

MIARECZKOWE OZNACZANIE ŻELAZA W OBECNOŚCI TYTANU*

W artykule ogłoszonym w „Ingenieur Chimiste” (1) wykazano, że można łatwo oznaczyć żelazo w obecności tytanu, opierając się na własności chlorku cynawego, który redukuje Fe^{+3} nie naruszając Ti^{+4} .

Jeśli posługujemy się bardziej energicznymi środkami redukującymi, np. wodorem in statu nascenti, obydwa jony ulegają kompletnej redukcji. Ale gdy Ti^{+4} utlenia się szybko tlenem z powietrza, Fe^{+3} w roztworze kwasu siarkowego i na zimno jest trwały i nie utlenia się, nawet jeśli przez roztwór przepuszcza się prąd powietrza przez dłuższy czas.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1) Przez 5-procentowy roztwór kwasu siarkowego (objętościowo) i zawierającego 0,4 g Fe^{+3} (tj. odpowiadający 18 ml $KMnO_4$ 0,1N) przepuściliśmy strumień tlenu. Roztwór umieszczony był w płuczce gazowej z płytką porowatą celem uzyskania drobnych pęcherzyków tlenu.

czas przepuszczania tlenu w minutach	$KMnO_4$ 0,1 N użyty w ml
5	18
30	18

Wniosek: Po półgodzinnym przepływie strumienia tlenu przez 5-procentowy kwas siarkowy na zimno, nie można zauważyć ani śladu utlenienia Fe^{+3} .

2) To samo doświadczenie przeprowadziliśmy z roztworem Ti^{+4} w 5-procentowym kwasie siarkowym.

Przed wprowadzeniem roztworu soli tytanu do płuczki zredukowaliśmy Ti^{+4} za pomocą amalgamatu cynku do stanu trójwartościowego. Przez roztwór przepuszczaliśmy albo strumień powietrza, albo strumień tlenu. Próbkę zawierały od 0,045 g do 0,118 g Ti . Mogliśmy zaobserwować, że Ti^{+4} utlenia się ilościowo w czasie od 3 do 8 minut w zależności od ilości tytanu.

Wniosek: Po jednoczesnym zredukowaniu Fe i Ti można utlenić Ti strumieniem powietrza albo tlenu i miareczkować wprost Fe^{+3} .

Redukcja może być wykonana za pomocą kolumny Jonesa (3) albo przez potrząsanie w rozdzielaczu (1). Mechanizm redukcji w obu wypadkach będzie ten sam. Działa bowiem wodór atomowy i to zawsze redukując przede wszystkim Fe^{+3} , współistnienie Fe^{+3} i Ti^{+4} nie jest możliwe. Jednak gdy w kolumnie Jonesa redukcja żelaza i tytanu jest zawsze zupełna, to posługując się rozdzielaczem można reakcję zatrzymać w dowolnym miejscu. Redukcja roztworu żelazowego i tytanu zachodzi bowiem w miarę potrząsania rozdzielaczem.

* Przekład z artykułu ogłoszonego w „Ingenieur Chimiste”, styczeń-luty 1940, Bruksela.

Po pierwszej minucie można już zaobserwować kolor fioletowy Ti^{+3} . Kolor ten jednak wkrótce zanika wskutek utlenienia Ti^{+3} przez Fe^{+3} . Do tego momentu redukcję prowadzi się łagodnie, przerywając potrząsanie rozdzielaczem po zaobserwowaniu koloru z lekka fioletowego, co oznacza, że żelazo uległo już zupełnej redukcji. Roztwór wprowadza się do kolby Erlenmeyera o pojemności 500 ml, zatyka się korkiem kauczukowym i potrząsa przez kilka chwil: kolor fioletowy natychmiast znika, co oznacza, że minimalne ilości Ti^{+3} zostały utlenione tlenem zawartym w powietrzu kolby. Fe^{+3} miareczkuje się nadmanganianem potasu 0,1N.

PRZYKŁAD

A) Do rozdzielacza o pojemności 500 ml wprowadziliśmy 50 ml roztworu soli tytanu zawierającego 0,118 g Ti (tj. odpowiadającego 24,4 ml $KMnO_4$ 0,1N) i 50 ml roztworu siarczynu żelazowego (odpowiadającego 9,25 ml $KMnO_4$ 0,1N). Obydwie te sole zużyją teoretycznie 33,65 ml $KMnO_4$ 0,1N. Do rozdzielacza wprowadza się 10 do 15 ml amalgamatu cynku (sposób przygotowania 1), przepuszcza się strumień CO_2 aby usunąć powietrze, wstrząsa się w ciągu 5 minut, usuwa się amalgamat, wprowadza 20 ml roztworu siarczynu żelazowego 10-procentowego, który utlenia tytan i miareczkuje się za pomocą $KMnO_4$ 0,1N. Ilość ml $KMnO_4$ 0,1N użyta: 33,65.

B) Na innej próbce roztworu zawierającego te same ilości Fe i Ti przeprowadza się redukcję żelaza aż do zainicjowania redukcji Ti (słaby kolor fioletowy). Po usunięciu amalgamatu roztwór wprowadza się do kolby Erlenmeyera, korkuje się i wstrząsa przez parę chwil i miareczkuje. Ilość ml $KMnO_4$ 0,1N użyta: 9,2 (teoria 9,25). Zredukowana drobna ilość tytanu w opisanym doświadczeniu ulega redukcji. W tym celu w trzeciej próbie mieszamy Fe i Ti po zredukowaniu aż do słabego koloru fioletowego. Tym razem przeprowadziliśmy miareczkowanie w kolbie Erlenmeyera za pomocą $KMnO_4$ bez wstrząsania. Ilość ml zużyta: 9,75 tj. 9,25 dla żelaza i 0,5 ml dla tytanu. Redukcji uległo więc 0,0024 g Ti , tj. około 2% całości tytanu.

LITERATURA

1. Axt M. — Methode rapide et exacte du dosage du titane dans ses mineraux. „Ing. Chimiste” 1935, nr 110.
2. Truog E. et Pearson R. W. — Iron determination in presence of Titanium. Ind. a. Eng. Chem. Ed. Analyt. 1938, p. 631.
3. Lundell et Hillebrand — Applied inorganic Analysis. New York 1925.