 в р-ре с рН $\cong 3.8$ и 2.4 появляется значительно раньше, чем в р-ре с рН $\cong 1.0$, едва р-р становится теплым: при рН $\cong 3.8$ даже до подогревания. По характеру осадки также отличаются друг от друга. При рН $\cong 1.0$ осадок мелкозернистый, тяжелый, выпадает на дно стакана; при продолжительном кипячении он пристаёт к стенкам стакана и очень трудно смывается; при этом стекло приобретает синевато-радужную окраску, неустраняемую никакими мерами. О таком влиянии титановых солей на стекло, как о характерном явлении, упоминает и Реми в своем учебнике (3). При рН $\cong 2.4$ характер осадка почти такой же, как в предыдущем, но пристаёт к стенкам стакана значительно меньше. При рН $\cong 3.8$ осадок хлопьевидный, напоминает по внешнему виду осадки полуторных окислов, легко фильтруется, не пристаёт к стенкам стакана и не реагирует со стеклом. Во всех сериях опытов р-ры отфильтровывались теплыми и осадки на фильтре промывались водою, слабо подкисленной серной к-той. Результаты опытов приведены в таблице № 2.

Таблица 2

№ по порядку	рН	Название индикатора	Количество TiO_2 взятом объеме р-ра, мг	Количество найденного TiO_2 вследствие гидролиза, мг	Расхождение от истинного количества, мг
1	1,0	без индикатора	42,1	38,4	-3,7
2	2,4	тимоловый синий	42,1	41,2	-0,9
3	3,8	метил-оранж	42,1	42,8	+0,7

Как видно из таблицы № 2, при рН $\cong 1.0$ повидимому гидролиз не протекает до конца; возможно, что на величину ошибки влияет также трудная смываемость осадка со стенок стакана. Во втором и

третьем опытах величина ошибки одинакового порядка, но при $pH \approx 2.4$ ошибка отрицательная; более вероятно, что здесь гидролиз полный и пониженный результат найденного осадка TiO_2 является следствием приставания осадка к стенкам стакана и неполного перенесения его на фильтр. Хотя в третьем опыте мы имеем несомненно полный гидролиз, но есть опасения, что когда pH достигает величины 3.8 при совместном присутствии титановых и железных солей возможен также гидролиз железных солей, так как известно, что гидролиз солей трехвалентного железа начинается уже при $pH \approx 3.0$.

Так как результаты гидролиза при $pH \approx 1.0$ были неудовлетворительны, дальнейшие опыты мы проводили только при $pH \approx 2.4$ и $pH \approx 3.8$ в смеси р-ров титановых и железных солей, взятых в различных соотношениях. Гидролиз проводили точно так же, как было описано ранее, фильтрат доводили упариванием до определенного объема и железо определяли колориметрически как роданидом аммония, так и сульфо-салициловой к-той. Результаты этих опытов даны в таблицах № 3 и № 4.

Таблица 3 $pH \approx 2.4$

№ № по порядку	Отношение взятого количества Fe_2O_3 / TiO_2	Колич. взятой TiO_2 мг	Колич. найден- ной TiO_2 мг	Откло- нение от действи- тельн. мг	Колич. взятого $Fe+++$ мг	Количество найденного $Fe+++$ мг		Откло- нен. от действ. мг
						при по- мощи NH_4CNS	при помо- щи сульфо- салиц. к-ты	
1	1:5	42,1	46,4	+4,3	5,90	1,70	1,68	-4,2
2	1:12,5	42,1	45,0	+2,9	2,36	отсутств.	отсутств.	-2,36
3	1:25	42,1	44,2	+2,1	1,18	"	"	-1,18
4	1:50	42,1	43,4	+1,3	0,59	"	"	-0,59

Таблица 4 $pH \approx 3,8$

№ № по порядку	Отношение взятого количества Fe_2O_3 / TiO_2	Колич. взятой TiO_2 мг	Колич. найден- ной TiO_2 мг	Откло- нение от дей- ствитель- ности мг	Колич. взятого $Fe+++$ мг	Количество найденного $Fe+++$ мг		Откло- нение от действи- тельно- сти, мг
						при по- мощи NH_4CNS	при помо- щи сульфо- салиц. к-ты	
1	1:5	42,1	53,2	+11,1	5,90	0,01	отсутств.	-5,89
2	1:12,5	42,1	48,6	+ 6,1	2,36	отсутств.	"	-2,36
3	1:25	42,1	46,6	+ 4,5	1,18	"	"	-1,18
4	1:50	42,1	45,6	+ 3,5	0,59	"	"	-0,59

Как показывают обе таблицы, данные как для титана, так и для железа неудовлетворительны. При $pH \approx 2.4$, когда количество Fe^{+++} еще достаточно велико, в фильтрате удается обнаружить некоторое количество железа, а в остальных случаях в фильтрате железо отсутствует полностью. На самом деле прокаленные осадки TiO_2 были окрашены в буро-красный цвет вместо белого—доказательство присутствия железа в осадке. Хотя соли трехвалентного железа начинают гидролизываться с $pH \approx 3.0$ и выше, но вероятно при опытах $pH \approx 2.4$ выпадающий осадок TiO_2 захватывает из раствора железо и происходит соосаждение гидроокиси железа. Поэтому тем более удивительно, что при $pH \approx 3.8$ в фильтрате железо также отсутствует.

Поскольку таким способом разделение титана от железа не удалось, необходимо было найти способ предотвращения соосаждения железа с титановой к-той при гидролизе. Этого мы попытались достигнуть путем восстановления Fe^{+++} до Fe^{++} , исходя из соображений, что Fe^{++} гидролизуеться при значительно более высоком pH (≈ 7.0), чем Fe^{+++} , а также меньшей способностью соосаждения двухвалентных солей железа. Для проверки правильности этих соображений мы производили в начале только одну серию опытов смеси р-ров титановых и железных солей при соотношении Fe_2O_3 к $TiO_2 = 1:12.5$. Восстановление Fe^{+++} производили при помощи H_2S в кислой среде, далее р-р разбавляли до требуемого объема, нейтрализовали до $pH \approx 2.4$ и гидролиз производили ранее описанным способом. Фильтрат от TiO_2 упаривали до определенного объема, железо окисляли при помощи нескольких капель HNO_3 конц. и определяли колориметрически при помощи NH_4CNS в слое изоамилового спирта. Результат данного опыта, приведенный в табл. № 5, оказался удовлетворительным, особенно для железа: некоторое понижение количества TiO_2 можно опять приписать неполному перенесению осадка TiO_2 со стенок стакана на фильтр.

Таблица 5 $pH \approx 2.4$

Отношение количества Fe_2O_3 / TiO_2	Колич. взятой TiO_2 мг	Колич.- найден- ной TiO_2 мг	Отклонение от действи- тельности мг	Количество взятого Fe^{+++} мг	Количество найденного Fe^{+++} при помощи NH_4CNS мг	Отклонение от действи- тельности мг
1:12.5	42,1	40,8	-1,3	2,36	2,34	-0,02

Ввиду удовлетворительности этих результатов мы повторили аналогичным способом, но уже при разных соотношениях железа к титану, опыты при $pH \approx 2.4$. Данные можно найти в табл. № 6 (на стр. 36).

Таблица 6 $\text{pH} \cong 2,4$

№ по порядку	Отношение взятого количества Fe_2O_3 / TiO_2	Колич. взятой TiO_2 мг	Колич. найден- ной TiO_2 мг	Откло- нение от действи- тельно- сти мг	Коли- чество взятого Fe^{+++} мг	Количество наилейшего Fe^{+++} при помощи NH_4NS мг	Откло- нение от действи- тельности мг
1	1:5	42,1	41,1	-1,0	5,90	5,81	-0,09
2	1:12,5	42,1	40,9	-1,2	2,36	2,33	-0,03
3	1:25	42,1	40,9	-1,2	1,18	1,15	-0,05
4	1:50	42,1	40,8	-1,3	0,59	0,54	-0,05

Как показывают цифры, во всех случаях железо было обнаружено в фильтрах, даже при таких малых, первоначально взятых количествах, как 0,59 мг Fe^{+++} . Отрицательная ошибка для TiO_2 во всех случаях одинакового порядка—примерно 1,0 мг. Если учесть, что при колориметрических определениях малых количеств допускаются еще большие ошибки, чем мы имели в некоторых приведенных нами случаях, то этот способ можно считать вполне пригодным для определения малых количеств железа в присутствии больших количеств титана, когда классический весовой метод оказывается непригодным. К положительным сторонам этого способа можно еще прибавить, что он отличается быстротой и легкостью выполнения, дешевизной и не требует ни остро-дефицитных реактивов, ни сложных приспособлений.

В разрешении поставленной перед нами задачи принимала участие студентка V курса химфака МГУ т. Олейнер.

В ы в о д ы

1. В присутствии больших количеств титановых солей колориметрическое определение малых количеств железа не удастся вследствие отсутствия характерной окраски испытуемого р-ра.

2. Неудовлетворительные результаты получаются также, когда железо отделяется от титана сероводородом в присутствии винной к-ты, по методу Торнтон. Чем меньше количество железа в отношении к титану, тем больше возрастает ошибка определения.

3. Установлено, что полный гидролиз титановых солей можно вызвать для количественного определения титана при $\text{pH} < 2,4$ (индик. тимоловый синий).

4. При помощи гидролиза, при $\text{pH} \cong 2,4$, не удастся количественно отделить титан от трехвалентного железа, хотя соли последнего гидролизуются при более высоком pH . Fe^{+++} в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сосаждается вместе с TiO_2 и H_2O так, что в фильтрате

от TiO_2 и H_2O железо полностью отсутствует, когда его количество в исходном р-ре ниже определенной концентрации.

5. Если малые количества железа, находящиеся в присутствии больших количеств титана предварительно восстановить в кислой среде при помощи H_2S , а потом р-р после нейтрализации до требуемого pH ($\approx 2,4$) подвергать гидролизу, удастся вполне удовлетворительно количественно отделить титан от малых количеств железа, которое впоследствии с большой точностью определяется в фильтрате от TiO_2 и H_2O колориметрически.

Каф. Аналитической Химии
химфака МГУ
им. М. В. Ломоносова

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Thornton W. M.—Zeltsch. anorgan. Chem. 86, 407; 87, 375 (1914).
2. Гиллебранд В. и Ленденъ Т.—Практическое руководство по неорганическому анализу. (1937).
3. Реми Т.—Учебник неорганической химии. т. II (1935).

Պ. Կ. Աղասյան

ԵՐԿԱԹԻ ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԻՏԱՆԻ ՄԵԾ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Երկաթի փոքր քանակությունների որոշումը կոորդինատորիկ եղանակով լուծույթի մեջ տիտանի աղերի մեծ քանակությունների ներկայությամբ դեպքում անհնար է լինում, համապատասխան ռեագենների յուրահատուկ գունավորման բացակայության հետևանքով:

Տորնտոնի առաջարկած երկաթի և տիտանի անջատելու և որոշելու կշռային անալիզի մեթոդը նույնպես բավարար արդյունքներ չի տալիս, երբ երկաթի քանակը լուծույթի մեջ համեմատած տիտանի քանակին որոշ սահմանից պակաս է:

Մենք օգտվել ենք տիտանի և երկաթի աղերի լուծույթի տարբեր pH -ի սահմաններում հիդրոլիզի ենթարկվելու ընդունակությունից, տիտանը երկաթից անջատելու և առանձին քանակապես որոշելու համար: Սակայն նույնիսկ $\text{pH} \approx 2,4$ -ի դեպքում, թեև տիտանի աղերը քանակապես հիդրոլիզի ենթարկվում են, բայց ֆիլտրատի մեջ Fe^{+++} գրեթե ամբողջովին բացակայում է, մանավանդ երբ նրա քանակությունը առանձնապես փոքր է, որովհետև TiO_2 նստվածքը քանակորեն կլանում է Fe^{+++} , չնայած նրան, որ երկաթի աղերը չպետք է հիդրոլիզի ենթարկվեն pH -ի այդ մեծության դեպքում:

Եթե նախապես Fe^{+++} վերականգնենք մինչև Fe^{++} ծծմբաջրածնով թթու միջավայրում և ապա երկաթի ու տիտանի լուծույթը հիդրոլիզի ենթարկենք, հնարավոր է լինում տիտանը երկաթից քանակորեն անջատել և ֆիտրատում կոլորիմետրիկ եղանակով որոշել նույնիսկ երկաթի այնպիսի չնչին քանակություններ, ինչպես 0,59 մկ. Fe^{+++} 500 մլ. լուծույթում 42,1 մկ. TiO_2 ներկայությամբ:

Առաջարկված եղանակը, համեմատած այլ եղանակների հետ, աչքի է ընկնում իր պարզությամբ, արագությամբ, էժանությամբ և բավարար ճշտությամբ: Բացի դրանից նա չի պահանջում զեֆեդիտային ռեակտիվներ, ինչպես, օրինակ, կուպֆերրոն, գինեթթուն և այլն:

P. K. Aghasian

The determination of the little quantities of Fe^{+++} in the presence of a large quantities of Ti^{++++}

S u m m a r y

Little quantities of F^{+++} in the presence of large quantities of Ti^{++++} defy direct colorimetric determination.

This can be accomplished, as the results of the article indicate, if we first reduce in acid solution Fe^{+++} to Fe^{++} by means of H_2S , then separate Ti^{++++} by means of hydrolysis ($\text{pH} \cong 2,4$), and at last colorimetrically determine F^{+++} in the filtrate solution.