

УДК 546.94:543

Ф.О. Чмиленко, С.М. Худякова, А.Б. Вишнікін

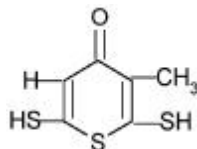
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ОСМІЮ (VI)

З 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПІРОНОМ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Спектрофотометричним, амперометричним та потенціометричним методами досліджено реакцію взаємодії осмію (VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M) у сульфатному середовищі (рН 2.2—3.7). Виявлено утворення малорозчинних сполук, в яких молярне співвідношення $Os(VI):H_2M$ становить 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 і 1:4. Для сполук з молярним співвідношенням 1:1 і 1:4 в оптимальних умовах комплексоутворення визначено ефективні молярні коефіцієнти поглинання та умовні константи стійкості ($n=3$, $P=0.95$): $\epsilon=(8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ і $\beta=(1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$ (1:1); $\epsilon=(21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ і $\beta=(2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$ (1:4).

Останнім часом відкрились нові можливості застосування електроаналітичних і спектрофотометричних методів визначення металів платинової групи (МПГ) завдяки високовибірковим і високочутливим органічним реагентам [1, 2]. Найбільш ефективними реагентами для визначення осмію, його концентрування, відділення від супутніх елементів є сульфурвмісні сполуки [3—5]. Димеркаптотіопірони (ДТ) вперше були запропоновані Ю.І. Усатенко і О.М. Арішкевичем в якості аналітичних реагентів на багато елементів, а в подальшому — і на МПГ. Взаємодія ДТ з йонами металів, як правило, приводить до утворення малорозчинних сполук, які інтенсивно забарвлені, мають низькі величини добутку розчинності, високу термодинамічну стійкість у широкому інтервалі кислотності. Найкращими реагентами для визначення Pd (II), Pt (II) і Pt (IV) різними методами аналізу є метил-, метилфеніл- і деякі інші похідні ДТ [6]. В літературі є відомості про можливу взаємодію ДТ з осмієм [7], проте дослідження цієї реакції не проводилось.

Метою роботи було вивчення в кислому середовищі реакції комплексоутворення осмію (VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M), формулу якого наведено нижче ($pK_1=4.19$, $pK_2=$



$=5.89$). Вихідний розчин осмію (VI) з концентрацією 760 мкг/мл готували наступним чином. Проводили лужно-окисне плавлення наважки афі-

нованої губки осмію з KNO_3 і KOH (1:3). Плавлення складав 5-кратний надлишок відносно маси губки. Суміш повільно нагрівали в корундовому тиглі до $300^\circ C$ і витримували при цій температурі 45—60 хв. Плав вилужували гарячою дистильованою водою, робочі розчини з меншою концентрацією готували розбавленням вихідного розчину 0.3 М KOH і стандартизували в день експерименту потенціометричним титруванням гідроксиламіном [8, 9]. Йонний стан контролювали по електронних спектрах поглинання [10].

H_2M синтезували за методикою [11]. Для дослідження готували ~ 0.01 М розчин шляхом розчинення відповідної наважки реагенту в 0.3—0.5 М KOH . Титр розчину встановлювали амперометрично по солі бісмуту кваліфікації ос.ч. [12]. Інші реактиви готували із препаратів кваліфікації х.ч. або ч.д.а.

Комплексоутворення осмію (VI) з H_2M вивчали в сульфатному середовищі (рН 2.2—3.7) методами спектрофотометрії, амперометрії і потенціометрії. Для стабілізації сполук, які утворюються, і H_2M в спектрофотометрії та для зменшення пасивації електроду в амперометрії в розчин вводили полівінілпіролідон, $M_r=8 \cdot 10^3$ (ПВПД). Для повної солюбілізації комплексів осмію достатньо, щоб концентрація ПВПД була на порядок меншою за концентрацію інших реагентів. При більших концентраціях ПВПД у системі $Os(VI)-H_2M$ встановлення рівноваги уповільнюється.

Вимірювання оптичної густини і реєстрація електронних спектрів поглинання здійснювалась на спектрофотометрі Spesord M-40 (Німеччина). Вимірювання рН і потенціометричне титрування

проводили на йонімірі І-130, застосовували в якості індикаторних електродів скляний або платиновий, а електроду порівняння — аргентумхлоридний. Для амперометричного титрування використовували амперометричну установку з графітовим мікроелектродом, насичений каломельний електрод і гальванометр М 2005. Усі вимірювання проводили при кімнатній температурі. Концентрація Os (VI) змінювалась від $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Число світлопоглинаючих часток розраховували за допомогою програми TRIANG [13], а також програми, складеної на мові Object Pascal в середовищі DELPHI 6.0, в якій ранг матриці світлопоглинань визначали на підставі індикаторних функцій, запропонованих у роботі [14]. Матрицю світлопоглинань складала по результатах вимірювань оптичної густини при 20 довжинах хвиль в інтервалі від 280 до 580 нм. У робочих розчинах із сумарною концентрацією $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л співвідношення мольної частки Os (VI) до H_2M змінювали від 1:0 до 0:1.

При вивченні взаємодії H_2M з Os (VI) встановлено, що комплексні сполуки утворюються в широкому інтервалі кислотності: в лужному середовищі — розчинні продукти, а в кислому спостерігається випадіння осаду. Якщо проводити реакцію в присутності ПВПД, осад не випадає, забарвлення розчинів розвивається від 1 до 10 хв, стійке протягом 1.5—2 год, в залежності від середовища змінюється від світло-жовтого до коричневого. При вивченні впливу кислотності на комплексоутворення в системі Os (VI)— H_2M були встановлені області спектру 285—370 і 465—550 нм, в яких спостерігається максимальна різниця оптичної густини розчинів реагентів і комплексів, які утворюються. Також встановлено, що світлопоглинання розчинів комплексів незначно змінюється в інтервалах кислотності 0.05—1 М H_2SO_4 , рН 5.1—8.0 і постійне при рН 2.2—3.7. Приблизно в цих інтервалах домінують певні хімічні форми ДТ і Os (VI) [15, 16]. У даній роботі для більш докладного вивчення була обрана область рН 2.2—3.7. В цих умовах Os (VI) знаходиться в розчині у вигляді осміл-йону OsO_2^{2+} , а реагент — переважно в молекулярній формі.

На рис. 1 представлені спектри поглинання молекулярної (крива 1) та йонної (крива 2) форм реагенту H_2M і його сполук з Os (VI) (криві 3, 4), які отримані при рН 2.2 і 8.0. Спектр поглинання молекулярної форми реагенту в видимій області має смугу з максимумом при 415 нм, який зміщується для йонної форми до 380 нм. Спектр

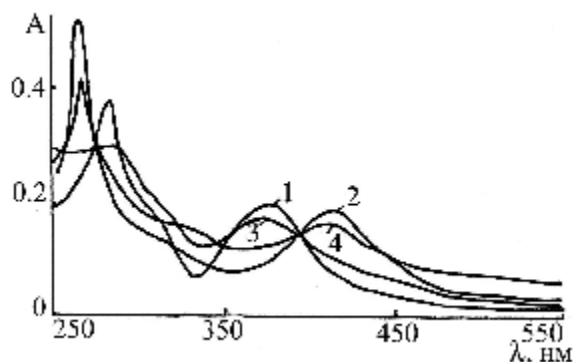


Рис. 1. Електронні спектри поглинання молекулярної (1) та йонної (2) форм реагенту H_2M і його комплексів з Os (VI) (3,4): 1, 3 — рН 2.2; 2, 4 — рН 8.0. $C_{Os(VI)^-} = 2.0 \cdot 10^{-5}$, $C_{H_2M} = 8.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

поглинання комплексів Os (VI) з H_2M у кислому середовищі подібний до спектру поглинання молекулярної форми реагенту.

Враховуючи перекривання спектрів поглинання H_2M і комплексів, складність знаходження областей індивідуального утворення і поглинання, найбільш адекватну інформацію про число комплексів можна отримати на підставі чисельного аналізу спектрів поглинання, при цьому визначають ранг матриці світлопоглинань тим чи іншим методом. За відсутності відомостей про похибки визначення оптичної густини дуже зручними є критерії, які запропоновані Малиновським [14]. Для визначення числа ненульових власних значень, яке співпадає з рангом матриці і числом поглинаючих часток у системі, використовуються індикаторні функції. Особливістю критеріальних функцій є те, що вони не потребують попереднього знання похибки у визначенні світлопоглинання, тим більше, що одним із результатів їх визначення є ця похибка. Найбільш просто визначається число поглинаючих часток із використанням індикаторної функції ind , яка має мінімум, що відповідає вірному числу поглинаючих часток. Значення двох інших функцій (re — real error — дійсна похибка, яка за величиною близька до реальної похибки вимірювання світлопоглинання та ie — imbedded error — привнесена похибка) практично перестають змінюватися, якщо врахувати інформацію, що відноситься до вірного числа поглинаючих часток. На рис. 2 представлена зміна критеріальних функцій у залежності від числа поглинаючих часток для ізомольної серії. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновок про існування семи світлопоглинаючих форм у системі Os (VI)— H_2M , що також підтверджується результатами роз-

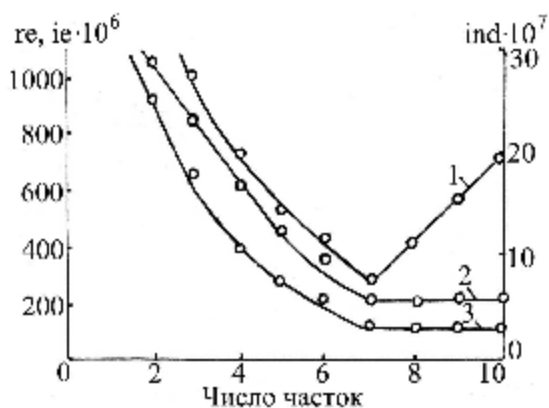


Рис. 2. Визначення числа поглинаючих часток у системі Os (VI)—H₂M: 1 — ind; 2 — re; 3 — ie. $C_{Os(VI)} + H_2M = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 2.3.

рахунків за програмою TRIANG, якщо задати передбачувані похибки оптичної густини в інтервалі 0.004—0.04. S_A для Spexord M-40 оцінюється величиною 0.006. З урахуванням світлопоглинання реагуючих компонентів кількість комплексів, що утворює Os (VI) з H₂M, дорівнює п'яти.

На кривих методу молярних відношень (рис. 3, а, б) намічаються перегини, які відповідають молярним співвідношенням Os (VI) : H₂M = 1:1, 1:2, 1:3 і 1:4. На відповідних кривих при $C_{Os} = \text{const}$ максимальне насичення досягається при співвідношенні 1:4, при $C_{H_2M} = \text{const}$ — 1:1.

Раніше вивчена електрохімічна поведінка ДТ у різних середовищах на твердих індикаторних електродах. Показано, що H₂M придатний для амперометричного титрування по струму його окиснення на графітовому електроді при потенціалі, який дорівнює 0.7 В відносно насиченого каломельного електроду. На кривій амперометричного титрування Os (VI) реагентом H₂M по струму окиснення продуктів реакції титрування і H₂M спостерігається п'ять перегинів (рис. 4, крива 1). Перший перегин відповідає утворенню сполуки з молярним співвідношенням Os (VI) : H₂M = 1 : 1. Потім фіксується чіткий перегин, який відповідає утворенню, ймовірно, багатоядерного комплексу із співвідношенням 1:1.5. При подальшому титруванні утворюються сполуки з молярними відношеннями Os (VI) до H₂M, які дорівнюють 1:2, 1:3 і 1:4, після чого значне збільшення дифузійного струму відбувається за рахунок окиснення надлишку H₂M.

Зіставляючи дані спектрофотометричного дослідження реакції взаємодії Os (VI) і H₂M з результатами, які відповідають різним ділянкам кривих амперометричного титрування, можна при-

пустити, що ця взаємодія має ступінчастий характер, який виявляється в змінюванні співвідношення реагуючих компонентів від 1:1 в надлишку металу до 1:4 в надлишку H₂M, хоч можливе і утворення багатоядерних комплексів. На диференціальній потенціометричній кривій титрування (рис. 4, крива 2) спостерігається 5 піків, які відповідають послідовному утворенню комплексів з молярними співвідношеннями Os (VI) : H₂M = 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 і 1:4. Більш чіткі піки спостерігаються завдяки присутності ПВПД у системі Os (VI)—H₂M, концентрація якого була підібрана експериментально.

Вимірювання реальних потенціалів пар Os (VI)/Os (IV) (0.674 В) і дисульфід/H₂M (0.567 В) показало, що різниця між ними менша за 0.13 В, і, згідно з [17], редокс-реакція між Os (VI) і H₂M є малоймовірною. Таким чином, комплексоутворення в системі Os (VI)—H₂M є домінуючим процесом.

Результати по визначенню числа комплексів і їх складу, які отримані трьома методами, знаходяться в хорошій відповідності один з одним. Це

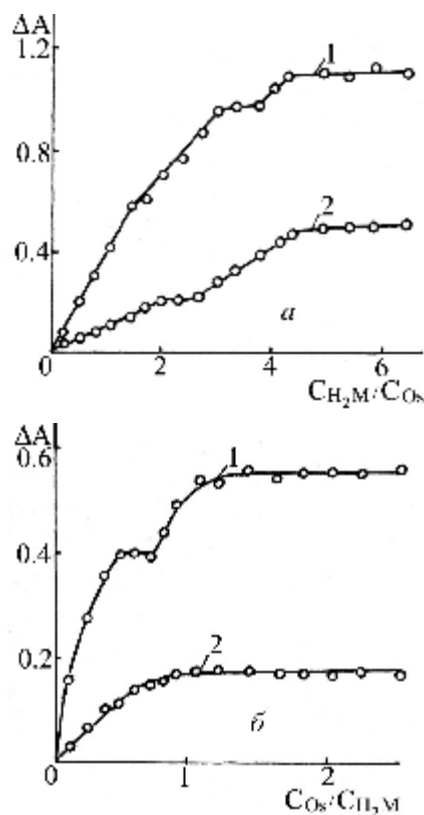


Рис. 3. Криві молярних відношень системи Os (VI)—H₂M: 1 — 350; 2 — 500 нм. а — $C_{Os(VI)} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л = const; б — $C_{H_2M} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л = const; pH 2.3.

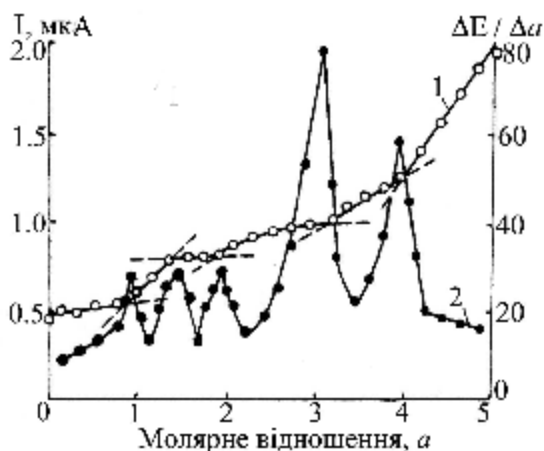


Рис. 4. Криві амперометричного (1) і диференціально-потенціометричного (2) титрування Os(VI) реагентом H_2M . $C_{Os(VI)} = 1.2 \cdot 10^{-5}$, $C_{H_2M} = 7.3 \cdot 10^{-4}$, $C_{ПВПД} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH 2.3; a — $C_{H_2M}/C_{Os(VI)}$

дозволило нам, використовуючи дані кривих насичення, розрахувати умовні константи стійкості і молярні коефіцієнти поглинання (350 нм) комплексів, в яких молярне співвідношення Os(VI) до H_2M дорівнює 1:1 і 1:4. Для комплексів із співвідношенням 1:1 $\epsilon = (8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ і $\beta = (1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$, для 1:4 $\epsilon = (21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ і $\beta = (2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$, $n=3$, $P=0.95$.

Враховуючи подібність спектрів комплексів і H_2M у лужному та кислому середовищах, а також появу на вольт-амперних кривих системи Os(VI)— H_2M , які отримані для сумішей з певними молярними співвідношеннями, анодній хвилі дифузійного струму при 0.4—0.8 В, подібної до H_2M , можна припустити, що комплекси, які утворюються в кислому середовищі, мають одну незакомплексовану SH-групу. H_2M утворює з осміл-йонами комплекси з координацією по гетероатому сульфуру піронового кільця і SH-групи з витісненням протону, що також характерно для утворення меркаптидів Pd(II), Pt(II) і Pt(IV) [6].

Дані проведеного дослідження є основою пояснення наявності одного або декількох перегибів на кривих амперометричного, потенціометричного, спектрофотометричного титрування осмію (VI), його сумішей з іншими редокс-формами осмію, МПГ та розробки відповідних методик їх визначення за допомогою димеркаптотіопіроноу H_2M .

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним, амперометричним і потенціометричним методами дослідована реакція взаємодії осмію (VI) з 3-метил-2,

6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M) в сульфатній середі (pH 2.2—3.7). Виявлено утворення малорастворимих сполучень, в яких молярне співвідношення Os(VI): H_2M складає 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 і 1:4. Ефективні молярні коефіцієнти поглинання і умовні константи устійності для сполучень з молярним співвідношенням 1:1 і 1:4 складають відповідно: $\epsilon = (8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ і $\beta = (1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$ (1:1); $\epsilon = (21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ і $\beta = (2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$ (1:4).

SUMMARY. The reactions of osmium (VI) with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone have been investigated by spectrophotometric, amperometric and potentiometric methods in sulfuric acid medium (pH 2.2—3.7). Formation of the sparingly soluble compounds with molar ratio of 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 and 1:4 was shown. The molar absorptivity and conditional formation constants were correspondingly $(8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ and $(1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$ for 1:1 complex and $(21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ and $(2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$ for 1:4 complex.

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
2. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 11. -С. 1158—1171.
3. Супрунович В.И., Федорова Н.Г., Авдиенко Т.Н., Лапенко Е.В. // Там же. -1989. -44, № 8. -С. 1452—1454.
4. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Бахвалова И.П. и др. // Там же. -1998. -53, № 11. -С. 1170—1173.
5. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. // Там же. -2004. -59, № 6. -С. 614—620.
6. Аришкевич А. М. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 1975.
7. Усатенко Ю. И., Дрюк Л. Ф. // Тез. докл. XII Всесоюз. Черняев. совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -М: Наука, 1982. -С. 224.
8. Норкус П.К., Янкаускас Ю.Ю. // Журн. аналит. химии. -1973. -28, № 1. -С. 127—129.
9. Мартынов В.И. // Там же. -1981. -36, № 11. -С. 2156—2159.
10. Ionic Internations from Dilute Solutions to Fused Salts / Ed. S.N. Petrucci. Y. Etal: Acad. Press, 1971. -P. 177—179.
11. Аришкевич А.М., Данилевская А.И., Усатенко Ю. И. // Химия гетероцикл. соединений. -Рига: Зинатне, 1965. -№ 2. -С. 232—234.
12. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. // Ускоренные методы химического анализа металлов и сплавов. -М.: Рого МДНТП. -1965. -Сб. 2. -С. 103—107.
13. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М: Мир, 1983.
14. Malinovsky E.R. // Analyt. Chem. -1977. -49, № 4. -P. 612—617.
15. Усатенко Ю.И., Климович Е.А., Панченко И.С. // Журн. неорган. химии. -1975. -20, № 2. -С. 401—405.
16. Линько И.В., Молодкин А.К., Зайцев Б.Е. и др. //

Тез. докл. XII Всесоюз. Черняев. совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -М.: Наука, 1982. -С. 137.

17. Хольцбехер З., Дивини Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. -М.: Мир, 1979.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 15.09.2004

УДК 543.068.3

С.И. Кричмар, А.А. Мишекин

ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДОКСИПРИМЕСЕЙ С БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИЕЙ

Предложен метод непроточного инъекционного анализа окислителей и восстановителей в иод-йодидной системе с биамперометрической индикацией. Для калибровки использована кулонометрическая стандартизация, осуществляемая перед серией измерений. Чувствительность определения жидких проб составляет 10^{-8} , газообразных проб — 10^{-7} моль, при объеме жидкой пробы — не более 0.1 мл, газообразной — не более 2 мл. Ресурс рабочего раствора — 25 определений, время проведения анализа — не более 3 мин.

Обычно для экспрессных определений используется проточный вариант инъекционного анализа [1, 2]. Метод заключается в следующем. Проба вводится в поток вещества носителя, полученная смесь претерпевает либо не претерпевает химические превращения и попадает в анализатор.

Задача работы — разработать серийный экспрессный метод анализа с биамперометрической индикацией и кулонометрической стандартизацией для определения примесей окислителей и восстановителей из малых объемов проб.

Проба вводится в рабочий раствор, в котором располагается электродная система, фиксирующая изменение электрохимических параметров раствора. В данном случае используется биамперометрическая индикация в иод-йодидной системе с кулонометрической стандартизацией [3]. Измерения проводятся в четырехэлектродной кулонометрической ячейке, которая представлена на рис. 1.

Ячейка состоит из индикаторной пары — дисковый стеклоуглеродный катод и составной анод из нихромовой и серебряной проволок. Генераторные электроды — стерженьки нержавеющей стали с электрохимически полированной поверхностью. Рабочий раствор (электролит многократного использования) — раствор с молярной концентрацией иодида калия 0.1 моль/л, 25—30 мл, содержащий $2 \cdot 10^{-5}$ % поверхностно-активных веществ (кокоамфоацетат натрия, алкилсульфат натрия, входящие в состав бытовых моющих средств). Генераторная система подключена к

гальваностату, позволяющему изменять ток в пределах от 25 до 1000 мкА. Биамперометрическая индикация конечной точки титрования осуществляется регистрирующим наноамперметром и

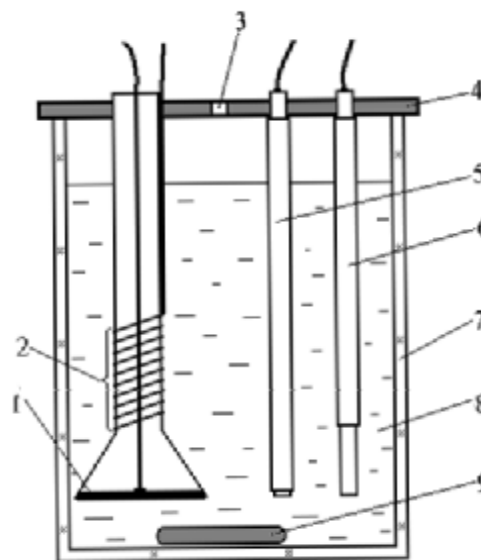


Рис. 1. Кулонометрическая ячейка с биамперометрической индикацией: 1 — индикаторный дисковый стеклоуглеродный катод (диаметр 15 мм); 2 — индикаторный анод (биспираль из нихромовой и серебряной проволок); 3 — отверстие для ввода пробы; 4 — крышка; 5 — генераторный катод — торец стерженька из нержавеющей стали (4 мм^2); 6 — генераторный анод — стерженек из нержавеющей стали (100 мм^2); 7 — стеклянный стакан; 8 — электролит; 9 — вертушка магнитной мешалки.

© С.И. Кричмар, А.А. Мишекин, 2006