

А.С. ДЕМИД, А.Г. АХМЕТШИН

АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМІНАТУ КОБАЛЬТУ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦІЇ ЙОГО УТВОРЕННЯ НА ФОНІ ХЛОРИДІВ

Тернопільський медичний університет ім. І.Я. Горбачевського
Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка

За допомогою амперометричного титрування вивчена розчинність діетилдитіокарбамінату (ДДТК) кобальту в залежності від температури. Для визначення таких кінетичних характеристик як швидкість, порядок і константи швидкості реакції взаємодії кобальту з ДДТК натрію при різних температурах і надлишку іонів кобальту застосовано амперодинамічне титрування.

Раніше було виявлено, що присутність великих кількостей галогенідів при електрометричних визначеннях може дуже впливати на характер процесів, що відбуваються між катіонами важких металів і сульфуровмісними реагентами як у розчині так і на електродах [1, 2]. В деяких випадках це супроводжується появою в таких системах нових електродноактивних форм, що сприяє диференціюванню процесів взаємодії різних катіонів в їх сумішах. Подібні особливості помічені при взаємодії купруму(II) із реагентами цього типу на фоні хлоридів та бромідів [3,4], що можна використовувати для індикації моменту еквівалентності і це особливо важливо при застосуванні неспецифічних реагентів в амперометричному аналізі суміші катіонів. Діетилдитіокарбамінат (ДДТК) натрію в цих умовах використовували для аналізу двокатіонних сумішей [5,6]. Для розробки методики кількісного амперометричного аналізу суміші іонів Cu^{2+} та Co^{2+} за допомогою ДДТК і її теоретичного обґрунтування необхідно мати характеристики розчинності продуктів аналітичних реакцій, а також кінетичні дані, що дозволяють розкрити їх механізм. В монографії [7] є дані щодо розчинності ДДТК катіонів багатьох металів, їх будови та механізмів реакцій їх утворення, але умови за яких виконувалися ці дослідження відрізняються від тих, що згадуються на початку статті. Деякі особливості взаємодії Cu^{2+} з ДДТК на фоні хлоридів та бромідів були вивчені в роботі [6], але дані з дослідження реакції в цих умовах недостатні для пояснення отриманих результатів.

Метою даною роботи було дослідження амперометричного титрування Co(II) на фоні хло-

ридів і бромідів за допомогою ДДТК, і використання амперометричного методу для визначення розчинності ДДТК кобальту(II) і кінетичних характеристик реакції його утворення.

Експериментальна частина

Реагенти

Для виконання експериментів використовували ДДТК "х.ч." (фірми "Merck"), який додатково очищали за методикою [7], KCl , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , ацетат натрію, CH_3COOH "х.ч.". KCl і KBr перекристалізували розчиненням до насичення у бідистильованій воді при температурі кипіння з наступним випаровуванням і охолодженням насиченого розчину. Кристали солі відфільтровували, висушували і операцію повторювали. Для приготування розчинів користувалися бідистиллятом. Розчини солей 10^{-2} моль/л Cu(II) , Co(II) і ДДТК готували розчиненням точної навески цих реагентів у відповідних вимірювальних колбах. Розчин ДДТК, який готували безпосередньо перед виконанням експерименту, стандартизували амперометричним титруванням за розчином Cu(II) . Ацетатний буферний розчин ($\text{pH}=5$) готували змішуванням розчинів 2 моль/л CH_3COOH і CH_3COONa . Робочі розчини солей Cu(II) і Co(II) готували розведенням вихідних.

Апаратура

Амперометричне титрування виконували з використанням полярографи ПУ-1 і самопишучого потенціометра ЛКД-4. Електрохімічна комірка монтувалася на базі датчика типу ДП-2. У якості індикаторного використовували графітовий електрод, а електрод порівняння — хлоросрібний

ЭВЛ-1М4. Титрант подавали медичним дозатором, який дозволяє регулювати швидкість подачі реагенту. рН контролювали на рН-метрі-мілівольтметрі рН-121 (виробництво Росія) із скляним електродом марки ЭСТ-0201 та хлоросрібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1М4 (виробництво м. Гомель, Білорусь).

Методи дослідження

В стакан для титрування на 50 мл додавали необхідну кількість розчину солі Со(II) таким чином, щоб об'єм доданого розчину не перевищував 2 мл. Масу Со(II) регулювали зміною концентрації робочого розчину солі і об'єму аликвоти. Потім додавали 1 мл ацетатного буферу (рН=5) і 23 мл насиченого при 20⁰С розчину КСІ або КВг. В розчин, що отримали занурювали електродну пару для амперометричного титрування і перемішували за допомогою магнітної мішалки під час титрування. Різниця потенціалів між електродами складала 0,5 В при анодній поляризації графітового мікроаноду. Чутливість по осі ординат (сила струму) і швидкість пересування каретки самописця по осі абсцис регулювали на панелі потенціометра. При досягненні пером каретки риски початку введення титранту в розчин занурювали капіляр з'єднаний поліетиленовою трубкою із включеним медичним дозатором, який дозволяє подавати розчин ДДТК зі строго визначеною швидкістю. Зовнішній вигляд кривої титрування, в залежності від необхідності, можна змінювати за допомогою полярографа, потенціометра і дозатора.

Для стандартизації розчину ДДТК виконували такі ж процедури, але замість розчину Со(II) брали розчин Су(II) і в якості фону додавали 23 мл розчину 0,1 моль/л за КСІ (замість насиченого).

Результати та їх обговорення

Со(II) титрували на фоні хлориду або броміду калію. В обох випадках концентрацію фону підтримували сталою незалежно від кількості введенного кобальту. Останній не приймає участі в

електродному процесі, і тому крива амперометричного титрування має $_ /$ -подібну форму (рис. 1,а), де горизонтальна ділянка відповідає зв'язуванню іонів Со²⁺, а вертикальна гілка кривої виникає внаслідок окиснення ДДТК, який використовують як титрант. Встановлено, що при титруванні на фоні хлоридів в слабкокислому середовищі (рН=5) співвідношення між кількостями речовини кобальту і ДДТК дорівнює 1:2. Пропорційність між кількістю взятого для титрування Со²⁺ (59–590 мкг) і об'ємом затраченого реагенту є задовільною [8], але кут між гілками кривої титрування помітно розмитий, що свідчить про відносно велику розчинність ДДТК кобальту.

При зміні хлоридів на бромід, мольне співвідношення між Со(II) і ДДТК в точці еквівалентності стає рівним 1:3. Осадження кобальту в інтервалі позначених вище концентрацій в даних умовах не є кількісним, і це співвідношення зменшується зі зростанням маси Со(II) в розчині, що титрується. Тому подальші дослідження виконували на фоні хлоридів.

При визначенні добутку розчинності ДР (ДДТК)₂Со враховували той факт, що підвищення сили струму до точки кінця титрування було зумовлено наявністю в розчині ДДТК і залежало від величини розчинності. Щоб визначення відповідало вимогам термодинаміки, реагент подавали із швидкістю, при якій запис сили струму відбувався при встановленні рівноваги в системі. Для знаходження цієї швидкості використовували амперодинамічне титрування.

Криві титрування при автоматичному запису являють собою залежність сили струму від часу введення реагенту. При дослідженні виникала необхідність визначити чутливість аналітичного сигналу електродної реакції (χ) за відношенням:

$$\chi = C/I, \quad (1)$$

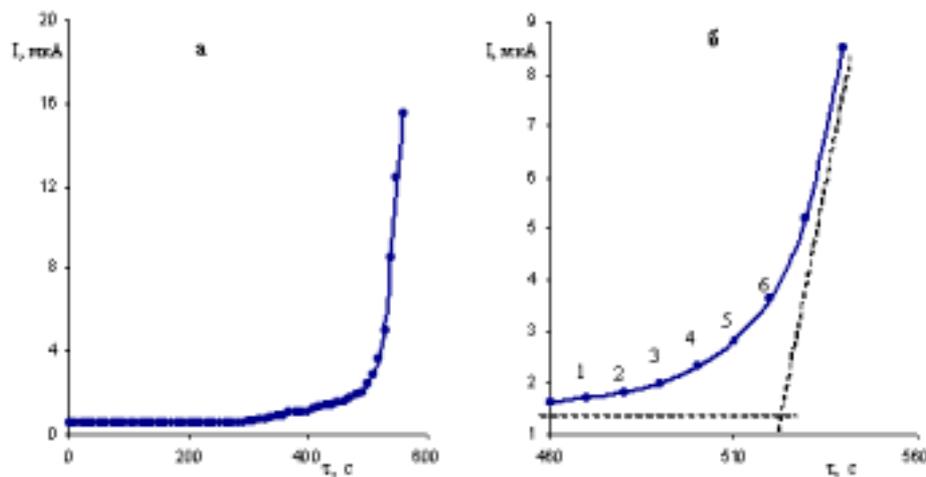


Рис. 1. Крива амперометричного титрування 590 мкг Со²⁺ 0,01М ДДТК: а – повний варіант; б – фрагмент кривої, за яким здійснювали розрахунки

де C – концентрація ДДТК що викликає появу сили струму I мкА при відсутності в розчині іонів, які реагують з титрантом. Ця величина показує, при якій концентрації ДДТК сила струму зростає на 1 мкА. В нашому випадку визначали зростання сили струму за 10 с. Час вибирається довільно, але його потрібно знати точно, щоб визначити об'єм доданого титранту (V). За величиною цього об'єму і концентрацією робочого розчину титранту (C_0) визначали:

$$C = C_0 \cdot V / 25. \quad (2)$$

Для визначення DP необхідно знати концентрацію дисоційованої форми титранту ($C_{ДДТК}$), яку знаходили із рівняння:

$$K_a = 10^{-pH} \cdot C_{ДДТК} / (C - C_{ДДТК}), \quad (3)$$

де K_a – константа кислотної дисоціації ДДТК, яка за даними [9] дорівнює $1,12 \cdot 10^{-5}$.

$$C_{ДДТК} = C \cdot K_a / (K_a + 10^{-pH}). \quad (4)$$

Концентрацію іонної форми ДДТК в даний момент титрування $[ДДТК]$ знаходили так:

$$[ДДТК] = i \cdot C \cdot K_a / [(K_a + 10^{-pH}) \cdot I], \quad (5)$$

де i – зростання сили струму в даній точці кривої титрування в порівнянні з останньою на початку титрування.

Концентрацію $Co(II)$ на початку титрування ($C_{Co(II)}$) знаходили за рівнянням:

$$C_{Co(II)} = V_a \cdot C_{вих} / 25, \quad (6)$$

де V_a – об'єм аликвоти; $C_{вих}$ – концентрація робочого розчину $Co(II)$.

Концентрацію $Co(II)$ в даній точці на кривій титрування $[Co^{2+}]$ обраховували так:

$$[Co^{2+}] = C_{Co(II)} \cdot (t - \tau) / t + 0,5 [ДДТК], \quad (7)$$

де τ – часова координата даної точки на осі абсцис; t – часова координата точки еквівалентності на осі абсцис; $(t - \tau) / t$ – частка $Co(II)$, що лишається в розчині за стехіометричним співвідношенням змішаних компонентів; $0,5 [ДДТК]$ – концентрація $Co(II)$, що переходить в розчин внаслідок розчинності. DP знаходили за звичайним рівнянням:

$$DP = [Co^{2+}] [ДДТК]^2. \quad (8)$$

Результати обробки кривої амперометричного титрування (рис. 1,б) з метою визначення добутку розчинності наведені у табл. 1 ($t = 20^\circ C$).

Дисперсія $s = 0,715$; при надійності 0,95 до-

вірчий інтервал $DP = (2,35 \pm 0,75) \cdot 10^{-15}$; $\rho DP = 14,63 \pm 0,13$.

Таблиця 1

Розрахунки добутку розчинності $(ДДТК)_2Co$ за кривою амперометричного титрування

№ точки	i/I	[ДДТК]·10 ⁵ , моль/л	[Co ²⁺]·10 ⁵ , моль/л	(t-τ)/t	DP·10 ¹⁵
1	0,257	0,52	4,07	0,096	1,10
2	0,400	0,81	3,51	0,077	2,30
3	0,443	0,90	2,75	0,058	2,22
4	0,543	1,10	2,05	0,038	2,48
5	0,671	1,37	1,49	0,019	2,80
6	0,914	1,86	0,93	0,000	3,22

Таким самим способом визначені добутки розчинності $(ДДТК)_2Co$ та їх показники при різних температурах. Точність визначення від температури практично не залежить. Ці дані наведені у табл. 2. Результати свідчать про те, що зі зростанням температури розчинність також зростає.

Таблиця 2

Залежність добутку розчинності $(ДДТК)_2Co$ від температури

Температура, К	273	283	303	313
ρDP	14,68	14,63	14,30	14,19

Для дослідження кінетики реакції взаємодії $Co(II)$ з ДДТК на фоні хлоридів був використаний метод амперодинамічного титрування, який полягає в дискретному дозованому характері додавання титранту і, одночасно, в безперервному автоматичному запису залежності сили струму від часу. Вперше цей метод був застосований у роботах В.І. Супрунович [10]. В даній серії дослідів при виконанні титрування до 25 мл розчину з концентрацією $Co(II)$ $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л з інтервалами в 20 с із мікробюретки додавали по 0,05 мл розчину з концентрацією ДДТК 10^{-2} моль/л. На рис. 2 надані криві титрування таких розчинів при

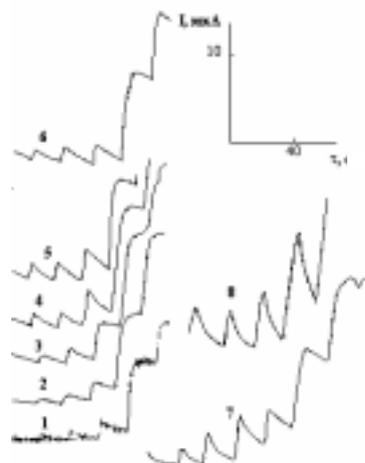


Рис. 2. Амперодинамічні криві титрування 59 мкг Co^{2+} в різних умовах: криві 1–6 – 4 М KCl; 7,8 – 4 М KBr; 1 – $0^\circ C$; 2 – $5^\circ C$; 3 – $10^\circ C$; 4 – $20^\circ C$; 5 – $30^\circ C$; 6 – $40^\circ C$; 7 – $0^\circ C$; 8 – $15^\circ C$

різних температурах на фоні насиченого хлориду (криві 1–6) або броміду (криві 7–8) калію. З першої серії кривих видно, що сплеск сили струму, який з'являється після другого додавання чергової дози титранту, закономірно зростає зі зростанням температури. Пояснення дуже легко дати на базі отриманих даних з розчинності $(\text{ДДТК})_2\text{Co}$: підвищення розчинності з температурою є причиною появи в розчині більшої концентрації ДДТК і відповідного зростання сили струму. В даній роботі не вивчали розчинність $(\text{ДДТК})_2\text{Co}$ на фоні бромідів, але порівняння кривих амперодинамічного титрування дає можливість констатувати, що вона значно більша, ніж у присутності хлоридів.

Сплеск сили струму (i) після другого додавання дози титранту на кривих амперодинамічного титрування і його поступове зменшення до додавання наступної дози ($i-\tau$), записане при більшій чутливості потенціометра, було використане для вивчення кінетики процесу у присутності надлишку кобальту в розчині. За розрахунками концентрація Co(II) навіть при умові повного його осадження доданим реагентом складає $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в той час як концентрація ДДТК в максимумі сплеску як мінімум в 10 разів менша. Тому залежність концентрації ДДТК від часу в цих умовах є майже ідеальна кінетична крива для визначення порядку реакції за реагентом. Для переходу від залежності ($i-\tau$) до залежності ($C-\tau$) спочатку при меншій чутливості потенціометра знаходили частку реагенту (ω), що лишився нез'язаним в момент фіксації сплеску, за відношенням:

$$\omega = i_m / I, \quad (9)$$

де i_m — максимальна сила струму при додаванні другої дози титранту на кривій амперодинамічного титрування; I — сила струму при додаванні такої ж дози після моменту еквівалентності. Перерахунок сили струму на концентрацію виконували за співвідношенням:

$$C = i \cdot \omega, \quad (10)$$

де C , i — відповідно концентрація і сила струму, що відповідають вибраній точці на кривій залежності, але отриманій вже при більшій чутливості

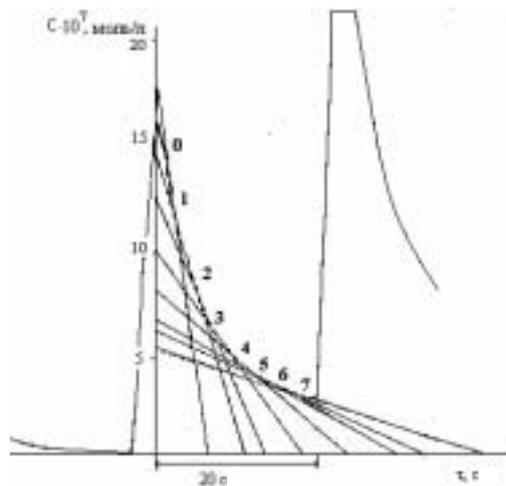


Рис. 3. Фрагмент амперодинамічної кривої (після 2-го додавання порції реагенту 0,05 мл), обробленої для знаходження швидкості реакції на різних етапах її перебігу

потенціометра по ординаті і при більшій швидкості пересування каретки по осі абсцис (рис. 3).

Порядок і константу швидкості реакції визначали за диференціальним способом з використанням його різновиду — способу логарифмування [11]. В даній точці до залежності ($C-\tau$) проводили дотичну, тангенс кута якої з віссю абсцис дорівнює похідній від концентрації за часом, тобто миттєвій швидкості даної реакції за ДДТК. За умов практичної сталості концентрації Co(II) і її надлишку в розчині швидкість (v) визначається так:

$$v = k_1 \cdot C_1^n, \quad (11)$$

де k_1 та n — відповідно константа швидкості та порядок реакції за ДДТК, а C_1 — його концентрація. При логарифмуванні отримуємо вираз:

$$\lg v = \lg k_1 + n \lg C_1, \quad (12)$$

п знаходили графічним шляхом, а k_1 можна визначати як графічно, так і розрахунково. В табл. 3 наведені приклади таких розрахунків для реакції, що проводили при 5°C .

Якщо не враховувати перший і останній результат при визначенні $\lg k_1$, тоді $s=0,022$; при

Таблиця 3

Результати розрахунків швидкості (v), порядку (n) реакції та константи швидкості реакції (k_1) за ДДТК

Точки	$C_1 \cdot 10^7$, моль/л	τ , с	$v \cdot 10^8$, моль/л·с	$\lg C$	$\lg v$	n	$\lg k_1$	$k_{\text{ср}} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
0	17,0	5,32	32,0	-5,77	-6,49	1,97	5,05	8,9
1	13,4	9,30	14,4	-5,87	-6,84		4,90	
2	11,3	11,77	9,6	-5,95	-7,02		4,88	
3	8,7	16,33	5,3	-6,06	-7,27		4,85	
4	7,2	19,37	3,7	-6,15	-7,49		4,87	
5	4,9	26,01	1,9	-6,31	-7,73		4,89	
6	4,5	30,00	1,4	-6,39	-7,87		4,91	
7	2,6	34,56	0,8	-6,58	-8,12		5,24	

надійності 0,95 довірчий інтервал $\lg k_{\text{сер}} = 4,88 \pm 0,025$; $k_{\text{сер}} = (7,59 \pm 0,40) \cdot 10^4$.

У табл. 4 наведені результати визначення порядку реакції і констант швидкості при різних температурах. В усіх випадках точки знайдені за кінетичними кривими на логарифмічній залежності чітко попадають на пряму лінію, що свідчить про підпорядкованість швидкості даної реакції закону діючих мас, і що реакція є формально простою. Порядок реакції за ДДТК на фоні великих концентрацій хлоридів, визначений в даній роботі, підтверджує правильність даних отриманих при амперометричному титруванні.

Таблиця 4

Порядок реакції (n) та константи швидкості (k) за ДДТК між Co^{2+} і ДДТК на фоні хлоридів

T, °C	n	$k_{\text{сер}} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
0	2,12	5,54
5	1,97	7,59
10	2,18	5,20
20	1,84	5,18
30	1,80	5,14
40	2,16	2,91

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Комплексы кобальта(II,III) с тиооксином и его производным – радикалом / С.Н. Пирожок, В.В. Трачевский, В.И. Супрунович, Т.А. Юрк // Укр. хим. журн. – 1984. – Т.50. – № 7. – С.684-691.
 2. Новые разнолигандные комплексы меди и цинка с ОЭДФ и 8-меркаптохинолином / В.И. Супрунович, Ю.И. Шевченко, И.Л. Плаксиенко, М.В. Ярошенко //

Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 1. – С.46-51.

3. Демид, А.Є. Аналітичне використання електрохімічних властивостей галогеніокупратів (I) і (II) та сульфуровмісних органічних реагентів // Наук. записки Тернопільського держ. педагог. ун-ту. Сер. Хімія. – 2002. – № 6. – С.38-40.

4. Demyd A, Akhmetshin A. Amperometric Analysis of Multicationic Mixtures with Sodium Diethyldithiocarbamate // 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium (ARGUS). Hamburg, Germany. – 2003. – P. 53–65.

5. 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. Сер. хімія. – 2003. – Вип.7. – С.25-28.

6. Електрометричне визначення Купруму(II) і Ніколу(II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А.Є. Демид, Д.О. Польовий, А.Г. Ахметшина, А.Г. та ін. / // Наук. записки Тернопільського держ. педагог. ун-ту. Сер. Хімія. – 2004. – Вип.8. – С.41-47.

7. Бурко В.М. Дитіокарбаматы – М.: Наука, 1984. – 342 с.

8. Ахметшин А.Г., Демид А.Є., Ахметшина А.Г. Осадження Кобальту діетилдитіокарбаматом при амперометричному титруванні у присутності Купруму // Наук. записки Тернопільського держ. педагог. ун-ту. Сер. Хімія. – 2005. – № 9. – С.29-33.

9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1991. – С.246-255.

10. Супрунович В.И., Ямнова Т.П. Амперодинамическое титрование – новый метод исследования механизма реакции и количественного анализа // Вопр. химии и хим. технологии. – 1982. – № 67. – С.48-52.

11. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2001. – С.306-311.

Надійшла до редакції 31.03.2009