

1. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. - 360 с.
2. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплотами их смешения с хлороформом // Укр. хим. журн. - 1980. - Т. 46. - № 1. - С. 83-88.
3. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. - 258 с.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. - 222 с.
5. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. - 1974. - Т. 11. - Вып. 1. - С. 121 - 138.
6. Reichardt D.C. // Angew. Chem. - 1965. - Bd 77. - № 1. - S. 30.
7. Янчук Н.И. Исследование влияния среды на процесс образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64. - Вып. 10. - С. 1625-1628.
8. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424 - 2432.
9. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.
10. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194 - 2198.
11. Klement R., Knollmüller K.O. // Chem. Ber. - 1960. - Bd 93. - S. 1088-1092.
12. Янчук М.І., Шандрук Р.М., Лучейко І.Д., Олійник Ю.О. Вплив розчинника і параметра розчинника S на процес утворення семикарбазидів // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2000. - Вип. 4. - С. 24-29.

Поступило до Редакції 19.05.2004 р.

А.Є. Демид, Д.О. Польовий, А.Г. Ахметшина**,
А.Г. Ахметшин, В.І. Супрунович****

**Тернопільська державна медична академія*

***Тернопільський державний політехнічний університет*

****Український державний хіміко-технологічний університет*

УДК 541.49

ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ (II) І НІКОЛУ (II) ПРИ ЇХ ОДНОЧАСНІЙ ПРИСУТНОСТІ В ОБ'ЄКТАХ АНАЛІЗУ

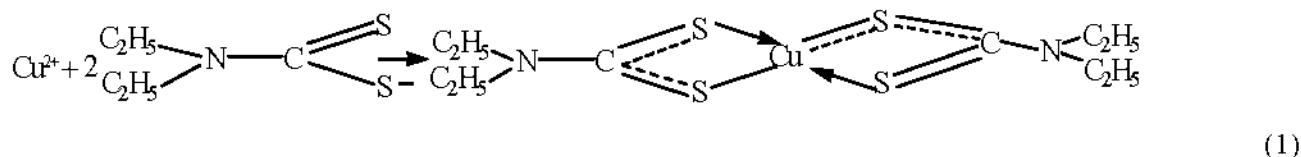
Існує велика кількість природних і антропогенних об'єктів у яких купрум і нікол присутні разом. Сплави цих металів мають цікаві і цінні властивості і широко застосовуються у практичній діяльності людини [1]. Їх катіони є у природній воді, хоча вміст залежить від віддаленості взятої проби до промислового об'єкта. У той же час ця проблема є дуже гострою, оскільки підвищений вміст ніколу і купруму у воді погіршує санітарно-гігієнічні характеристики останньої [2], тому їх визначення має надзвичайно велике значення. Сьогодення характеризується існуванням багатьох точних, чутливих і специфічних методів визначення практично всіх існуючих елементів у різноманітних об'єктах. Сучасні методи аналізу за більшістю критеріїв значно перевищують ті, які називають класичними. Всі сучасні методи базуються на використанні складних і дорогих приладів, що безумовно обмежує їх поширення. Тому розвиток аналітичної хімії повинен відбуватись паралельно двома шляхами: 1- створення нових апаратних методів, апаратури, реагентів; 2- вдосконалення вже існуючих методів. В останньому випадку успіх залежить від знаходження невідкритих раніше особливостей аналітичних реагентів і механізмів реакцій, покладених в основу аналітичних визначень. Враховуючи стрімкий розвиток комп'ютерних технологій, вражаючи досягнення у створенні нової аналітичної апаратури, нових аналітичних реагентів і природне прагнення дослідників бути причетними до усього нового, можливості старих аналітичних реагентів часто лишаються невичерпаними. Саме тому в даній роботі вивчено деякі особливості взаємодії купруму (II) з діетилдитіокарбаматом натрію з метою створення нового способу одночасного визначення купруму і ніколу в їх сумішах без розділення за допомогою амперометрії.

Експериментальна частина

Для приготування розчинів солей купруму та ніколу використовували реактиви марки х.ч. та ч.д.а. Методика приготування буферного розчину, розчинів KCl та KBr, методика амперометричного титрування, і використані методики такі ж, як в [3]. При вивченні впливу розчинників на результати амперометричного титрування сумішей катіонів замість графітового як індикатор використовували платиновий електрод. Титрування здійснювали накладанням зовнішньої напруги 0.6 В на електроди досліджуваної електрохімічної комірки.

Результати та їх обговорення

При титруванні розчинів солей купруму (II) діетилдитіокарбаматом натрію з використанням у якості фону хлориду калію будь-якої концентрації при звичайній температурі, або титруванні цих самих розчинів на фоні розбавленого бромиду калію (до 1 моль/л), відбувається звичайне осадження комплексної сполуки $\text{Cu}(\text{DDK})_2$. Це не суперечить відомим даним щодо взаємодії Cu^{2+} з DDK [4]. Реакція відбувається наступним чином:



Зовсім інші процеси відбуваються при зростанні температури (рис.1. а, б), або при збільшенні концентрації бромідів вище 1 моль/л. Аналіз кривої титрування показує, що в цих випадках починає проходити окисно-відновний процес, що супроводжується утворенням Cu^+ , а саме бромocupратів (I). Якщо виходити із довідкових величин стандартних редокс-потенціалів [5,6], двовалентний купрум у вигляді аквакомплексів відносно слабкий окисник:

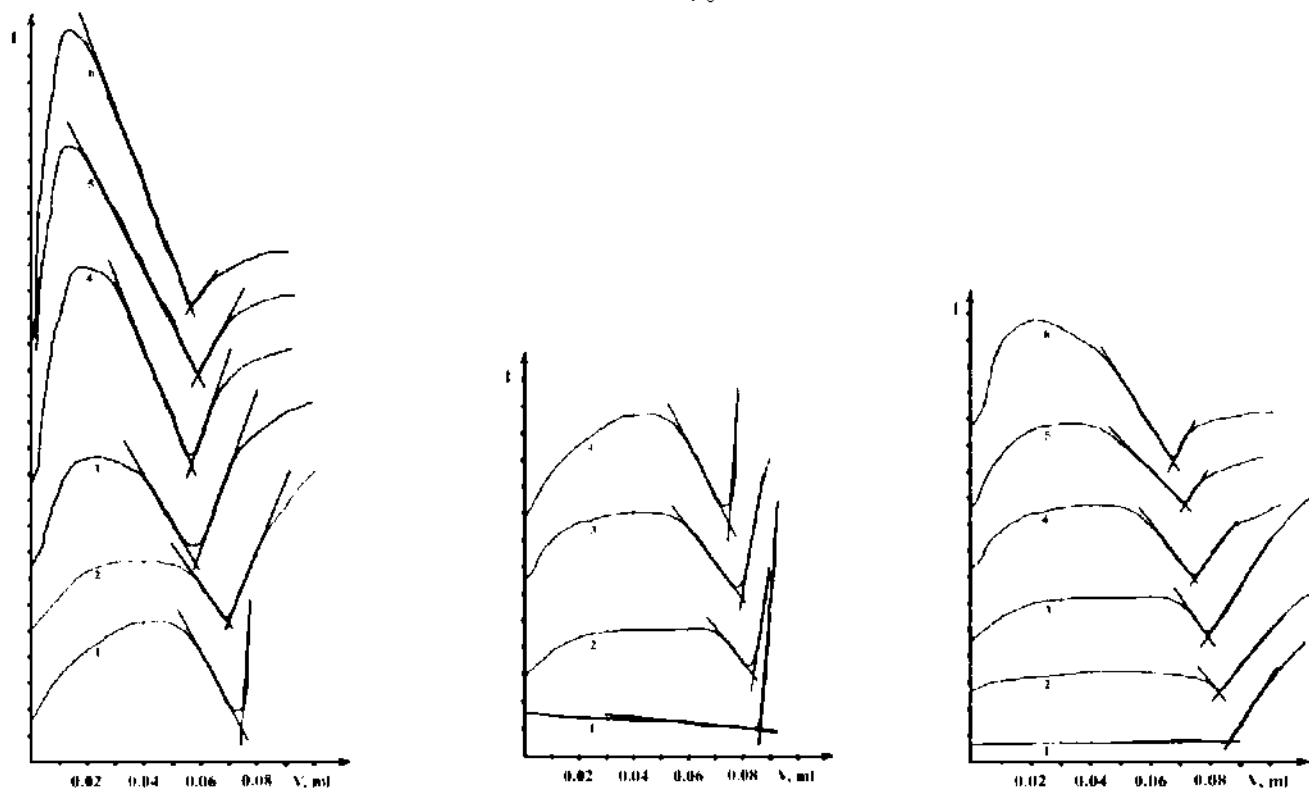
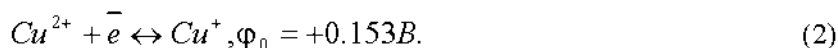
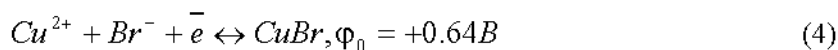
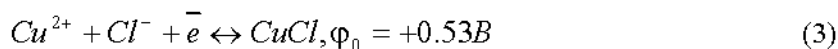


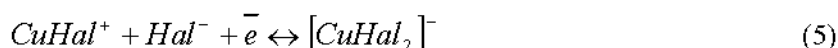
Рис.1. Криві титрування 64 мкг Cu^{2+} розчином DDK:

- а- залежність форми кривих титрування від температури на фоні насиченого бромиду калію: 1- 20°C ; 2- 50°C ; 3- 60°C ; 4- 70°C ; 5- 80°C ; 6- 90°C ;
 б- залежність форми кривих титрування від температури на фоні насиченого хлориду натрію: 1- 10°C ; 2- 30°C ; 3- 50°C ; 4- 60°C ; 5- 70°C ;
 в- залежність форми кривих титрування від концентрації бромиду калію: 1- 0.5M ; 2- 1M ; 3- 2M ; 4- 4M

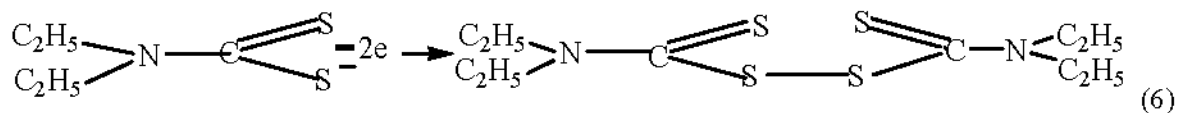
Тому, при відсутності лігандів, які утворюють з Cu^+ міцніші ніж з Cu^{2+} комплекси, реакція відбувається за схемою (1). У присутності хлоридів і особливо бромідів у механізм редокс-процесів втручаються галогеніди:



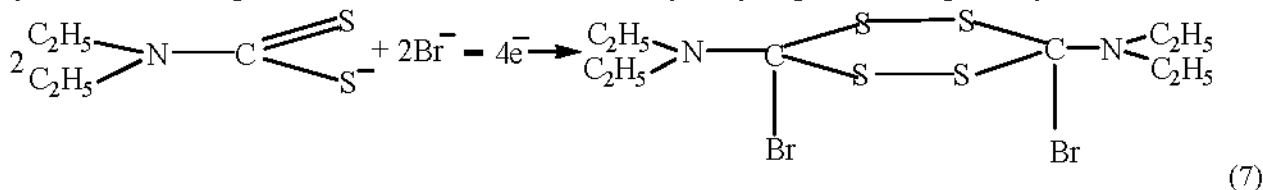
Як видно з даних величин потенціалів, окисні властивості купруму (II) значно посилюються. Слід врахувати, що в наших умовах, при використанні концентрованих розчинів галогенідів лужних металів, реальні редокс-потенціали цих систем ще вищі, а продуктом напіввідновлення реакції є галогенкупрати (I). Виходячи із даних [7], у насиченому розчині KCl Cu^{2+} міститься в основному у вигляді комплексного іону CuCl^+ , у бромідному розчині стан знаходження Cu^{2+} не повинен відрізнятися дуже сильно. Окисно-відновна система тоді має такий вигляд:



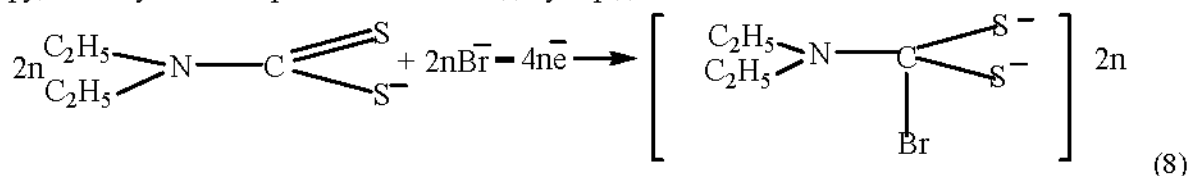
У бромідному розчині окисна здатність Cu^{2+} зростає так, що стає достатньою для окиснення DDK. Це супроводжується підвищенням анодного струму внаслідок утворення галогенкупрату (I). Згідно з одержаними даними окиснення DDK в досліджуваних умовах відбувається не за звичайною схемою,



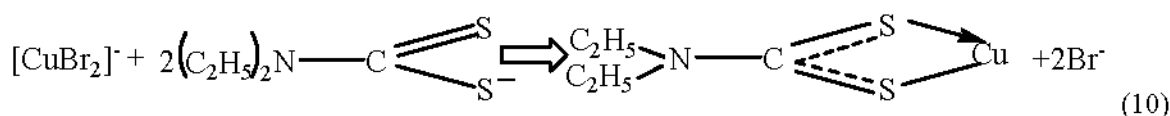
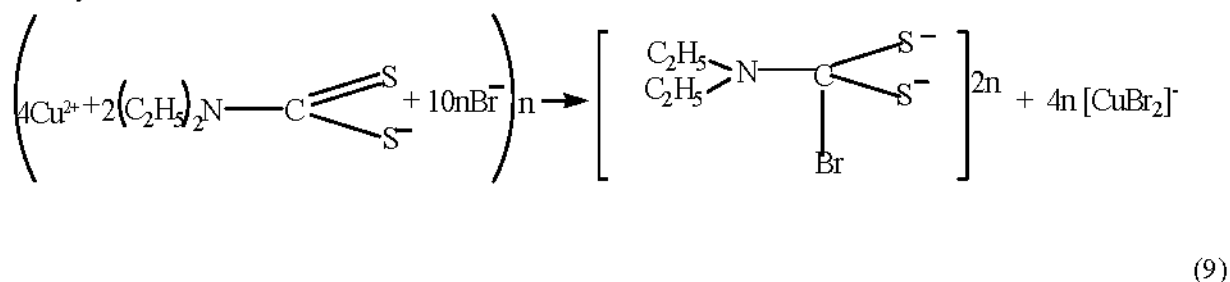
тобто з утворенням тиурамдисульфиду [4], а глибше, як окисний процес з участю 4-х електронів. На нашу думку найбільш ймовірна схема цього окиснення може бути з утворенням гетероциклу



або полімеру, в якому елементарні ланки зв'язані дисульфідними містками



У концентрованих розчинах хлоридів або бромідів при нагріванні взаємодія DDK з іонами Cu^{2+} проходить у дві стадії:



Кількісному проходженню процесу за природною схемою сприяє як збільшення концентрації іонів Cu^{2+} (відношення $\text{Cu}^{2+}:\text{DDK}$ при титруванні 63 мкг Cu^{2+} становить 1:1.85, а 630 мкг - 1:1.47) так і зростання температури (рис.2).

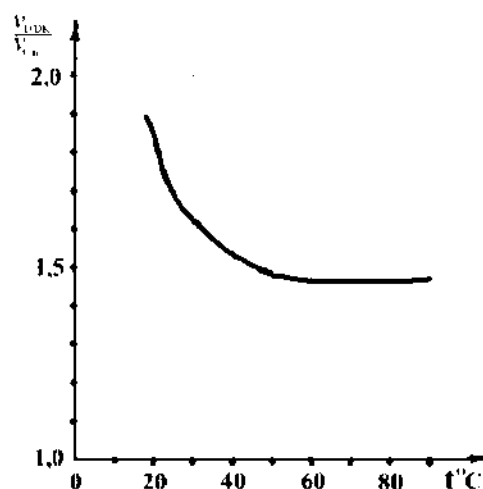


Рис.2. Вплив температури на співвідношення між кількостями речовини DDK і Cu^{2+} в момент еквівалентності на фоні насиченого бромиду калію

Відновлення іонів Cu^{2+} до Cu^+ передуює осадженню останніх за рівнянням (10). У тих випадках, коли відновлення відбувається не кількісно, процеси (9) і (10) є конкуруючими. Їх одночасне проходження обумовлює згладжування піку на кривій титрування (рис.1в. крива 2). Осадження одновалентного купруму починається після того, як концентрація Cu^{2+} зменшується до мінімальної внаслідок проходження процесів (1) і (9), і відбувається за схемою (10). Це супроводжується зменшенням анодного струму. Навіть тоді, коли створюються умови для кількісного відновлення Cu^{2+} при низьких температурах, накопичення $[\text{CuBr}_2]^-$ робить конкуруючими процеси (9) і (10), що так само зрізає пік на кривій титрування (рис.1б. крива 4).

Підвищення температури підвищує конкурентноздатність окисно-відновного процесу, що свідчить або про його ендотермічність або про значно більший екзотермічний ефект конкуруючих процесів (1) і (10). Ентальпійний чинник в даному випадку є вирішальним, тому що зміна ентропії не сприяє проходженню окисно-відновного процесу.

Для кількісного аналізу бажано створити такі умови, визначення, коли співвідношення реагуючих компонентів в момент індикації кінця аналітичної реакції буде сталим в широкому інтервалі концентрацій речовини, що визначають.

Таким чином, що для досліджуваної системи оптимальні умови для амперометричного титрування відповідають максимальній концентрації галогенідів (краще брати броміди) і температурі вище 60°C .

На чутливість методу відчутно впливає аналітичний сигнал. При даному аналітичному визначенні таким сигналом є анодний струм окиснення DDK. Окиснення на аноді цього реагенту при звичайних умовах відбувається за схемою (6) [4] (рис.3.). Сила анодного струму при цьому досить значна, а графітовий анод не пасивується протягом достатнього для визначення моменту еквівалентності часу. При нагріванні нахил залежності сили анодного струму від надлишкового об'єму розчину DDK зменшується. Кут нахилу тим менший, чим більша температура, що пояснюється інтенсивною пасивацією робочої поверхні аноду. В цьому випадку поверхня покривається продуктами електрохімічного окиснення DDK, розчинність яких значно менша, ніж тих, що утворюються при низьких температурах. Найбільш ймовірним процесом є такий, що проходить за схемою (8). Таким чином, температура при визначенні не повинна бути занадто високою (не більше 10°C).

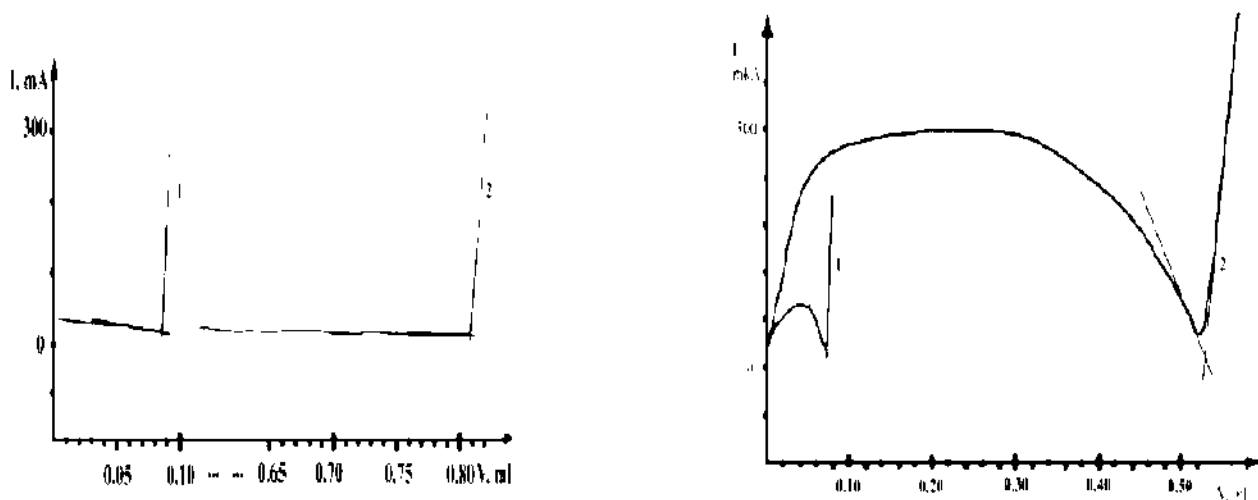


Рис.3. Криві титрування 64 мкг Cu^{2+} розчином DDK (крива 1) та 640 мкг Cu^{2+} (крива 2) на фоні 1 М хлориду натрію (а) та насиченого броміду калію (б) при кімнатній температурі

При титруванні розчинів солей ніколу, незалежно від фону і концентрації Ni^{2+} , співвідношення між кількостями речовини ніколу і DDK в момент еквівалентності залишається рівним 1:2. Розчинність діетилдитіокарбамату ніколу значно більша, ніж діетилдитіокарбаматів купруму (I) і (II). Відносно великою розчинністю $(\text{DDK})_2\text{Ni}$ пояснюється стрибок анодного струму на початку титрування при визначенні малої кількості ніколу (рис. 4. крива 1) і відсутність різкого перегину гілок кривої титрування в момент еквівалентності. Внаслідок цього при амперометричному титруванні суміші катіонів Cu^{2+} і Ni^{2+} , останній осаджується після взаємодії Cu^{2+} з DDK, незалежно від механізму за яким відбувається ця взаємодія.

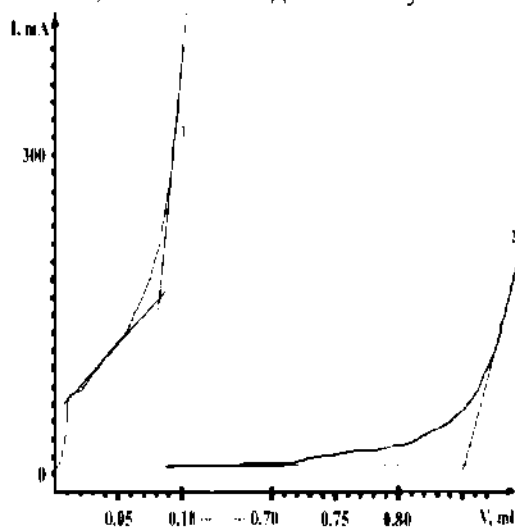


Рис.4. Криві титрування 59 мкг Ni^{2+} (1) і 590 мкг Ni^{2+} (2) розчином DDK на фоні 1 М хлориду натрію

Здійснено амперометричне титрування сумішей розчинів солей Cu^{2+} і Ni^{2+} на фоні 1М NaCl з використанням в якості амперометричного індикатора Cu^+ . На рис. 5. наведена крива титрування такої системи, а в табл 1. – результати титрування сумішей.

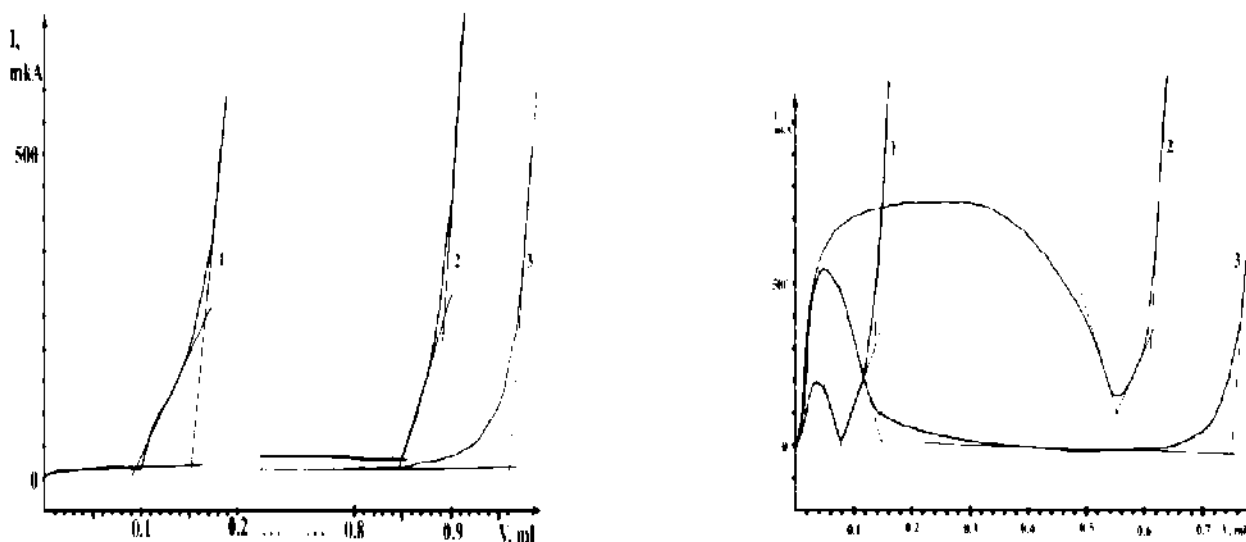


Рис.5. Криві титрування сумішей Cu^{2+} і Ni^{2+} розчином DDK на фоні 1 М хлориду натрію (а) та насиченого бромиду калію (б): 1-64 мкг Cu^{2+} і 59 мкг Ni^{2+} ; 2- 640 мкг Cu^{2+} і 59 мкг Ni^{2+} ; 3-64 мкг Cu^{2+} і 590 мкг Ni^{2+} .

Таблиця 1

Результати аналізу суміші катіонів Cu^{2+} та Ni^{2+} у водних розчинах

Введено, мкг		Знайдено, мкг		S, мкг		$\bar{x} \pm \varepsilon$, мкг	
Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
64	59	74.14	54.18	1.50	4.52	74.14 ± 1.86	54.18 ± 5.61
128	59	133.03	55.98	3.48	1.31	133.03 ± 4.32	55.98 ± 1.63
320	59	360.12	49.69	6.86	2.78	360.12 ± 8.52	49.69 ± 3.54
640	59	680.20	50.56	14.80	1.23	680.21 ± 18.37	50.56 ± 1.54
64	118	83.68	113.09	3.00	4.4	83.68 ± 3.72	113.09 ± 5.46

Завдяки виявленим вище особливостям механізму взаємодії Cu^{2+} з DDK на фоні насиченого розчину KBr, суміш цих катіонів можна титрувати і без індикатора. Але в даному випадку для точності визначення необхідне нагрівання. Крім того, визначення ускладнюється співосадженням. Для усунення похибки, що пов'язана з співосадженням, здійснено титрування штучних розчинів, що містять суміші катіонів, як на фоні насиченого KBr, так і на фоні насиченого NaCl (рис.6). Результати обробляти, виходячи з того, що об'єм DDK, який витрачається на реакцію з Cu^{2+} на фоні насиченого KBr ($V_{\text{Cu}}^{\text{KBr}}$) і об'єм DDK, що витрачається з тою ж метою на фоні NaCl (V_{Cu}), зв'язані між собою співвідношенням $V_{\text{Cu}}^{\text{KBr}} = 0.75 V_{\text{Cu}}$. Одержані закономірності можна представити наступними рівняннями:

$$0.75 V_{\text{Cu}} + V_{\text{Ni}} = V_{\text{KBr}},$$

$$V_{\text{Cu}} + V_{\text{Ni}} = V_{\text{NaCl}},$$

де V_{Ni} - об'єм DDK, що витрачається на осадження Ni^{2+} , і який не залежить від фону; V_{KBr} і V_{NaCl} - загальні об'єми DDK, що витрачаються на титрування суміші Cu^{2+} і Ni^{2+} на фоні насиченого KBr і розведеного NaCl, відповідно.

Розв'язок цієї системи дає:

$$V_{\text{Cu}} = 4(V_{\text{NaCl}} + V_{\text{KBr}})$$

$$V_{\text{Ni}} = 4 V_{\text{KBr}} + 3 V_{\text{NaCl}}$$

З використанням цієї методики виконали аналіз монетного стоку радянських "срібних" монет. Для порівняння купрум паралельно визначали йодометричним методом, а нікол - фотометричним методом з диметилглюксімом. Отримані задовільні результати.

РЕЗЮМЕ

Показано, що купрум (II) на фоні насичених хлоридів (при нагріванні) і бромідів відновлюється діетилдитіокарбаматом до галогенкупратів (I). На кількісне проходження процесу впливає концентрація галогенідів, концентрація купруму (II) і температура. Проходження окисно-відновного процесу змінює співвідношення між кількостями речовини катіону і реагенту в момент еквівалентності. Виявлені кінетичні закономірності дозволили запропонувати різні способи визначення катіонів Cu^{2+} і Ni^{2+} в їх сумішах без розділення електрометричним методом.

РЕЗЮМЕ

Показано, что медь (II) на фоне насыщенных хлоридов (при нагревании) и бромидов восстанавливается диэтилдитиокарбаматом до галогенкупратов (I). На количественное прохождение процесса влияет концентрация галогенидов, концентрация меди (II) и температура. Прохождение окислительно-восстановительного процесса меняет соотношение между количеством вещества катиона и реагента в момент эквивалентности. Установленные кинетические закономерности позволили предложить разные способы определения катионов в их смесях без разделения электрометрическим методом.

SUMMARY

Copper (II) on the background of saturated chloride (at heating up) and bromides is reduced by diethyldithiocarbamate up to halogenocuprates (I) was shown. concentration of halides, concentration of copper (II) and temperature is influenced by the quantitative transit of process. The transit of oxidation-reduction process changes an interrelation between an amount of substance of cation and reagent at the moment of equivalence. The established kinetic regularities have allowed to offer different methods of definition of cations in their mixtures without separation by an electrometric method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия: в 5 т.: Т.4. М.: Сов.Энцикл. - 1990. - 690 с.
2. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э. Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. анал. химии.-1996.-Т.69.-Вып.4.-С. 384-397.
3. Ахметшин А.Г., ДемидА.Э., Драч I.M. Визначення цинку амперометричним способом у хлоридних розчинах і вивчення його діетилдитіокарбамату// Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: хімія.-2003.-Вип.7.- С.25-28.
4. Бырко В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984.-342 с.
5. Добош Д. Электрoхимические константы. М.: Мир, 1980.-365 с.
6. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадгычина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии.М.: Высшая школа, 1999.- 368 с.
7. ШлеферГ.Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964.- 379 с.

*І.Д. Жил'як, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко
Національний аграрний університет України, м. Київ*

УДК 542.057: 546.171.1'18'212'47

ДО ПИТАННЯ СИНТЕЗУ ГІДРАТОВАНОГО АМІАЧНОГО ДИФОСФАТУ ЦИНКУ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Азотовмісні поліфосфати d-елементів є малодослідженою областю хімії фосфору. За своїм складом вони мають перспективу використання як компоненти мікроелементних сумішей для живлення рослин і тварин та як каталітично активні речовини в органічному синтезі [1]. Вивчення складу і властивостей гідратованих аміачних поліфосфатів двовалентних металів можна мабуть також використати для моделювання біологічної дії і механізмів перетворень азотистих сполук в екосистемах: ґрунт-рослина-тварина [2].

Метою дослідження є одержання гідратованого аміачного дифосфату цинку та вивчення його фізико-хімічних властивостей.

Описано [3] одержання аміачного дифосфату цинку складу $3\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ як одного із компонентів суміші, шляхом взаємодії аміачного розчину хлориду цинку та розчину дифосфату натрію. Проте одержати сполуку індивідуального складу таким способом не вдається внаслідок неможливості уникнення гідролітичної деструкції дифосфат-аніону і утворення в результаті суміші моно- і дифосфатів.

Експериментальна частина