

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТИТАНА
В ХЛОРНОЙ КИСЛОТЕ И ЕЕ СОЛЯХ**

Ю. А. КАРБАИНОВ, Н. К. ТРОЦЕНКО, С. И. ВОЮШ

(Рекомендована научным семинаром кафедры аналитической химии)

Насколько нам известно, в литературе описан только один метод полярографического определения титана в перхлоратах натрия и аммония и в хлорной кислоте [1]. Этот метод основан на предварительном связывании титана в комплекс состава $C_{22}H_{14}N_6O_{14}Ti$ или $C_{10}H_{10}TiBr_2$ с последующим определением его при соответствующих условиях. [1]. Метод чрезвычайно трудоемкий (особенно сам процесс синтеза комплексов титана), поэтому вряд ли может найти широкое применение в аналитической практике. В связи с этим в нашей работе была поставлена задача — разработать простой метод определения до $10^{-4}\%$ и выше титана в хлорной кислоте и ее солях. Для решения этой задачи прежде всего необходимо было подобрать такой индифферентный электролит, который можно было бы использовать в качестве фонового раствора для полярографического определения титана и получать при этом устойчивые воспроизводимые результаты. С этой целью был опробован целый ряд уже изученных другими авторами фоновых растворов [2—4]. В частности, подробно исследован раствор 2 М $CH_3COONa + 0,1$ М трилон Б [3]. Наши данные, касающиеся зависимости высоты полярографической волны титана от pH раствора, подтверждают литературные, однако воспроизводимых результатов по титану здесь получено не было.

Опробованы и другие фоновые растворы [2, 4, 5], которые по тем или иным причинам оказались непригодными в нашем случае.

Из литературы известно [3], что титан легко образует комплексы с трилоном Б, причем эти комплексы легко восстанавливаются на ртутном электроде. С другой стороны, трилон Б образует довольно устойчивые комплексы с другими металлами (Cu, Mn, Fe), которые не восстанавливаются на ртутном электроде в обычных условиях, и, таким образом, хоть и являются спутниками титана в перхлоратах — не мешают его определению.

В нашей работе обстоятельно исследована эта возможность. В частности, изучено поведение титана на фоне 0,5 М $NaClO_4 + 0,05$ М трилон Б + 0,02 М желатина; 0,5 М $NH_4ClO_4 + 0,05$ М трилон Б + 0,02 М желатина; 0,5 М $HClO_4 + 0,05$ М трилон Б + 0,02 М желатина. Последняя использовалась для подавления максимумов. Во всех этих смесях нами получены волны титана. Как правило, идут две волны, соответствующие, по-видимому, переходам [4] $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$; $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$.

Потенциалы их полуволн соответственно равны —0,55 и —1,3; —0,47 и —1,28; —0,34 и —1,11 в.

К сожалению, устойчивых результатов и здесь получено не было.

Основываясь на результатах наших исследований, а также [4], в качестве фонового раствора при полярографическом определении титана с успехом может быть использован раствор щавелевой кислоты в серной, при разной концентрации того и другого компонентов в смеси. В целях ускорения анализов проб прежде всего исследовалась возможность определения титана непосредственно в NaClO_4 , NH_4ClO_4 и HClO_4 . Методика определения титана при этом заключалась в следующем: соответствующая навеска соли перхлората натрия или аммония, или хлорной кислоты (для NaClO_4 , например, равная 6 г) смешивалась с 0,9 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 5 мл H_2SO_4 ($d=1,84$) в стаканчике емкостью 150—200 мл. Смесь разбавлялась бидистиллированной водой до 100 мл и тщательно размешивалась до получения гомогенной среды, после чего к ней прибавлялось 5 капель 20%-ного раствора солянокислого гидразина (для восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}) и смесь нагревалась почти до кипения. Затем раствор охлаждался и от общего объема его для анализа брали 5 мл и полярографировали. Преимуществом данной методики является быстрота анализа (продолжительность двух параллельных и одной холостой пробы не более часа), простота аппаратного оформления и хорошая воспроизводимость результатов. Ее недостатком, безусловно, является низкая чувствительность ($10^{-3}\%$ титана). С целью повышения чувствительности определения титана мы пошли по пути отделения его от основы. Для этих целей использовался раствор 20%-ного NaOH [4]. Конечное определение титана проводилось, по-прежнему, на оксалатном фоне. Чувствительность этого метода составила $1 \cdot 10^{-4}\%$, таким образом, она на порядок выше, чем по предыдущей методике. Воспроизводимость результатов анализа достаточно высокая (относительная ошибка не более 10—15%).

Для выполнения анализов проб хлорной кислоты и ее солей этим методом использовались следующие реактивы: серная кислота ($d=1,84$), квалификации х. ч.; едкий натр — х. ч. или ч. д. а.; щавелевая кислота — х. ч.; солянокислый гидразин — ч. д. а.

Стандартный раствор титана — 100 мкг/мл — готовился следующим образом: исходная навеска двуокиси титана, равная 0,0167 г., сплавлялась с минимальным количеством надсернокислого калия в кварцевом или платиновом стаканчике, после охлаждения содержимое растворялось в 100 мл 0,5 М H_2SO_4 .

Методика приготовления фонового раствора: 1,8 г щавелевой кислоты смешивались в колбе емкостью на 200 мл с 10 мл H_2SO_4 ($d=1,84$) и разбавлялись бидистиллированной водой до метки. Состав полученной смеси: 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 0,5 М H_2SO_4 .

Ход анализа по определению $10^{-4}\%$ и выше титана в хлорной кислоте и ее солях

Соответствующая навеска хлорной кислоты или перхлората натрия, или перхлората аммония, 6 равная г, нагревается с 20 мл 20%-ного NaOH до 50°C . К нагретой смеси прибавляется 15—20 мл H_2O , и температура доводится до 100°C . Через 10—15 мин осадок гидроокиси титана отфильтровывается, содержимое фильтра тщательно промывается водой (до нейтральной реакции в промывных водах) и растворяется в 10 мл 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 0,5 М H_2SO_4 . К полученному раствору прибавляется 5 капель 20%-ного солянокислого гидразина и кипятят 1—1,5 мин. По охлаждении раствор переносится в ячейку для полярографирования и после десятиминутной продувки его азотом, анализируется в интервале потенциалов $-0,2 \pm -0,7$ в.

По данной методике проведены анализы заводских проб солей перхлоратов натрия и аммония и хлорной кислоты. Во всех этих пробах содержание титана, очевидно, было меньше $10^{-4}\%$ и на полярограммах его обнаружено не было.

Методика проверена на полноту отделения титана в виде гидроокиси. В этих исследованиях использовалась вышеописанная методика, с той лишь разницей, что в анализируемую смесь, полученную после полного растворения соответствующей навески в 6 г, перед отделением титана в виде гидроокиси, вводилась известная добавка стандартного раствора титана, равная 20 мкг. Результаты этих опытов показывают, что полнота отделения титана этим способом составляет 93,4%.

В заключение укажем, что данная методика по определению $10^{-4}\%$ и выше титана в хлорной кислоте и ее солях внедрена на заводе и получен акт о ее внедрении.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wilkinson, P. Pauson, J. Birmingham, F. Gotton. J. Am. Chem. Soc., 20, 1012 (1953).
 2. Вань Чжень, РЖхим, 6, 19108 (1959).
 3. Т. А. Крюкова, С. И. Сняжкова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ, М., 1959.
 4. Биверс, Р. Брейер, J. Electroanal. Chem., 1, 39 (1959).
 5. Д. И. Курбатов. Журнал аналит. химии, 6, 743 (1959).
-