

АНАЛІТИЧНА І НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А.Г. Ахметшин, А.Є. Демид*, А.Г. Ахметшина**

*Тернопільський державний медичний університет ім. І.Я. Горбачевського

**Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

УДК 546.47:546.56:543.257

ОСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТУ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТОМ ПРИ АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ У ПРИСУТНОСТІ КУПРУМУ

Поставлена в роботі проблема зв'язана із широким застосуванням кобальту в різноманітних за призначенням об'єктах, які потребують ретельного якісного та кількісного контролю їх складу як при виготовленні, так і при використанні. Такими об'єктами в першу чергу є сплави кобальту, на виробництво яких витрачається 80-90% об'єму, що добувається. Крім цього кобальт зустрічається в поєднанні з іншими металами в фарбах, каталізаторах, мікродобривах, керамічних виробах та в тканинах живих організмів. Сучасні методи визначення даного елемента і тих, що знаходяться в названих об'єктах разом з ним, потребують тривалої підготовки зразків для аналізу, або дефіцитного обладнання. Метод амперометричного титрування має в цьому відношенні суттєві переваги, тому що комбінація хімічної і електрохімічної поведінки катіонів і реагентів, які для цього використовують, дозволяє підвищити селективність визначення, для реалізації якого не потрібне дороге і дефіцитне обладнання. В попередніх наших роботах [1-8] було показано, що у присутності хлоридів і, особливо, бромідів іони купруму (I-II), які є електродноактивними, можуть бути амперометричними індикаторами при аналізі суміші катіонів. Як реагент був вибраний діетилдитіокарбамат (ДДТК) натрію. Це добре відомий в аналітичній хімії реагент [9], який широко використовується для екстракційного розділення та спектрофотометричного визначення багатьох елементів і не є дефіцитним. Взаємодія кобальту (II) з ДДТК вивчалася аналітиками дуже ретельно і було встановлено, що вони реагують у співвідношенні 1:3. Це пояснюється окисненням кобальту киснем повітря до тривалентного при взаємодії з сульфуровмісними органічними реагентами. Метою даної роботи було вивчення можливості амперометричного визначення Co^{2+} , Cu^{2+} та інших катіонів в їх сумішах без розділення за допомогою ДДТК.

Експериментальна частина

Для приготування розчинів солей катіонів важких металів використовували реактиви марки „х.ч.” та „ч.д.а.”. ДДТК перекристалізували згідно [9]. Хлорид одновалентного купруму розчиняли в концентрованій соляній кислоті до насичення, розчин фільтрували, розводили дистильованою водою до випадання білого осаду, який відфільтровували і промивали послідовно етанолом і діетиловим етером. Висушували на повітрі без нагрівання. 10^{-2} М розчин очищеного хлориду купруму (I) готували безпосередньо перед використанням. Розчини меншої концентрації готували його розведенням. Приготування буферного розчину, розчинів KCl і KBr, та амперометричне титрування здійснювали як в роботі [10]. Як індикаторний використовували графітовий електрод, електрод порівняння – хлоросрібний. Значення зовнішньої напруги, що накладалася на електроди електрохімічної комірки, складало 0.6 В.

Результати та їх обговорення

Розчини солей кобальту титрували на фоні або бромиду або хлориду калію. В обох випадках концентрацію фону підтримували сталою незалежно від кількості введеного кобальту. Кобальт не приймає участі в електродному процесі, і тому крива амперометричного титрування має $_/_$ -подібну форму, де горизонтальна ділянка відповідає зв'язуванню іонів Co^{2+} , а її довжина пропорційна кількості цих іонів. Вертикальна ділянка кривої виникає внаслідок окиснення ДДТК, який використовують як титрант. Встановлено, що при титруванні солей кобальту на фоні бромідів в слабкислому середовищі (pH=5) співвідношення між кількостями речовини кобальту і ДДТК дорівнює 1:3. Пропорційність між кількістю взятого для титрування кобальту і об'ємом затраченого реагенту є задовільною, але кут між ділянками кривої титрування розмитий, що свідчить про значну розчинність ДДТК кобальту. При зміні бромідів на хлориди змінюється і співвідношення між кобальтом і ДДТК в точці еквівалентності до 1:2. Результати титрування різних кількостей кобальту на фоні хлоридів представлені в табл. 1.

Результати визначення кобальту в хлоридних розчинах амперометричним титруванням

(n=5; P=0.95)

Введено Co^{2+} , мкг	Визначено Co^{2+} , мкг		Відносне стандартне відхилення S_r
	$x \pm \Delta x$		
58.9	62.13 \pm 3.23		0.04
117.8	115.07 \pm 4.28		0.03
294.5	292.90 \pm 18.98		0.05
589.0	592.20 \pm 42.8		0.06

Для того, щоб проаналізувати суміш катіонів Co^{2+} і Cu^{2+} катіони Cu^+ використовували як амперометричний індикатор, для чого їх спеціально вводили в суміш. З метою з'ясування поведінки цих катіонів в такій складній суміші, спочатку аналізували зразки, які містили в різному співвідношенні іони купруму обох валентностей. При визначенні на фоні 1 М розчину КВг і насиченого розчину КСІ крива титрування має ∇ -подібну форму, де верхня горизонтальна ділянка відповідає зв'язуванню двовалентного купруму, а наступні - спадаюча ділянка і та, що підіймається, відповідно, - взаємодії одновалентного купруму і окисненню надлишку ДДТК. Результати титрування представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати аналізу суміші Cu^{2+} і Cu^+ в хлоридних розчинах амперометричним титруванням (n=5; P=0.95)

Введено, мкг		Визначено ($x \pm \Delta x$), мкг		Відносне стандартне відхилення, S_r	
Cu^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}	Cu^+
70.96	56.04	71.74 \pm 5.56	48.55 \pm 5.5	0.03	0.05
134.46	56.04	132.95 \pm 6.43	53.52 \pm 5.5	0.02	0.05
197.96	56.04	191.24 \pm 11.6	53.52 \pm 16.4	0.02	0.12
324.96	56.04	327.33 \pm 28.9	58.49 \pm 5.5	0.04	0.04
110.26	80.24	106.94 \pm 3.20	76.46 \pm 16.4	0.01	0.09
173.76	80.24	165.24 \pm 11.6	76.46 \pm 16.4	0.03	0.09
237.26	80.24	242.81 \pm 8.5	85.25 \pm 5.5	0.01	0.03
219.37	97.63	237.65 \pm 11.6	103.22 \pm 9.5	0.01	0.04
283.37	97.63	307.83 \pm 12.9	95.58 \pm 16.4	0.02	0.07
346.87	97.63	337.87 \pm 8.5	127.3 \pm 10.9	0.01	0.03

На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що точність даного методу відповідає вимогам до методів в об'ємному аналізі, а враховуючи мікрограмові кількості катіонів, що визначалися, його переваги перед існуючими стають більш очевидними.

Крива титрування суміші катіонів Cu^{2+} , Cu^+ та Co^{2+} має складнішу форму, ніж попередні: ∇ /. Верхня і нижня горизонтальні ділянки на ній відповідають в названій послідовності зв'язуванню Cu^{2+} та Co^{2+} , а вертикальна ділянка між ними - зв'язуванню Cu^+ . Титрування проводили в оптимальних умовах для повного осадження кожного з цих катіонів, які були знайдені при титруванні розчинів їх чистих солей. Результати проведеного дослідження підтверджують, що кобальт співосаджується з діетилдитіокарбатами обох валентних форм купруму. Аналіз цих результатів дозволив виявити дуже цікаву закономірність, яку ми не зустрічали в роботах інших авторів, що присвячені даному питанню. При титруванні взятих для дослідження розчинів, склад яких змінювали в широких межах концентрацій названих катіонів, встановлено, що кобальт осаджується трьома фракціями, співвідношення між якими не залежить від його кількості, що була введена в зразок. Перша фракція осаджується разом з $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$, друга - з ДДТКСu , а решта осаджується останньою без співосадження. Дана закономірність добре спостерігається на результатах представлених в графічній формі (рис.1). При екстраполяції прямолінійних залежностей рис.1 у ліву сторону вони перетинаються на початку координат. Якщо будувати залежність загальної витрати реагенту при титруванні суміші від введеної кількості Co^{2+} при сталому вмісті Cu^{2+} та Cu^+ , то отримана пряма буде проходити вище залежності витрати реагенту на зв'язування Co^{2+} , але

паралельно їй. Її перетин з віссю ординат дає значення витраченого реагенту на реакцію з катіонами купруму. В табл. 3 представлені результати титрування різних кількостей кобальту у присутності 63.5 мкг Cu^{2+} та такої ж кількості Cu^+ .

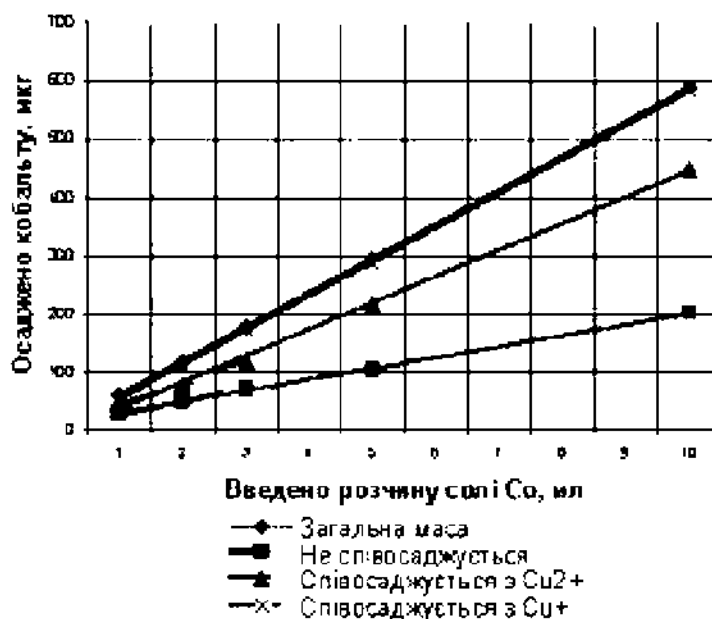


Рис. 1. Осадження кобальту діетилдитіокарбаматом у присутності купруму (I) і (II)

Таблиця 3

Результати амперометричного титрування суміші Co^{2+} , Cu^{2+} і Cu^+ на фоні хлоридів розчином ДДТК(n=5).

Введено Co^{2+} , м, мкг	58.90	117.8	176.7	294.5	589.0
Витрачено реагенту, V, мм діаграми	96.2	137.4	183.7	277.0	486.9

Для даної серії результатів в умовах проведеного експерименту залежність загальних витрат реагенту (V) від маси введеного Co^{2+} (m) записується у вигляді рівняння прямої лінії:

$$V = 52.79 + 43.41 \cdot (m / 58.9),$$

де 43.41 – кількість розчину ДДТК, що витрачається на взаємодію із 1 мкмоль іонів Co^{2+} (58.9 мкг); 52.79 – його кількість, що реагує із взятим для експерименту купрумом. Остання цифра містить також відрізок запису, спричиненого інерцією приладу. Наявність такої залежності дозволяє визначати кобальт у присутності купруму, якщо концентрація останнього залишається сталою. В даній роботі був вивчений вплив деяких чинників на процеси фракційного осадження кобальту при дії діетилдитіокарбамату у присутності іонів купруму. Діаграма рис.2 показує як змінюється осадження кобальту при варіації його кількостей у присутності вдвічі більшого, ніж в серії експериментів рис.1, вмісту купруму (I). Як і в попередньому випадку, тут спостерігається практично прямолінійна залежність між масою осадженого в різних фракціях кобальту і введеною його масою. На діаграмі стовпчики з темною заливкою показують масу кобальту який не співосаджується, з вертикальною штриховкою – що співосаджується з Cu^+ , з діагональною – з Cu^{2+} .

Перевірено вплив вмісту купруму (I) на процес співосадження кобальту при титруванні. Одержані при цьому результати (рис.3) підтверджують, що кількість співосадженого з Cu^{2+} кобальту зростає зі зростанням вмісту Cu^+ у зразку. Коливання маси кобальту, що співосаджується із ДДТК одновалентного купруму знаходиться в межах похибки досліджу. Те ж саме відноситься до маси кобальту, що не співосаджується. Одне із пояснень зростання маси кобальту, яка співосаджується з двохвалентним купрумом, полягає в тому, що з одновалентним купрумом, в кількостях йому пропорційних, в зразок вводиться Cu^{2+} .

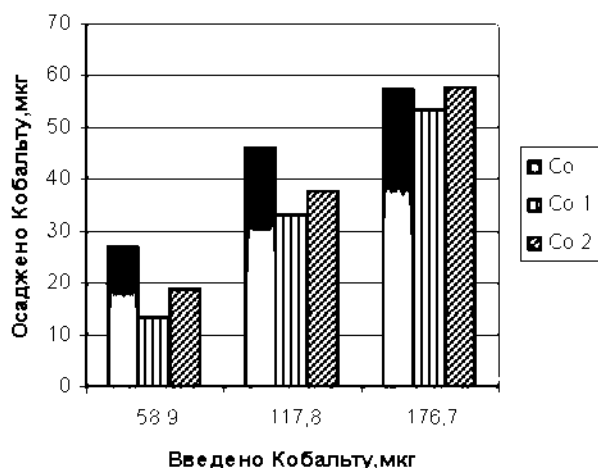


Рис.2. Фракційне осадження кобальту(Cu(1)-127мкг, Cu(2)-63,5мкг)

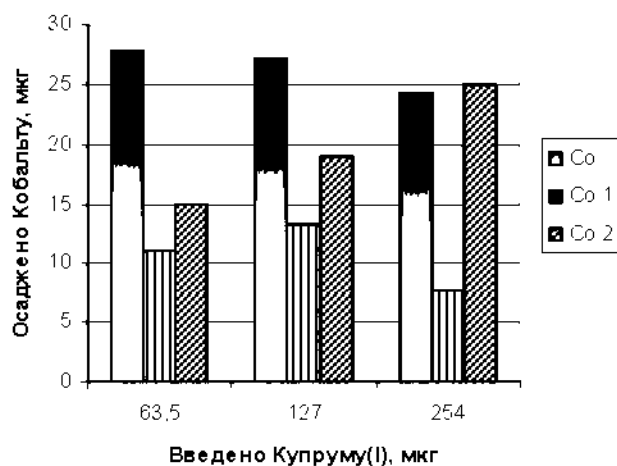


Рис.3. Вплив вмісту купрум (I) на співосадження кобальту

Про відсутність впливу зміни концентрації Cu^{2+} і Cu^+ на фракційне осадження кобальту свідчать і результати останньої серії експериментів(рис.4), але при аналізі даних результатів треба врахувати, що в цій серії мінімальна і максимальна концентрації купрум(II) відрізняються в 50 разів. Вміст введеного кобальту в усіх зразках був однаковим (58.9 мкг). В двох останніх випадках, щоб уникнути додавання великих об'ємів реагенту, довелося збільшити його концентрацію, що призвело до зменшення точності. Але навіть тоді загальна маса співосадженого кобальту лишається незмінною.

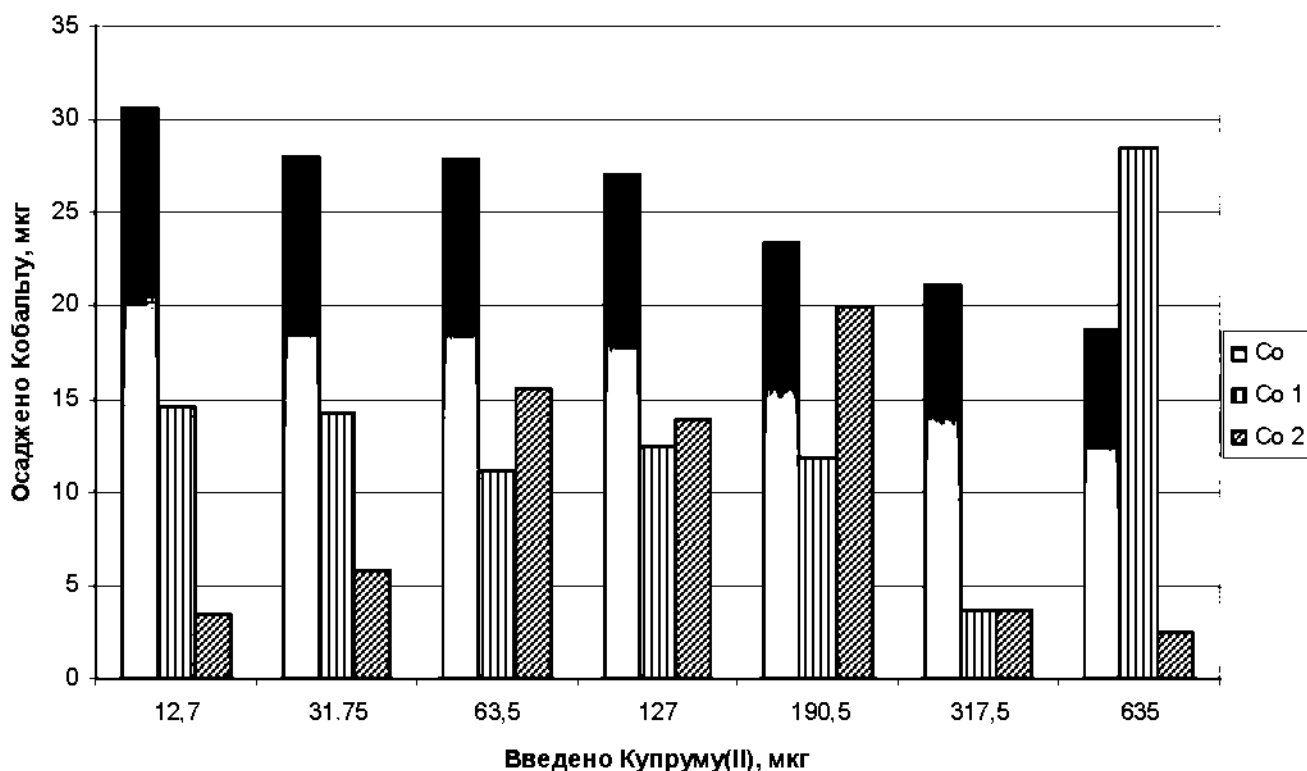


Рис.4. Вплив вмісту купрум(II) на осадження кобальту

Така поведінка кобальту при його осадженні ДДТК у присутності купрум (I) і (II) поки ще не має пояснення. Реально існують дві версії гіпотез з даної проблеми. Згідно першої, в розчині солей кобальту при великих концентраціях галогенідів присутні різні форми його комплексних сполук. Це можуть бути гідратні ізомери галогенокобальтатів. Реакційна здатність їх може відрізнятися, а рівновага ізомерних

перетворень для комплексів кобальту відновлюється дуже повільно. Друге можливе пояснення ґрунтується на проходженні окисно-відновних реакцій в даних системах. Нами були досліджені ІЧ спектри сполук, що утворюються в проведеній роботі. На жаль, аналіз цих спектрів не додав аргументів на користь жодної з цих гіпотез.

В будь-якому випадку практичне значення відкритого явища достатньо важливе. З його використанням розроблені методики аналізу складних сумішей катіонів без їх розділення, що дозволяє значно спростити аналіз і зменшити його тривалість.

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що при сумісній присутності катіонів кобальту і купруму в розчині і їх взаємодії з діетилдитіокарбаматом відбувається фракційне осадження кобальту з різними валентними формами купруму. Співвідношення між осаджуваними фракціями не залежить від концентрацій катіонів в даній системі, що використано для аналізу складних сумішей катіонів.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что при совместном присутствии катионов кобальта и меди в растворе при взаимодействии их с диэтилдитиокарбаматом происходит фракционное осаждение кобальта с обоими валентными формами меди. Соотношение между осаждаемыми фракциями не зависит от концентраций катионов в данной системе, что использовано для анализа сложных смесей катионов.

SUMMARY

It is established, that at the simultaneous presence of cations of cobalt and copper in solution during their interaction with diethyldithiocarbamate takes place fractional precipitation of cobalt with both valency forms copper. Correlation between the precipitated fractions does not depend on concentrations of cations in the given system, that it is used for the analysis of multicationic mixtures.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута. // Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах (сборник научных работ). - Днепропетровск, 1970. - С. 130-136.
2. Черноморченко Л.И., Ахметшин А.Г., Чуйко В.Т. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди (II, I) // Журн. аналит. химии. - 1971. - Т.20, №4. - С. 691-696.
3. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. Изучение взаимодействия меди(II, I) с этилксантогенатом в присутствии хлоридов. // Деп. ВИНТИ. - 1977. - № 1571-77.
4. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М., Шеховцева В.И. Об аналитическом использовании взаимодействия меди и диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии галогенидов. // Деп. НИИТЭХИМ. - Черкассы, 1980. - №199 XII-Д80.
5. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. / А.с. 971798 (1982) // Б.И. 1982. - №41.
6. Ахметшин А.Г., Криський О.С. Вольтамперометричне дослідження системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на фоні броміду калію // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка, Серія: Хімія. - 1998. - № 2. - С. 40-45.
7. Demyd A., Akhmetshin A. Amperometric Analysis of Multicationic Mixtures with Sodium Diethyldithiocarbamate // 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium (ARGUS). - Hamburg: GKSS, 2003. - P. 53-65
8. Демид А.Є., Польовий Д.О., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г., Супрунович В.І. Електрометричне визначення Купруму і Ніколу при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка, Серія: Хімія. - 2004. - № 8. - С. 41-47.
9. Бырко В.М. Дитиокарбаматы. / М., Наука, 1984. - 342 с.
10. Ахметшин А.Г., Демид А.Є., Драч І.М. Визначення цинку амперометричним способом у хлоридних розчинах і вивчення його діетилдитіокарбамату // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка, Серія: Хімія. - 2003. - № 7. - С.25-28.

Поступило до Редакції 16.03.2005 р.