

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ- И НИТРИТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Е. С. НОВИКОВА, Г. М. ЯКУНИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Удовлетворительных данных о титрометрических методах определения нитрат-иона при одновременном присутствии в больших концентрациях нитрит-иона в литературе найти не удалось.

Большинство существующих методов количественного определения нитрат-иона сводятся к восстановлению  $\text{NO}_3^{1-}$  иона до аммиака, поглощению его серной кислотой и титрованию избытка последней рабочим раствором щелочи [1].

В некоторых случаях нитрат-ион восстанавливается действием избытка раствора соли  $\text{Fe}^{2+}$  в кислой или щелочной среде, после чего определяется образовавшееся  $\text{Fe}^{3+}$  или избыток  $\text{Fe}^{2+}$  [2].

Но определению нитрата таким образом в большой степени мешает присутствие нитрит-иона.

Наша попытка предварительного удаления нитрит-иона действием сульфаниловой кислоты дает неудовлетворительные результаты (таб. 1).

Величина нормального потенциала  $E_0 \frac{\text{Ti}^{3+}}{\text{Ti}^{4+}} = 0,1 \text{ в}$  указывает

Таблица 1

Взято $\text{NaN}_3$ , г/л	Найдено $\text{N} \cdot \text{NO}_3$ после удаления $\text{NO}_2^{1-}$ сульфаниловой кислотой, г/л	Ошибка определения, %
8,5000	8,7318	2,7
8,5000	8,7000	2,34
8,5000	9,6982	2,33
8,5000	8,8204	3,76

на сильные восстановительные свойства солей 3-валентного титана. О применении раствором хлорида и сульфата  $\text{Ti}^{3+}$  в качестве рабочего раствора-восстановителя известно давно [3], однако в литературе нет указаний на возможность использования соединений  $\text{Ti}^{3+}$  для определения нитрат-иона в присутствии нитрит-иона.

Наши попытки применить способность взаимодействия солей  $\text{Ti}^{3+}$  с нитрат-ионом в анализе щелочного электролита столкнулись с необходимостью выяснить влияние среды на восстановление нитрат-иона в щелочном электролите. Проверка показала, что лучшими условиями является интервал в значениях рН от 2 до 3.

Полученные результаты хорошо объясняются тем, что в слабокислой и щелочной среде  $\text{Ti}^{3+}$  восстанавливает при температуре ки-

пения ионы водорода до свободного  $H_2$ , что значительно искажает результаты определения и делает метод непригодным для анализа электролита, а повышение кислотности увеличивает значение потенциала

$$E_0 \frac{TiO^{2+} + 2H^+}{Ti^{3+} + H_2O}$$

и уменьшает восстанавливающее действие солей  $Ti^{3+}$ , что также весьма неблагоприятно влияет на течение процесса восстановления.

Рабочий раствор соли  $TiCl_3$  готовился обычным способом 30 мл 19% продажного раствора разбавляют до 1 литра свежeproкипяченной дистиллированной водой. При установке титра раствора титана нами замечено, что прямое титрование бихромата калия раствором соли титана  $Ti^{3+}$  с индикатором дифениламином дает наиболее постоянные результаты. Но опыты показали необходимость установки титра  $Ti^{3+}$  по установленному раствору нитрата в условиях, аналогичных условиям определения по ходу анализа электролита (см. ниже). Рабочий раствор соли  $Ti^{3+}$  хранился в атмосфере водорода, получающегося в маленьком генераторе, установленном над бутылкой.

Таблица 2

Значение pH	Взято $NaNO_3$ , г/л	Найдено $NaNO_3$ , г/л	Ошибка определения, %
1	8,5000	8,4096	1,05
2	8,5000	8,4176	0,96
2,5	8,5000	8,4404	0,70
3	8,5000	8,5646	0,76
5	8,5000	8,6400	1,64

При титровании растворы защищались от действия кислорода воздуха пропусканием сильного тока углекислого газа.

Таблица 3

Взято $NaNO_3$ , г/л	Взято $NaNO_2$ , г/л	Найдено $NaNO_3$ , г/л	Ошибка определения, %
8,5000	6,9004	8,4201	0,87
8,5000	17,2500	8,5504	0,6
8,5000	34,5020	8,5824	0,96
8,5000	69,0040	8,5464	0,53

Прием защиты раствора при титровании добавлением время от времени небольших количеств  $NaHCO_3$  мы отвергли, имея в виду возможность изменения механизма реакции с изменением реакции среды.

(В щелочном растворе  $Ti(OH)_3$  может восстанавливать азотно кислые соли до аммиака). Существенное влияние оказывает на направление реакции восстановления раствором  $Ti^{3+} NO_3^-$  иона скорость приливания рабочего раствора  $Ti^{3+}$ , т. е. соотношение концентрации окислителя и восстановителя в момент взаимодействия.

Быстрое добавление рабочего раствора  $Ti^{3+}$  способствует образованию окиси, которая, легко окисляясь, является причиной течения различных промежуточных реакций и искажения результатов анализа. Приливать раствор соли титана всегда следует строго по каплям с определенной скоростью.

**Ход определения.** 5 мл взятого с разбавлением (1:10) электролита, содержащего нитрат и нитрит-ион в мерной колбе на 100 мл, нейтрализуется по метилоранжу и разбавляется до метки. Аликвотная часть полученного раствора переносится в коническую колбу на 250—300 мл, куда предварительно вводится приблизительно необходимое количество

мл  $\text{KMnO}_4$  0,1 н. Затем туда же по каплям вводится 4н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до просветления раствора и полученная смесь дотитровывается перманганатом калия до розовой окраски. (Объем  $\text{KMnO}_4$ , ушедший на титрование, позволяет рассчитать содержание  $\text{NO}_2^{1-}$  иона в г/л электролита).

Оттитрованный перманганатом раствор нагревается до кипения, добавляется 10-15 капель 0,1% раствора ализарина красного и титруется рабочим раствором соли  $\text{Ti}^{3+}$ .

При титровании в силу гидролиза соли  $\text{Ti}^{4+}$  образуется его гидроокись, которая осаждается уже при  $\text{pH} = 1,5$ . Гидроокись  $\text{Ti}^{4+}$  адсорбирует красный индикатор. Красная окраска переходит в серо-зеленую, но постепенно восстанавливается, если раствор не дотитрован. Вблизи точки эквивалентности осадок перестает приобретать серо-зеленую окраску и красная окраска перестает возвращаться даже при кипячении раствора.

Таким образом определяется общее количество  $\text{NO}_3^{1-}$ , содержащееся в пробе и полученное окислением нитрат-иона.

При расчетах должна быть сделана соответствующая поправка. Количество нитрит-иона, содержащееся в растворе электролита, на результаты определения почти не влияет (табл. 3).

Расхождение результатов оказались в пределах допустимых ошибок, и, следовательно, определение содержания щелочей нитрит- и нитрат-ионов в электролите можно проводить из одной пробы.

Метод был многократно проверен на искусственных смесях; при соблюдении всех условий хранения рабочих растворов и титрования хорошо воспроизводим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Круглова, П. М. Вячеславова. Контроль гальванических ванн и покрытий, Машгиз, стр. 79, 1961.
2. Д. С. Абрамсон, С. И. Орлова. Контроль электролитов и качество гальванопокрытий, Машгиз, стр. 51, 1950.
3. E. Knecht, E. Hibbert, Ber. 36, 166, 1903.