



7 universum.com
UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

ISSN (Print) 2541-7796
ISSN (Online) 2311-5466

1(43)

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



155 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
Louis Pasteur

ПАСТЕР
ЛУИ

1822-1895

г. МОСКВА

www.universum.com

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) И ЗОЛОТА (III)
РАСТВОРАМИ ВИНИЛМОРФОЛИНА*Рахматов Худойёр Бобониёзович**доцент кафедры «Химия» Каршинского инженерно-экономического института,
180100, Республика Узбекистан, г. Карши, улица Мустакиллик, 225
E-mail: zavod.lab@mail.ru**Холлиев Шамсиддин Худойбердиевич**ассистент кафедры «Химия» Каршинского инженерно-экономического института,
180100, Республика Узбекистан, г. Карши, улица Мустакиллик, 225,
E-mail: shamsiddin1985@mail.ru**Жовлиев Фуркат Бахтиёр угли**магистрант Каршинского государственного университета,
180100, Республика Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабог, 17,
E-mail: furqat1992@mail.ru*AMPEROMETRIC TITRATION OF PALLADIUM (II) IONS AND GOLD (III)
IONS BY VINYL MORPHOLINE SOLUTIONS*Khudyor Rakhmatov**associate Professor of the Department "Chemistry" of the Karshi Engineering and Economic Institute,
180100, Republic of Uzbekistan, Karshi, Mustakillik street, 225**Shamsiddin Holliiev**assistant of the Department "Chemistry" of the Karshi Engineering and Economic Institute,
180100, Republic of Uzbekistan, Karshi, Mustakillik street, 225**Furkat Zhovliiev**graduate student of Karshi State University,
180100, Republic of Uzbekistan, Karshi, ul. Kuchabog, 17*

АННОТАЦИЯ

В статье показана возможность амперметрического титрования ионов металлов Pd²⁺ и Au³⁺. Установлено, что при образовании комплексов винилморфолина и винилпиримидина с исследованными металлами в конечной точке титрования их молярное соотношение составляет соответственно 1:2 для Pd²⁺ и 1:3 Au³⁺.

ABSTRACT

The possibility of titration of some Pd²⁺ and Au³⁺ has been shown. It was determined that the end point of formation complexes of vinyl morphine with investigated ions metals in the end point of titration their molar with reagents was equal 1:2 for Pd²⁺ and 1:3 Au³⁺.

Ключевые слова: палладий, винилморфолин, уксусная кислота, n-пропанол, титр.
Keywords: palladium, vinyl morphine, glacial acid, n-propanol, subtitle.

Преимущество амперометрического титрования [4] состоит в том, что его можно проводить в отсутствие комплексообразующих индикаторов, что положительно сказывается на селективности метода и создает возможность для проведения во многих случаях последовательных титрований. Кроме того, метод чувствителен и допускает титрование весьма малых количеств и даже очень низких концентраций исследованных ионов металлов. Известны сообщения авторов [3; 7] об успешном и поразительно точном определении ионов различных металлов в растворах с их концентрацией до 10^{-7} М. Во многих случаях можно применять определение мешающих компонентов путем их осаждения, так как осадки чаще всего, как правило, не мешают определению.

Изучено взаимодействие винилморфолина (ВП) с солями металлов палладия (II) и золота (III) с целью их применения для количественного определения исследуемых металлов.

Экспериментальная часть. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Раствор Pd^{+2} из навески 0,266 г Pd растворяли в смеси 0,1 М HCl и HNO₃ (1:3), доводили до объема 250 мл.

Приготовление исходного раствора Au^{+3} : растворяли навеску 0,5 г Au в смеси 0,1 М HCl и HNO₃ (1:3), доводили до объема 250 мл.

Универсальные буферные смеси готовили смешиванием 0,04 М растворов H₃PO₄, CH₃COOH и H₃BO₃, с 0,2 М NaOH различного объема [5].

Концентрацию палладия (II) и золота (III) определяли амперометрически по 0,01 М раствором иодида калия [8]. Растворы палладия (II) меньших концентраций получали разбавлением исходных растворов, соответствующих протеолитическим растворителям. В опытах использовали также растворы, природа и способы приготовления которых описаны в [6].

Приборы и установки, выпускаемые промышленностью для проведения амперометрических титрований, довольно разнообразны, малочувствительны, неточны и сильно отличаются по своим техническим, метрологическим и другим характеристикам, к тому же они не всегда пригодны при проведении серийных и специальных анализов природных и промышленных объектов. Поэтому, как правило, электрохимии часто предпочитают собственные конструкции.

Амперометрическое титрование проводили на установке с двумя вращающимися (1000 об/мин) на общей оси электродами из платиновой проволоки. При проведении амперометрического титрования в водных, неводных и смешанных растворах с одним или двумя поляризованными электродами авторы использовали установку, принципиально отличавшуюся от серийной, описанную в работе [2], которая обеспечивает более высокую точность и чувствительность индикации конечной точки титрования.

В соответствии с вольтамперометрическим поведением винилморфолина и других продуктов, принимающих участие в электрохимических процессах, на платиновом дисковом микроаноме в протолитических средах амперометрическое

титрование палладия (II) необходимо проводить при напряжении поляризации 0,75-1,15В в зависимости от природы и концентрации фонового электролита (ацетаты, нитраты, хлориды, перхлораты щелочных металлов и аммония). Индикаторный ток при этом должен возникать за точкой эквивалентности (т. э.) вследствие окисления свободного реагента и восстановления растворенного кислорода воздуха.

Данные экспериментов показали, что в исследованных средах и фонах (0,15-0,40 М) палладия (II) растворами винилморфолина титруется довольно хорошо и быстро, причем форма кривой совпадает с ожидаемой лишь с некоторым постоянством тока в начале титрования с последующим резким переходом (изломом) в конечной точке титрования (КТТ). Установлено, что 0,005-0,1 М растворы ВП практически не изменяют своего титра (при условии их хранения в темноте и на холоде) в течение 20-25 сут. [1].

Реактивы имели квалификации «ос.ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.».

Результаты и их обсуждение. Ограничением амперометрического титрования, как и других объемных методов определения различных компонентов, является нестехиометричная реакция, протекающая между титруемым металлом и реагентом.

Определение палладия (II) и золота (III) в промышленных материалах и природных объектах – актуальная задача электроаналитической химии. Поэтому необходимо было показать возможность и оптимизировать условия титрования исследованных металлов растворами ВП в широких диапазонах их концентраций и при соответствующем подборе условий их определения. При определении микро- и следовых концентраций исследованных благородных металлов растворами ВП получают различные по форме и характеру кривые амперометрического титрования, где КТТ при молярном соотношении компонентов реакции комплексообразования равно 1:2 для Pd^{+2} и 1:3 Au^{+3} .

Литературные данные [1] подтверждают образование палладием, золотом и некоторыми другими металлами прочных комплексов с ВП. Выявлены условия комплексообразования в зависимости от температуры исследуемого раствора. Установлено, что комплекс платины с этим реагентом устойчив даже к температуре 170 °С, но при более высокой температуре органическая часть этих соединений разрушается. Полученные данные показывают, что комплекс палладия и золота с ВП представляет собой соединение $[Pd(C_6H_{11}ON)_2]$ и $[Au(C_6H_{11}ON)_3]$.

Установлено, что при титровании исследуемых металлов растворами ВП образуются высокоустойчивые комплексы, в строгом соответствии с теоретическими предпосылками, при этом кривые титрования в т. э. имеют резкие изломы.

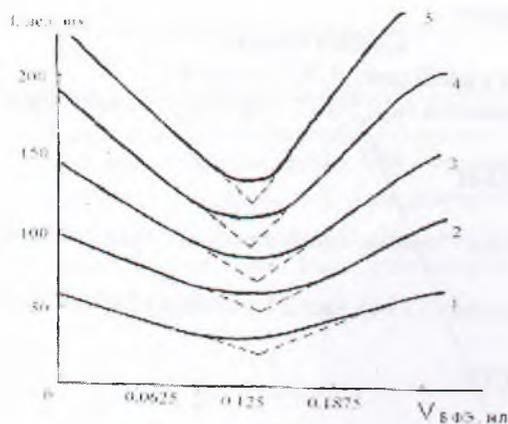


Рисунок 1. Влияние различных по природе фоновых электролитов и буферных смесей на форму кривых титрования Pd(II) раствором ВП: 1 – аскорбиновая кислота (pH=2,20); 2 – калий виннокислый (pH=1,68); 3 – калий цитрат (pH=1,69); 4 – калий фталевокислый (pH=1,58); 5 – универсальный буфер Бриттона-Робинсона (pH=2,62)

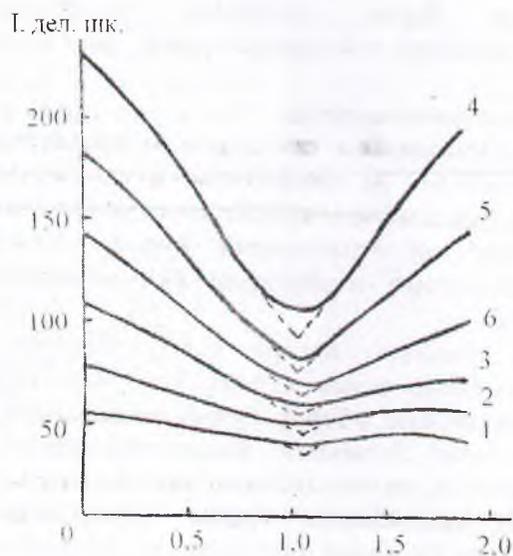


Рисунок 2. Влияние различных по природе фоновых электролитов и буферных смесей на форму кривых титрования Au(III) раствором ВП: 1 – аскорбиновая кислота (pH=2,20); 2 – калий виннокислый (pH=1,68); 3 – аминокислотная кислота (pH=1,50); 4 – универсальный буфер Бриттона-Робинсона (pH=2,62); 5 – калий фталевокислый (pH=1,58); 6 – калий цитрат (pH=1,69)

Список литературы:

1. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева и др. – М.: Наука, 1972. – 626 с.
2. Вольтамперометрическое поведение диэтилдитиокарбамината натрия на платиновом аноде в среде диметилформамида / А.М. Геворгян и др. // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35. – № 10. – С. 2026-2028.
3. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: В 2-х т. – М.: Высш. шк., 2004. – Т. 2. – 504 с.

Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов и буферных смесей наилучшие кривые титрования наблюдаются для Pd(II) и Au(III) раствором ВП на универсальном буфере Бриттона-Робинсона (pH=2,62).

Как правило, концентрация титрующего реагента на несколько порядков должна превышать содержание определяемых металлов. Поэтому титрант прибавляли небольшими порциями прецизионной поршневой микробюреткой, благодаря чему разбавлением исследуемого раствора можно пренебречь.

Титрования Pd(II) и Au(III) растворами ВП (0,03 М) проводили с помощью универсального буфера Бриттона-Робинсона с pH-среды в диапазоне от 1,61 до 12,50, шавелевой кислоты (pH=2,20), калия виннокислого (pH=1,68), аминокислотной кислоты (pH=1,50), цитрата калия (pH=1,58) и в присутствии фоновых электролитов: HCl, HClO₃, H₂SO₄, HNO₃, KCl, NaCl и др. при разности потенциалов на электроде (°E) в диапазоне 0,75-1,15 В. Установлено, что титрование протекает достаточно быстро, приводя к хорошо воспроизводимым и правильным результатам определения, а также точным расходам титранта в КТТ.

При титровании получаются достаточно четкие кривые титрования теоретически ожидаемой классической нисходящей левой и восходящей правой ветвями с относительно небольшим участком кривой плавного искривления между ними. При титровании исследованных благородных металлов осадка не образуется, оттитрованные растворы остаются сравнительно прозрачными, продукты реакции при комплексообразовании слабо окрашены в желтоватый цвет.

Характер изменения величины предельного анодного тока по мере прибавления ВП к титруемому раствору определяется сначала нисходящей левой, а затем восходящей правой ветвями кривой, из которой видно, что первая добавленная порция реагентов затрачивается на их взаимодействие с ионами Pd(II), Au(III), и поэтому величина предельного тока окисления титрантов понижается вследствие их связывания с ионами определяемых металлов. После достижения т. э. и полного связывания ионов металлов в комплексы избыток ВП дает растущий анодный ток, свидетельствующий об окончании титрования.

Все выявленные факты свидетельствуют о том, что при взаимодействии ионов определяемых металлов с ВП образуются достаточно хорошо растворимые комплексы, отвечающие формулам: [Pd(C₆H₁₁ON)₂] и [Au(C₆H₁₁ON)₃] соответствующие теоретически ожидаемым.

4. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умлацд. А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
6. Неводное амперометрическое титрование палладия (II) растворами 1-морфолино-4-метил-гексин-2-ола-4 и 2,4,6-триметилпиримидина / А.М. Геворгян и др. // Узб. хим. журн. – 1995. – № 5-6. – С. 8-11.
7. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979. – 204 с.
8. Сонгина О.А., Пашенко Л.И., Маслова П.И. Амперометрическое титрование палладия и серебра при совместном присутствии // Завод. лаборатория. 1965. – Т. 31. – № 1. – С. 66-68.