

УДК 543.242 : 546.821

ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА(II, III) В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИД-ИОНОВ

**НАБИВАНЕЦ Б. И., МАТЯШЕВ В. Г., ЧЕРНАЯ Н. В., БОЙКО А. И.,
СТРЕМИЛОВА Н. Н., БИГМА В. В. и КИРИЛОВА С. П.**

По существующей ныне наиболее универсальной методике [1—3] титан(II) и (III) в солевых смесях с $TiCl_4$ определяют косвенно титриметрически, используя в качестве окислителя водные растворы солей железа(III) [2]. С этой целью одну часть пробы растворяют в 5%-ной H_2SO_4 . При этом $Ti(II)$ переходит в эквивалентное количество $Ti(III)$, который вместе с уже имевшимся в пробе $Ti(III)$ затем титруют в кислой среде раствором $FeCl_3$ (индикатор — роданид-ионы) и находят $\sum (Ti^{2+} + Ti^{3+})$. Другую часть пробы растворяют в избытке железо-аммонийных квасцов, а образовавшееся железо(II) оттитровывают бихроматом калия (индикатор — дифениламинсульфонат натрия) и определяют $\sum (2Ti^{2+} + Ti^{3+})$. Содержание $Ti(II)$ и $Ti(III)$ (здесь и далее в % по отношению к общему содержанию титана) находят путем решения полученной системы уравнений

$$\begin{cases} Ti^{2+} = \sum (2Ti^{2+} + Ti^{3+}) - \sum (Ti^{2+} + Ti^{3+}), \\ Ti^{3+} = \sum (Ti^{2+} + Ti^{3+}) - Ti^{2+}. \end{cases}$$

Однако в присутствии даже небольших количеств F^- -ионов, которые, как известно, часто входят в состав солевых расплавов [1], определение $\sum (Ti^{2+} + Ti^{3+})$ по известной методике, невозможно (табл. 1), так как вблизи точки эквивалентности окрашенные роданиды железа не образуются.

Таблица 1

Результаты определения $Ti(II)$ и (III) (%) по методике [2] в производственных пробах, не содержащих F^- -ионы и с добавками NaF (аналогичная методика)
($n = 6, P = 0,95$)

Без добавки фторида *		С добавкой 5% F^- -ионов		С добавкой 7% F^- -ионов	
$Ti(II)$	$Ti(III)$	$Ti(II)$	$Ti(III)$	$Ti(II)$	$Ti(III)$
2,28±0,18	13,32±1,20	2,70±0,43	11,92±2,38	3,52±0,49	9,92±1,19
3,42±0,58	9,78±1,27	4,07±0,45	8,53±0,77	5,00±0,80	6,84±1,09
2,17±0,28	7,60±1,44	2,81±0,37	6,32±0,82	3,92±0,67	4,15±0,58
0,83±0,12	2,16±0,39	1,47±0,25	0,93±0,13	2,24±0,29	0,53±0,09
0,97±0,11	6,37±0,70	1,62±0,26	5,01±0,60	2,47±0,32	3,31±0,56

* В качестве электролита для электролиза $TiCl_4$ во всех опытах использовали следующий состав, предложенный в работе [3]: 44% $NaCl$ + 36% $CaCl_2$ + 20% $BaCl_2$.

Настоящая работа посвящена изучению влияния фторид-ионов на определение титана и разработке способа определения титана в низших степенях окисления в присутствии фторид-ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известны следующие значения формальных потенциалов: $E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}}^0 = -0,504$ В ($c_{HCl} = 1$ М, $c_{NH_4F} = 3,62$ М); $E_{Ti^{4+}/Ti^{2+}}^0 = +0,246$ В ($c_{H_2SO_4} = 1$ М, $c_{K_2SO_4} = 0,083$ М) [1]; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,771$ В [4]. Эти данные недо-

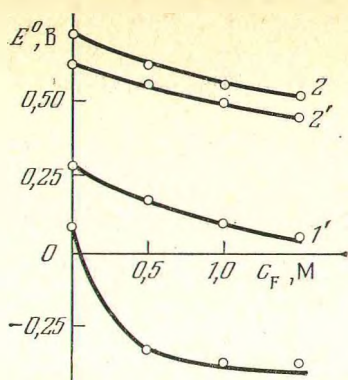


Рис. 1

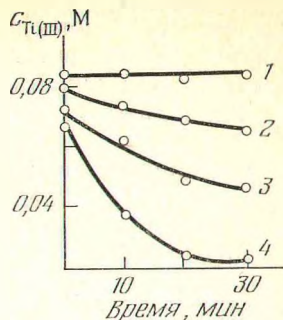


Рис. 2

Рис. 1. Изменение формальных потенциалов $Ti(IV)/Ti(III)$ (I, I') и $Fe(III)/Fe(II)$ ($2, 2'$) в зависимости от концентрации фторид-ионов ($c_{Ti(III)} = c_{Ti(IV)} = c_{Fe(II)} = c_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М; $I, 2 - c_{HCl} = 1,0$ М; $I', 2' - c_{H_2SO_4} = 10$

Рис. 2. Определение $Ti(III)$ обратным титрованием в присутствии F^- -ионов $c_{Ti_2(SO_4)_3} = 0,042$ М; $c_{KMnO_4} = 0,065$ н; $c_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2} = 0,096$ н; $V_{H_3PO_4} = 0,5$ мл ($\sim 85\%$); $V_{H_2SO_4} = 30$ мл ($\sim 5\%$); c_{F^-} , М: $1 - 0$; $2 - 0,5$; $3 - 1,0$; $4 - 2,0$; по оси абсцисс отложено время до начала обратного титрования

статочны для обоснования и разработки надежных универсальных методик определения титана в различных степенях окисления. В связи с этим мы экспериментально установили зависимости формальных потенциалов (E°) систем Ti^{4+}/Ti^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} в 1 М HCl от концентрации фторид-ионов в момент их введения* (рис. 1, кривые I и 2). Анализ этих зависимостей показывает, что окисление титана(III) в данных условиях железом(III) возможно, хотя такое титрование не вполне надежно, так как потенциал Ti^{4+}/Ti^{3+} в присутствии фторид-ионов очень низок, то есть происходит значительная дестабилизация $Ti(III)$, и не исключена возможность одновременного окисления его даже молекулами H_2O , как указывается в работе [5].

К стабилизаторам $Ti(III)$ относится H_2SO_4 [1], поэтому аналогичные исследования проведены в 10 М H_2SO_4 . Характер зависимостей при этом несколько изменяется (рис. 1, кривые I' , $2'$): значительно возрастают кажущиеся потенциалы Ti^{4+}/Ti^{3+} за счет комплексообразования $Ti(III)$ с избытком сульфат-ионов [6], а потенциалы Fe^{3+}/Fe^{2+} при тех же концентрациях фторида несколько ниже, чем в 1 М HCl , что можно объяснить образованием сульфатных комплексов $Fe(III)$. Тем не менее и в конц. H_2SO_4 в присутствии F^- -ионов железо(III) может окислять титан(III).

Определить потенциалы системы Ti^{3+}/Ti^{2+} в присутствии F^- -ионов не представилось возможным из-за крайней неустойчивости соединений $Ti(II)$. Предположение о том, что в изучавшихся условиях титан(II) мог бы обладать более слабыми восстановительными свойствами, чем $Ti(III)$, лишено оснований.

Исследована также кинетика превращения $Ti(III)$ в присутствии F^- -ионов в зависимости от времени нахождения его раствора в инертной атмосфере (CO_2) до титрования** (рис. 2). Как следует из рис. 2, погрешность определения $Ti(III)$ минимальна лишь в случае максимального сокращения времени пребывания (в данных условиях) $Ti_2(SO_4)_3$ в растворе.

* Значения E° (особенно при значительных количествах F^- -ионов) чрезвычайно быстро увеличиваются во времени вследствие окисления $Ti(III)$.

** Воспроизводимые результаты удалось получить только при определении $Ti(III)$ обратным титрованием (в присутствии H_3PO_4) солью Мора избытка $KMnO_4$ в сернокислой среде.

Следовательно, невозможность определения титана(II) и (III) в присутствии F⁻-ионов по ранее предложенной методике обусловлена не только тем, что SCN⁻-ионы не могут выполнять роль индикатора вследствие конкурирующего влияния F⁻-ионов, но и, прежде всего, потому, что существует возможность окисления дестабилизированного титана(III) (до или даже в процессе титрования) посторонними окислителями.

С использованием полученных результатов разработана и опробована на промышленных образцах универсальная (наличие F⁻-ионов не сказывается в этом случае на результатах) перманганатометрическая методика определения титана(II, III). Перманганат калия [с несколько пониженным за счет добавки соли марганца(II) равновесным потенциалом, исключающим окисление хлорид-ионов] выбран нами, так как дал наилучшие результаты в ряду опробованных окислителей. Предложенная методика экспрессна, а результаты отличаются удовлетворительной воспроизводимостью.

С целью упрощения анализа и устранения недостатков методики [1—3], т. е. ограничения времени нахождения в растворе дестабилизированного F⁻-ионами Ti(III), суммы (Ti²⁺+Ti³⁺) и (2Ti²⁺+Ti³⁺) определяются обратным титрованием избытка KMnO₄ солью Мора. Для маскирования Fe(III), накапливающегося в процессе титрования и затрудняющего фиксирование точки эквивалентности, использовали H₃PO₄, которую вводили непосредственно перед титрованием избытка перманганата железом(II), чтобы она не влияла на потенциал системы Ti⁴⁺/Ti³⁺.

Растворение, окисление и титрование проводят в присутствии не более, чем 5% об. H₂SO₄, в которой, как подтверждено экспериментально, в течение ≤5 ч при комнатной температуре не растворяется мелкодисперсный титан (в том числе в присутствии KMnO₄). Расход стандартного раствора соли Мора на весь вводимый перманганат (то есть фактический титр KMnO₄ в данных условиях) при определении сумм (Ti²⁺+Ti³⁺) и (2Ti²⁺+Ti³⁺) определяют каждый раз в контрольных опытах. Если присутствующий металлический титан затрудняет фиксирование точки эквивалентности, допускается перед титрованием избытка KMnO₄ отфильтровывание мешающего осадка через стеклянный фильтр с промыванием его затем 5—10 мл 5%-ной H₂SO₄. В случае присутствия в пробе железа(II), необходимо вносить поправку на его содержание при определении обеих сумм. Все определения проводят в атмосфере инертного газа или диоксида углерода при комнатной температуре. Содержания Ti(II) (III) рассчитывают по уравнениям (1), (2).

Определение $\sum (Ti^{2+} + Ti^{3+})$. Коническую колбу вместимостью 250 мл заполняют диоксидом углерода и закрывают резиновой пробкой. Затем приливают 30 мл 5%-ной (по объему) H₂SO₄ и помещают ≈0,2 г расплава. Растворение ведут при перемешивании, лучше с использованием магнитной мешалки. После растворения всех компонентов, кроме металлического титана, и поглощения белых паров (время, потребовавшееся для этого, необходимо зафиксировать) приливают 0,5 мл раствора сульфата марганца(II), содержащего 7 г/л MnSO₄·7H₂O, а затем 20 мл ≈0,05 н раствора перманганата калия. Интенсивно перемешав, вводят 0,5 мл раствора H₃PO₄ (пл. ≈1,70 г/см³) и титруют 0,1 н раствором соли Мора с такой же скоростью и точно до такого же перехода окраски, который наблюдали в контрольном опыте.

Контрольный опыт проводят аналогично за исключением введения и растворения навески. Титровать следует с обычной скоростью до обесцвечивания перманганата (в случае появления на стенках колбы бурого налета марганца(IV) — до его исчезновения).

Определение $\sum (2Ti^{2+} + Ti^{3+})$. Коническую колбу вместимостью 250 мл заполняют диоксидом углерода и закрывают резиновой пробкой. Затем приливают 30 мл 5%-ной H₂SO₄, 0,5 мл раствора сульфата марганца(II), 20 мл раствора перманганата и помещают навеску расплава ~0,2 г. Растворение ведут при такой же интенсивности перемешивания и такое же время, как при определении $\sum (Ti^{2+} + Ti^{3+})$. После этого вводят 0,5 мл раствора ортофосфорной кислоты и титруют раствором соли Мора с такой же скоростью и до такого же перехода окраски, который наблюдали в контрольном опыте.

Результаты определения Ti(II) и (III) (%) в производственных пробах, не содержащих F⁻-ионы или с добавками NaF (предлагаемая методика; n = 6, P = 0,95)

Без добавки фторида *		С добавкой 5% F ⁻ -ионов		С добавкой 7% F ⁻ -ионов	
Ti(II)	Ti(III)	Ti(II)	Ti(III)	Ti(II)	Ti(III)
1,83±0,07	13,54±0,41	2,21±0,18	13,78±1,52	2,11±0,08	13,18±1,19
3,07±0,34	9,64±0,67	2,94±0,12	9,51±0,76	2,97±0,27	9,40±1,03
1,93±0,12	7,62±0,84	1,99±0,12	7,59±0,46	2,07±0,23	7,39±0,37
0,79±0,06	2,44±0,17	0,76±0,08	2,40±0,10	0,71±0,03	2,57±0,23
1,12±0,04	6,15±0,31	1,17±0,04	6,00±0,36	1,10±0,06	6,34±0,44

* Состав электролита для электролиза указан в табл. 1.

Предлагаемая методика опробована на тех же промышленных образцах без фторид-ионов или с добавками, что и в случае методики [1—3] (см. табл. 2). Как следует из табл. 1—2, содержания Ti(II) и (III) практически полностью совпадают в отсутствие фторид-ионов. При введении F⁻-ионов результаты определения Ti(II) в случае методики [1—3] завышены, а Ti(III) — занижены тем сильнее, чем больше содержания F⁻-ионов. Наблюдаемую тенденцию можно объяснить тем, что по методике [1—3] дестабилизированный фторидом Ti(III) при определении $\sum (Ti^{2+} + Ti^+)$ успеваает в значительной степени окислиться посторонними окислителями в процессе титрования и, следовательно, $\sum (Ti^{2+} + Ti^{3+})$ оказывается заниженной. Это предположение подтверждают результаты изучения скорости определения Ti(III) в присутствии F⁻-ионов (рис. 2). По предлагаемой методике Ti(III) находится более ограниченное время в растворе (только до его окисления избытком KMnO₄), что позволяет точнее определять $\sum (Ti^{2+} + Ti^{3+})$ и дает, в конечном счете, более воспроизводимые результаты. Методика успешно опробована на 10 промышленных солевых расплавах, содержавших Ti(IV), (III), (II) и F⁻-ионы, в которые дополнительно вводили добавки 1—5% титана(III). Совокупность относительных погрешностей определения Ti(III) незначимо отличается от нуля, что подтверждает отсутствие систематической ошибки.

ВЫВОДЫ

Разработана методика оксидиметрического определения титана(II) и (III) в производственных солевых расплавах, содержащих титан(IV) и технологические обусловленные количества фторид-ионов. Влияние последних на результаты анализа устраняют сокращением времени нахождения в растворе титана(III) (в присутствии фторид-ионов), что достигают обратным титрованием избытка перманганата калия солью Мора.

Литература

1. Горощенко Я. Г. Химия титана. Часть 2. Киев: Наукова думка, 1972. 287 с.
2. Металлургия и химия титана. Сб. научн. тр. ин-та титана. М.: Металлургия, 1973, № 9, с. 108.
3. Сергеев В. В., Безукладников А. Б., Мальшин В. М. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1979. 264 с.
4. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1978. 392 с.
5. Новикова Е. И., Церковская И. А. В кн.: Проблемы современной аналитической химии. Вып. 1. Л.: ЛГУ, 1976, с. 41.
6. Набиванец Б. И., Мазуренко Е. А., Черная Н. В., Матяшев В. Г. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, № 4, с. 1119.

Киевский политехнический институт и Институт титана, Запорожье

Поступила в редакцию
7.VI.1984

**OXIDIMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM(II, III)
IN PRESENCE OF FLUORIDE IONS**

**B. I. NABIVANETS, V. G. MATYASHEV, N. V. CHERNAYA, A. I. BOIKO,
N. N. STREMILOVA, V. V. BIGMA and S. P. KIRILOVA**

Kiev Polytechnic Institute, and Institute of Titanium, Zaporozh'e

A method has been developed of oxidimetric determination of titanium(II) and titanium(III), in technological salt melts containing titanium(IV) and technologically conditioned fluoride ions. The influence of the latter on the analysis results is eliminated by a shorter time of titanium(III) residence in the solution (in presence of fluoride ions). This is achieved by back titration of excess permanganate with Mohr's salt.
