

Химия

УДК 543.062+ 546.711; 546.76 +546.766

Г. Г. ДАРБИНЯН, А. Р. МКРТЧЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА, А. Г. ХАЧАТРЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАРГАНЦА(VII) И ХРОМА(VI) С
ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В
ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЕ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ

Методами потенциометрии, спектрофотометрии и амперометрии изучено взаимодействие марганца (VII) и хрома (VI) с фенилтиомочевинной (ФТМ). Установлено, что мольные соотношения реагирующих компонентов составляют: Mn (VII) : ФТМ=3 : 2 и Cr (VI) : ФТМ=2 : 1. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентрации $5,0 \cdot 10^{-6} M$ ($0,00275 \text{ мг/мл}$) – $1,0 \cdot 10^{-2} M$ ($0,55 \text{ мг/мл}$) для Mn (VII) и $1,0 \cdot 10^{-5} M$ ($0,00112 \text{ мг/мл}$) – $7,71 \cdot 10^{-4} M$ ($0,086 \text{ мг/мл}$) для Cr (VI). Метод потенциометрического титрования хрома с помощью ФТМ применен для его определения в хромсодержащей стандартной руде, относительная погрешность определения 0,87%.

Для марганца характерны различные положительные степени окисления от +1 до +7, в связи с чем методы его определения весьма разнообразны. В случае если марганец находится в степени окисления +4, в качестве реагентов применяются аскорбиновая кислота, олово (II) или гидразин. Последний применяется и при определении Mn (VII). Метод косвенный, основанный на титровании йода, выделившегося при окислении йодида, взятого в избытке. Перманганатионы титруются нитритом натрия в среде серной и фосфорной кислот. Метод применен для определения марганца в сталях [1].

Для определения как трехвалентного, так и шестивалентного хрома широко применяется метод амперометрического титрования. В первом случае реактивами являются окислители (перманганат калия, гипохлорит натрия), во втором – восстановители (соль Мора, арсенит) [2].

Красители тиазинового ряда – тетра-, три-, диметилтионин, а также толуидиновый голубой – предложены для амперометрического определения Mn (VII), реакция окислительно-восстановительная, соотношение реагирующих компонентов Mn (VII):R=5:1 [3].

В отличие от вышеописанного, взаимодействие бихромата с тетраметилтионином основано на образовании «твердофазного» соединения, выпадающего в осадок. На основании этого в [4] разработана методика амперо-

метрического определения хрома в хромите. Метод инверсионной полярографии предложен в [5] для определения микроколичеств марганца в винах. В качестве рабочего электрода применен толстопленочный графитсодержащий электрод. Установлено, что содержание марганца составляет 0,5–1,9 мг/мл, причем в красных винах оно меньше, чем в белых.

Особое место в аналитической химии марганца и хрома занимают серосодержащие реагенты, такие как тиосалициловая кислота и тиокарбамид (тиомочевина, ТМ). Тиосалициловая кислота применена для амперометрического титрования Mn(VII), который на платиновом электроде при $E=+1,2$ В восстанавливается сначала до Mn(III), переходя затем в Mn^{2+} . Соотношение реагирующих компонентов Mn(VII):R=1:1 [6]. При использовании тиокарбамида амперометрическое титрование проводят по току окисления реагента на платиновом электроде [7]. Тиокарбамид применен для амперометрического и потенциометрического титрования хрома. Реакция окислительно-восстановительного типа с мольным соотношением Cr(VI):ТМ=1:3. Метод применен для определения хрома в хромсодержащей стандартной руде [8].

С учетом ценных химических и электрохимических свойств производного тиомочевины – фенилтиомочевины (ФТМ), представляет определенный интерес изучение ее взаимодействия с марганцем (VII) и хромом (VI) с целью разработки потенциометрического и амперометрического методов их определения. Литературные данные о такого рода взаимодействиях нам не известны.

Экспериментальная часть. Раствор перманганата калия был приготовлен из фиксаля с последующей установкой титра по оксалату. Раствор бихромата калия в дистиллированной воде был приготовлен из фиксаля. Рабочий раствор ФТМ ($H_2N-CS-NHC_6H_5$) готовили растворением в этиловом спирте точной навески перекристаллизованного препарата. Использовали растворы серной кислоты различной концентрации. Потенциометрическое титрование осуществляли с использованием платинового индикаторного электрода ($S=1$ см²) и хлорсеребряного электрода сравнения. Спектрофотометрическое определение проводили на спектрофотометре СФ-16. Амперометрическое титрование проводили на собранной схеме, индикаторный электрод платиновый ($l=4$ мм), электрод сравнения ртутьодидный ($E=+0,02$ В).

Потенциометрическое титрование марганца (VII) с помощью ФТМ проводили в широком диапазоне концентраций серной кислоты (0,1–9,0 М). При добавлении ФТМ к перманганат-иону в 0,1–2,5 М растворах серной кислоты наблюдается выпадение темно-коричневого осадка $MnO(OH)_2$. Скачок потенциала соответствует мольному соотношению реагирующих компонентов Mn(VII):ФТМ=2:1. При повышении кислотности (3,0–9,0 М) визуально наблюдается растворение осадка, раствор приобретает вишнево-красную окраску, которая обесцвечивается к концу титрования. Скачок потенциала отмечается при мольных соотношениях Mn(VII):ФТМ=3:2. Указанное соотношение наблюдается в широком интервале концентраций перманганата, а именно $2,0 \cdot 10^{-3}$ М (0,11 мг/мл)– $2,0 \cdot 10^{-2}$ М (1,1 мг/мл).

Для более подробного изучения и объяснения отмеченного соотношения Mn(VII):ФТМ=3:2 было проведено спектрофотометрическое изучение вышеназванной системы. С этой целью были сняты электронные спектры поглощения реагирующих компонентов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при добавлении ФТМ к раствору перманганата поглощение, соответствующее перманганат-ионам ($\lambda_{\max}=520 \text{ нм}$), исчезает и

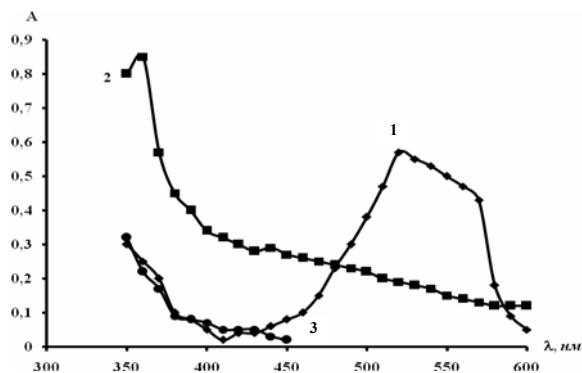


Рис. 1. Спектры поглощения ($l = 3 \text{ см}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 4,0 \text{ M}$, $V=25 \text{ мл}$): 1 – $0,5 \text{ мл } 0,05 \text{ M KMnO}_4$; 2 – $10,0 \text{ мл } 0,05 \text{ M KMnO}_4 + 1,0 \text{ мл } 0,1 \text{ M ФТМ}$; 3 – $10,0 \text{ мл } 0,05 \text{ M KMnO}_4 + 3,0 \text{ мл } 0,1 \text{ M ФТМ}$.

появляется полоса поглощения, соответствующая комплексу Mn(III) [9] (кр. 2). В дальнейшем при увеличении концентрации ФТМ раствор полностью обесцвечивается, что свидетельствует об образовании Mn^{2+} (кр. 3).

Система Mn(VII):ФТМ была изучена также методом амперометрического титрования. Перманганат-ион восстанавливается на платиновом электроде, а ФТМ окисляется, что создает возможность амперометрического титрования в двух вариантах: по току восстановления Mn(VII) ($E=+0,2 \text{ В}$) и току окисления ФТМ ($E=+1,2 \text{ В}$).

Подчиняемость основному закону амперометрии сохраняется в пределах $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($0,000275 \text{ мг/мл}$)– $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ($0,55 \text{ мг/мл}$) ($E=+0,2 \text{ В}$) и $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($0,00055 \text{ мг/мл}$)– $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ($0,55 \text{ мг/мл}$) ($E=+1,6 \text{ В}$). Перегиб на кривых амперометрического титрования отмечается при мольном соотношении $\text{Mn(VII):ФТМ}=3:2$, что подтверждает данные потенциометрии и спектрофотометрии.

ФТМ может окисляться по разным схемам с участием как серы, так и азота. Поскольку полученное мольное соотношение подтверждено независимыми методами, то возможно определение Mn(VII) в широком диапазоне концентраций, несмотря на то, что взаимодействие не может быть описано конкретным уравнением реакции. Данные хорошо воспроизводимы (введено $0,55 \text{ мг/мл}$, найдено $0,57 \text{ мг/мл}$ с допустимой относительной погрешностью определения $\pm 3,0\%$).

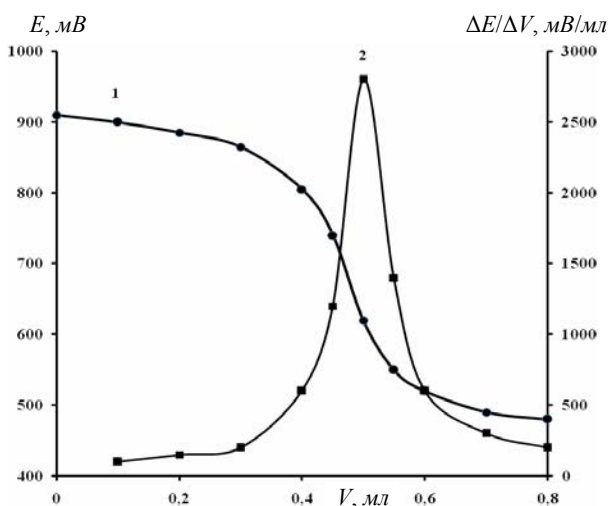


Рис. 2. Потенциометрическое титрование: $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $3,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M ФТМ}$. 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая.

Титрование хрома (VI) с помощью ФТМ проводили при различных концентрациях серной кислоты. Выяснилось, что химизм реакции зависит от кислотности: при низких значениях кислотности потенциал устанавливается медленно, при более высоких концентрациях серной кислоты потенциал

устанавливается быстро, при более высоких концентрациях серной кислоты потенциал

устанавливается быстро, данные хорошо воспроизводимы, отмечается значительный скачок потенциала. В дальнейшем титрования проводили при средних значениях кислотности, а именно в среде 3,0 М серной кислоты (рис. 2).

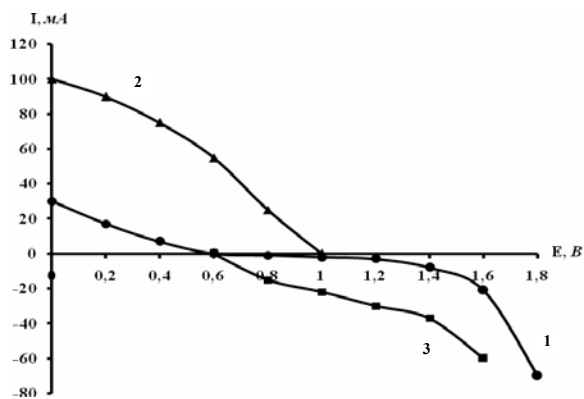


Рис. 3. Вольт-амперные кривые: 1 – 3,0 М H_2SO_4 ; 2 – $1,0 \cdot 10^{-2}$ М $Cr_2O_7^{2-}$; 3 – $1,0 \cdot 10^{-2}$ М ФТМ.

Скачок на кривой потенциометрического титрования отмечается при мольном соотношении $Cr(VI):ФТМ=2:1$.

Для выбора потенциала амперометрического титрования были сняты вольт-амперные характеристики фона (3,0 М H_2SO_4), бихромат-иона и ФТМ (рис. 3).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о возможности титрования в двух вариантах: по току восстановления бихромат-иона (рис. 4, а) и току окисления ФТМ (рис. 4, б).

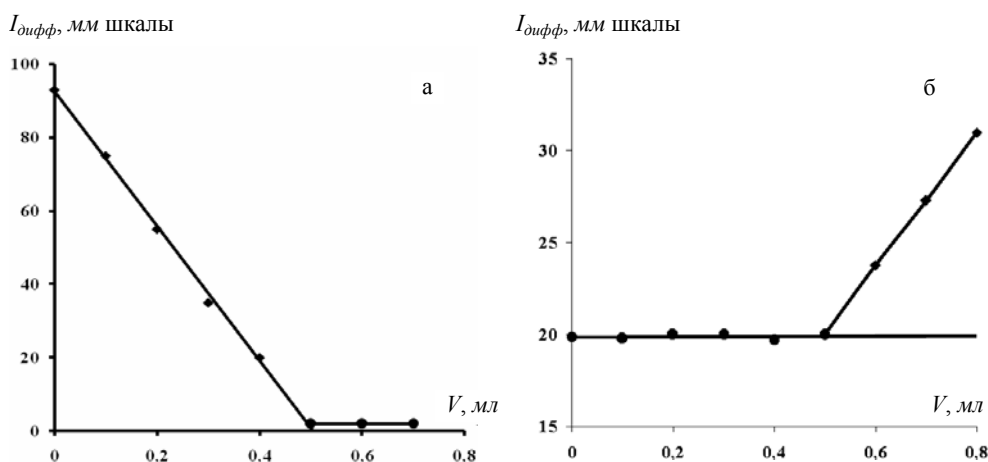


Рис. 4. Кривые амперометрического титрования по току восстановления бихромат-иона ($1,0 \cdot 10^{-2}$ М $Cr_2O_7^{2-}$) при $E=+0,2$ В и по току окисления ФТМ ($1,0 \cdot 10^{-2}$ М) при $E=+1,2$ В.

Как в первом, так и во втором случае перегиб на кривых амперометрического титрования отмечается при мольных соотношениях $Cr(VI):ФТМ=2:1$, что подтверждает данные потенциометрии. Определены пределы концентраций $Cr(VI)$, подчиняющиеся основному закону амперометрии: $1,0 \cdot 10^{-5}$ М (0,00112 мг/мл)– $7,7 \cdot 10^{-4}$ М (0,086 мг/мл).

Визуально при добавлении ФТМ к раствору $Cr(VI)$ наблюдается окрашивание раствора в зеленый цвет, соответствующий Cr^{3+} .

Так как ФТМ может быть окислена по разным схемам в зависимости от ряда факторов (силы окислителя, кислотности среды, концентрации), то, как

и в случае с Mn (VII), взаимодействие трудно представить одним химическим уравнением. Однако хорошая воспроизводимость результатов титрования, стехиометрия реакции, подтвержденная двумя методами, позволяют предложить ФТМ в качестве реактива для амперометрического и потенциометрического определения хрома (VI).

Разработанная методика была применена для анализа стандартной хромсодержащей руды, имеющей следующий состав:

| Компонент | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MgO | CaO | Cr |
|---------------|------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------|
| Содержание, % | 6,23 | 10,01 | 7,40 | 13,70 | 0,94 | 32,80 |

Ход анализа. Анализ проводят сплавлением 0,5 г тонкоизмельченной руды с двумя частями Na₂CO₃ и одной частью MgO при температуре 800–900⁰С в кварцевых тиглях. Тигель помещают в муфельную печь на 2–3 ч, после чего охлаждают, добавляют воду, фильтруют. В осадке остаются оксиды железа (III) и марганца (IV), а в раствор переходит хром (VI). Полученный раствор нейтрализуют разбавленной (1:2) серной кислотой, доводят объем дистиллированной водой до 250 мл. К аликвоте объемом 10 мл добавляют 2,5 мл 9,0 М кислоты и титруют потенциометрически с помощью 0,1 М раствора ФТМ.

При паспортном содержании хрома в стандартной руде 32,80% получено 33,73%. Погрешность определения 0,87% находится в допустимых пределах.

Таким образом, ФТМ может быть предложена в качестве реагента для определения Cr (VI) и Mn (VII).

Кафедра аналитической химии

Поступила 23.09.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые ред.-окс. методы в аналитической химии. М.: Химия, 1968, сс. 199, 246, 276.
2. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 290.
3. Овсепян Е.Н., Мехалян Л.Н. Арм. хим. журнал, 1974, т. 27, с. 1004.
4. Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Ученые записки ЕГУ, 2009, № 2, с. 65.
5. Боровских Л.В., Мазо Г.Н., Иванов В.М. Вестник Московского университета. Химия, сер. 2, 1999, т. 40, № 6, с. 373.
6. Бессарабова И.М., Сонгина О.А. Известия ВУЗ-ов СССР. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, № 8, с. 1207.
7. Бессарабова И.М., Сонгина О.А. Известия АН Каз. ССР. Химия, 1976, № 6, с. 49.
8. Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, № 3–4, с. 355–361.
9. Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ер.: Изд-во ЕГУ, 1980, с. 69.

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ՄԱՆԳԱՆ(VII)-Ի ԵՎ ԶՐՈՄ(VI)-Ի
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԶՐՈՄ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՆՔՈՒՄ ԶՐՈՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊՈՏԵՆՑԱՉԱՓԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոտենցաչափական, սպեկտրալուսաչափական և ամպերաչափական եղանակներով ուսումնասիրվել է մանգան(VII)-ի և քրոմ(VI)-ի փոխազդեցությունը ֆենիլթիոմիզանյութի (ՖԹՄ) հետ: Հաստատվել է, որ փոխազդող բաղադրամասերի մոլային հարաբերակցություններն են. Mn(VII):ՖԹՄ=3:2 և Cr(VI):ՖԹՄ=2:1: Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու կոնցենտրացիաների տիրույթը Mn(VII)-ի համար $5,0 \cdot 10^{-6} M$ ($0,00275 \text{ մգ/մլ}$)– $1,0 \cdot 10^{-2} M$ ($0,55 \text{ մգ/մլ}$) է, Cr(VI)-ի համար՝ $1,0 \cdot 10^{-5} M$ ($0,00112 \text{ մգ/մլ}$)– $7,71 \cdot 10^{-4} M$ ($0,086 \text{ մգ/մլ}$): Ֆենիլթիոմիզանյութի օգնությամբ քրոմի պոտենցաչափական տիտրման եղանակը կիրառվել է քրոմ պարունակող հանքում քրոմի որոշման համար (որոշման հարաբերական սխալը՝ 0,87%):

H. H. DARBINYAN, A. R. MKRTCHYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

INVESTIGATION OF INTERACTION OF PHENYLTHIOUREA
WITH MANGANESE (VII) AND CHROMIUM (VI) AND DETERMINATION
OF CHROMIUM IN CHROMIUM-CONTAINING ORE BY MEANS OF
POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD

Summary

Interaction of phenylthiourea (PTU) with manganese (VII) and chromium (VI) has been studied by means of the potentiometry, spectrophotometry and amperometry methods. It has been established that the molar ration of the reacting components is Mn(VII):PTU=3:2 and Cr(VI):PTU=2:1 correspondingly. The conformity to the amperometry main law is observed within $5,0 \cdot 10^{-6}$ ($0,00275 \text{ mg/ml}$)– $1,0 \cdot 10^{-2} M$ ($0,55 \text{ mg/ml}$) and $1,0 \cdot 10^{-5} M$ ($0,00112 \text{ mg/ml}$)– $7,71 \cdot 10^{-4} M$ ($0,086 \text{ mg/ml}$) concentration ranges for Mn (VII) and Cr (VI) correspondingly. The method of potentiometric titration of chromium by PTU has been applied for its determination in the chromium-containing ore with 0,87% relative error.