

АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А.Г. Ахметшин, А.Є. Демид, І.М. Драч

УДК 546.47

ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ АМПЕРОМЕТРИЧНИМ СПОСОБОМ У ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ І ВИВЧЕННЯ ЙОГО ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТУ

Розчин діетилдитіокарбамату натрію (ДДК) широко використовується для визначення катіонів важких металів [1]. Один із компонентів природних сумішей сполук цих металів, а також складова частина стічної води електрохімічних виробництв є цинк, визначення якого являє значний інтерес з точки зору екології [2]. Раніше [3], був запропонований спосіб визначення Cu^{2+} і Zn^{2+} за допомогою ДДК в їх суміші на фоні концентрованих розчинів КВг.

Заміна КВг на КСІ приводила до непропорційності між об'ємом затраченого ДДК і масою взятого для титрування Zn^{2+} . В даній роботі поставлена мета розв'язати цю проблему та пропонується спосіб визначення добутку розчинності діетилдитіокарбамату цинку з використанням особливостей форми кривої амперометричного титрування цього катіону на фоні КСІ.

Експериментальна частина

Використовували сульфат цинку, а також оцтову кислоту, ацетат натрію і хлорид калію марки х.ч. та ч.д.а. 0.1М розчин сульфату цинку (II), а також 2М ацетат натрію готували по точній наважці. Розчини менших концентрацій цих солей — послідовним розведенням вихідних розчинів. 2М розчин оцтової кислоти для буферних сумішей готували розведенням розрахункових кількостей льодяної оцтової кислоти бідистилятом. рН приготовлених буферних розчинів, які використовувались у роботі, контролювали за допомогою рН-метра.

0.01М розчин ДДКNa готували по точній наважці і розчиняли у бідистиляті. Очищали ДДКNa, переосаджуючи реагент діетиловим ефіром з насиченого спиртового розчину.

Вольтамперометричні дослідження проводили за допомогою полярографа ПУ-1 і самопишучого потенціометра ЛКД 4. Електрохімічна комірка типу датчика ДП-2. Як індикаторний використовували графітовий електрод, а електрод порівняння — хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М4. Титрант подавали медичним дозатором, який дозволяє регулювати швидкість подачі реагенту.

Точки еквівалентності при титруванні визначали графічним способом за кривою титрування (рис.1).

Титрування різних кількостей цинку здійснювали таким чином. Аліквоту 10^{-3} М розчину ZnSO_4 , що містила від 65 до 650 мкг цинку вводили у стакан на 50 мл, додавали 1 мл буферного розчину (рН=3—6), суміш доводили до загального об'єму 25 мл насиченим розчином КСІ, занурювали у розчин капіляр системи подачі титранта, підключали електродну систему і одночасно починали реєстрацію сили струму і подачу титранту.

Результати та їх обговорення

За результатами титрування можна зробити висновок, що найкраща форма кривої титрування і залежність між об'ємом затраченого титранта спостерігається при рН=4.5. В усіх подальших експериментах користувались буферним розчином з відповідним значенням рН.

Було встановлено, що коли об'єм розчину ДДК, що витрачався на титрування цинку знаходили за абсцисою т.С на кривій титрування (рис. 1), тоді відношення $v_{\text{ДДК}}:v_{\text{Zn}}$ в момент еквівалентності постійно зменшувалося із зростанням маси цинку. Це пояснюється тим, що осадження $(\text{ДДК})_2\text{Zn}$ починається тільки при досягненні у розчині, що титрується, певної концентрації ДДК. На кривій титрування цьому моменту відповідає т.В. Ділянка АВ відповідає створенню необхідної для початку осадження концентрації ДДК. У цей момент (т.В) добуток концентрацій йонів $[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{ДДК}]$ перевищує добуток розчинності. У подальшому це використовували для визначення даної константи. Ділянка ОА на кривій титрування пов'язана з інерцією потенціометра і для всіх випадків його використання для титрування дорівнює 2.5 мм. Отже, осадженню йонів Zn^{2+} відповідає ділянка ВС. Визначені таким чином об'єми

титранта (пропорційні відрізки BC) знаходяться в прямій залежності від кількості введеного цинку (рис. 2). З цього можна зробити висновок, що

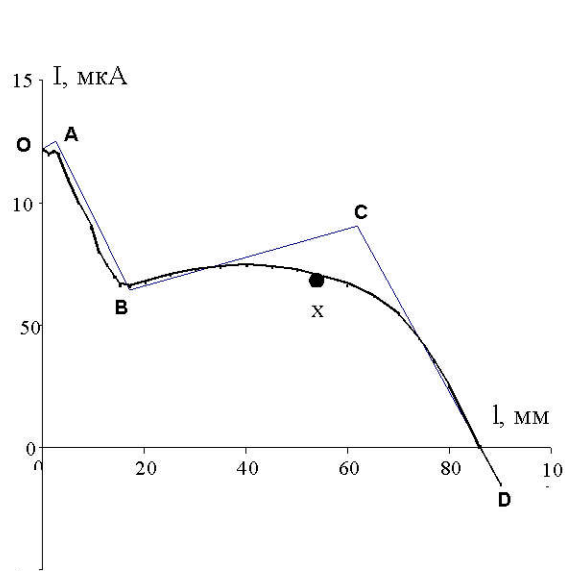


Рис.1. Крива амперометричного титрування 130 мкг Zn^{2+} 0.01M розчином ДДК.

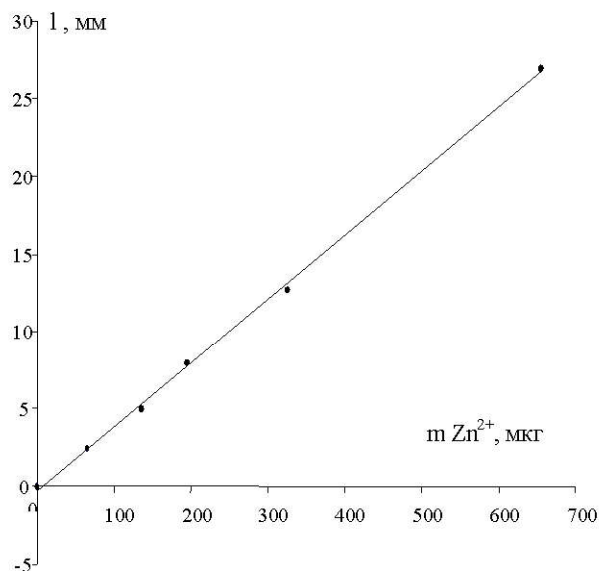


Рис.2. Залежність витраченого реагенту (пропорційного l), від вмісту цинку.

кількісне визначення цинку в досліджених умовах можливе. Форма кривої амперометричного титрування дозволяє не використовувати індикатор, як в [3], при аналізі суміші катіонів.

Особливості кривої титрування дозволяють визначити добуток розчинності $(ДДК)_2Zn$. При введенні більших кількостей цинку ділянка АВ зменшується, бо зменшуються кількості ДДК, необхідні для досягнення ДР.

Суть запропонованого способу полягає у наступному. Концентрацію ДДК на початку утворення осаду $(ДДК)_2Zn$ визначаємо за різницею ординат точок А і В (L). Тоді об'єм доданого до осадження ДДК (V) визначаємо так:

$$V = \frac{L}{l},$$

де l — зміщення ординати при додаванні 1 мл 10^{-2} ДДК.

Загальну концентрацію ДДК в цей момент знаходимо із рівняння:

$$C = \frac{V \cdot C_B}{25}$$

де C_B — вихідна концентрація ДДК, що дорівнює $9,43 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а 25 — загальний об'єм розчину, що титрується.

Концентрацію аніону $(C_2H_5)_2N-CSS^-$ (ДДК⁻) знаходимо із виразу:

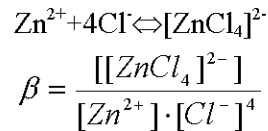
$$K_a = \frac{10^{-pH} \cdot [ДДК^-]}{C - [ДДК^-]},$$

Звідки

$$[ДДК^-] = \frac{C \cdot K_a}{K_a + 10^{-pH}}.$$

За даними [2] $K_a = 1.12 \cdot 10^{-4}$.

Концентрацію йонів $[Zn^{2+}]$ розраховуємо із величини загальної константи стійкості β комплексного йона $[ZnCl_4]^{2-}$:



Якщо припустити, що практично всі йони цинку знаходяться у вигляді $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, тому що у розчині велика концентрація ліганду, тоді $[[\text{ZnCl}_4]^{2-}] = C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{B}}$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{B}}}{\beta \cdot [\text{Cl}^-]^4},$$

де $C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{B}}$ — вихідна концентрація Zn^{2+} в розчині, що титрується. Вона визначається так:

$$C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{B}} = \frac{C_0 \cdot V_a}{25},$$

де C_0 — концентрація Zn^{2+} в розчині, з якого відбирається аліквота, V_a — об'єм аліквоти у мл. За даними [4,5] $\beta=1$.

Добуток розчинності знаходимо з рівняння

$$\text{ДР} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{ДДК}^-]^2$$

У таблиці 1 наведені результати розрахунків показників добутоків розчинності цим способом.

Таблиця 1

Результати визначення добутоків розчинностей діетилдитіокарбамату цинку за надлишком доданого ДДК до початку осадження ($p=0.95$)

Введено Zn^{2+} , мкг	$p \text{ ДР}$	$p \overline{\text{ДР}}$	S	$p \overline{\text{ДР}} \pm \frac{ts}{\sqrt{4}}$
65	15.55	15.37	0.12	15.37 ± 0.07
130	15.40			
195	15.24			
325	15.31			
650	15.33			

Другий спосіб визначення добутку розчинності полягає у використанні нелінійності кривої титрування на ділянці, близькій до моменту еквівалентності. Отримані нами значення ДР дещо більші, ніж наведені в літературі тому, що перед початком осадження утворюється перенасичений розчин $(\text{ДДК})_2\text{Zn}$. Відхилення кривої титрування від лінійності дозволяє визначити концентрацію йонів Zn^{2+} і ДДК у розчині в даній точці кривої. Концентрація ДДК визначається за ординатою точки на кривій титрування по відношенню до ординати початкової точки. У цьому випадку маємо:

$$[\text{ДДК}^-] = \frac{l_x \cdot C_B \cdot K_a}{l \cdot 25 \cdot (K_a + 10^{-pH})},$$

де l_x — різниця між ординатою точки x на нелінійній ділянці кривої титрування і ординатою точки А.

Концентрація Zn^{2+} визначається як величина, що складається із залишку кількості речовини Zn^{2+} при кількісному його осадженні, що пропорційна різниці між абсцисами точки еквівалентності та точки x , і поправки, яка визначається різницею між ординатами точки x і її проекцією на відрізок ВС.

Отже,

$$[\text{Zn}^{2+}] = \left[\frac{(A_C - A_X) \cdot V_{\text{Zn}} \cdot 10^{-2}}{(A_C - A_X) \cdot 25} + \frac{\Delta l \cdot C_B}{l \cdot 25 \cdot 2} \right] / (\beta \cdot [\text{Cl}^-]^4),$$

де A_C, A_X і A_B — абсциси точок С, Х і В відповідно;

V_{Zn} — об'єм аліквоти при титруванні;

Δl — різниця ординат між точкою Х на криволінійній ділянці і її проекцією на відрізок ВС.

Показники добутоків розчинності ($p\text{ДР}$) визначені цим методом наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення добуток розчинностей діетилдитіокарбамату цинку за відхиленням кривої титрування від лінійності ($p=0.95$)

Введено Zn^{2+} , мкг	$p \overline{DP}$	$p \overline{DP}$	s	$p \overline{DP} \pm \frac{ts}{\sqrt{5}}$
130	15.78 15.84 15.91 15.95 16.06 16.20	15.96	0.15	15.96 ± 0.07

РЕЗЮМЕ

Показано, що можливе кількісне визначення Zn^{2+} амперометричним титруванням розчином діетилдитіокарбамату натрію на фоні концентрованого хлориду калію. Запропоновані два способи визначення добутку розчинності діетилдитіокарбамату цинку.

РЕЗЮМЕ

Показано, что возможно количественное определение Zn^{2+} амперометрическим титрованием раствором диэтилдитиокарбамата натрия на фоне концентрированного хлорида калия. Предложены два способа определения произведения растворимости диэтилдитиокарбамата цинка.

SUMMARY

Possible quantitative definition Zn^{2+} amperometric titration by solution of diethyldithiocarbamate sodium on a background of concentrated chloride potassium is shown. Two methods of definition of solubility product constant of diethyldithiocarbamate Zincum are offered.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бьрко В.М. Дитиокарбаматы. М.:Наука, 1984. – 342 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., Ларькова В.М. Способ применения меди и цинка при их совместном присутствии. А.с.971798(1982)/Б.И. – 1982. – №41
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. Частина 2. К.:Пед. преса, 2000. – 784 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1998. – 773 с.

Поступило до Редакції 17.09.2002 р.

Н.А. Василишин, В.П. Бодров, І.М. Грод*
Тернопільська державна медична
академія ім. І.Я. Горбачевського
***Тернопільський державний педагогічний**
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 541.122.3

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА РОЗЧИННІСТЬ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛУ

2,6-Ди-трет-бутилфенол (2,6ДТБФ) є важливим проміжним продуктом в синтезі антиоксидантів, реакція конденсації 2,6ДТБФ з формальдегідом лежить в основі промислового одержання відомого антиоксиданта 4,4-метилєн-біс(2,6-ди-трет-бутилфенолу), однак фізико-хімічні властивості цього діалкілфенолу, в тому числі розчинність, вивчені недостатньо.