

Л.В. Щербакова, Б.И. Петров, В.К. Чеботарев

Потенциметрическое определение благородных металлов дитиопирилметаном

Производные пиразолона (антипирин, дитиопирилметан и др.) являются известным классом органических реагентов [1–3]. Их серосодержащие аналоги – тиопирин и его производные – использованы для экстракционного выделения мягких катионов или их экстракционно-фотометрического определения [4–9]. С целью применения указанных соединений в титриметрии изучено взаимодействие дитиопирилметана (ДТМ) с ионами драметаллов: Au(III), Pd(II), Os(VIII), Pt(IV), перечень прямых титриметрических методов определения которых весьма ограничен [10–13].

Методика эксперимента. Потенциметрические измерения проводили на рН-метре-милливольтметре-88. В качестве индикаторных электродов применяли серебряный и платиновый при титровании растворов платины и осмия, платиновый и золотой при титровании растворов золота, платиновый при титровании растворов палладия. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Титрование проводили из полумикробюретки вместимостью 10 мл с ценой деления 0,05 мл. Перемешивание раствора осуществляли электромагнитной мешалкой. В работе использовали водные растворы PdCl₂ квалификации «ч», H[AuCl₄]*4H₂O – «кч», H[PtCl₄]*6H₂O – «кч», Na₂[OsO₄(OH)] – «кч».

Для превращения реагента в химически активную монопротонированную форму, образующую с мягкими катионами устойчивые, часто окрашенные комплексы и электродные электрохимические системы с электродами из различных метал-

лов, навеску ДТМ, квалификации «кч» растворяли в 10 М растворе серной кислоты до получения концентрации реагента 0,0350 М. Раствор реагента стандартизировали потенциметрически по стандартному раствору сурьмы (III). Титр раствора реагента не изменяется в течение двух недель. Определенную кислотность при титровании поддерживали введением растворов серной кислоты или гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что ионы благородных металлов образуют с ДТМ растворимые окрашенные соединения: оранжевого цвета с палладием, красно-вишневого с золотом, желтого с платиной, зеленого с осмием.

Изучение влияния концентраций элемента и реагента на потенциал различных электродов показало потенциалопределяющее действие реагента, который сдвигает потенциал электрода в область отрицательных значений. Для титрования можно использовать индикаторные электроды из Ag, Au и Pt в паре с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения.

Для определения платины применяли индикаторный электрод из серебра. До точки эквивалентности (т.э.) образуется электрохимическая система Pt(IV)/PtR₂, AgR, Ag, и электрод действует как электрод III рода, после т.э. возникает электрохимическая система RH⁺/AgR, Ag и электрод из серебра является электродом II рода.

Как и другие серосодержащие реагенты, ДТМ обладает восстановительными свойствами и может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов. При взаимодействии ионов осмия с ДТМ протекает окислительно-восстановительная реакция с восстановлением осмия, который образует комп-

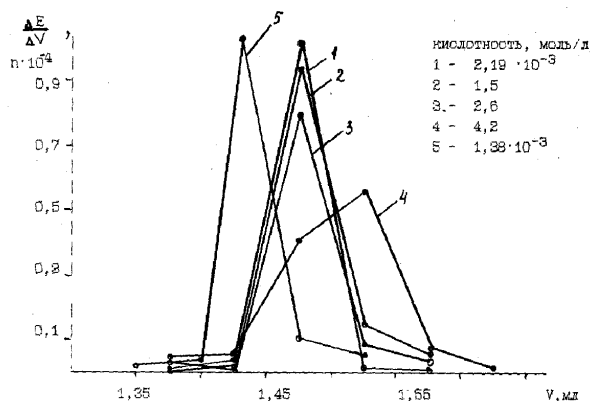


Рис. 1. Влияние кислотности среды на величину скачка потенциала при титровании 4,78 мг золота (III), 0,049 моль/л раствором ДТМ

Таблица 1

Оптимальный интервал кислотности по H₂SO₄ при потенциметрическом титровании ионов Pt(IV), Pd(II), Os(VIII) и Au(III) дитиопирилметаном

Элемент	Кислотность по H ₂ SO ₄ (моль/л)		Sr
	Минимальная	Максимальная	
Платина	3,7	18,5	0,004
Палладий	0,9	6,1	0,003
Осмий	6,4	18,5	0,006
Золото	6,3M10 ⁴	2,62	0,003

лексный катион, находясь в низших степенях окисления.

При титровании осмия использованы индикаторные электроды из платины и серебра, однако наибольший скачок потенциала наблюдается на электроде из платины. При титровании золота (III) с индикаторным электродом из платины и золота наблюдаются одинаковые по величине скачки потенциала. В связи с этим предположили, что электрод из золота работает как окислительно-

восстановительный электрод, а не как электрод I рода. Потенциал золотого электрода функционально связан с концентрацией в растворе золота (I), которое образуется в результате окислительно-восстановительной реакции между ионами золота (III) и реагента. Это предположение косвенно подтверждается оптическими и фазовыми изменениями в сосуде для титрования. При введении первых порций титранта жёлтый раствор золота (III) изменяет цвет на оранжевый с одно-

Таблица 2

Определение мольных соотношений Me:R из результатов потенциометрических титрований ионов Pt (IV), Pd(II), Os (VIII) и Au(III) дитиопириметаном

Вводимый ион	Взято определяемого иона, $\text{нМ} \cdot 10^{-2}$ ммоль	Расход на титрование реагента, $\text{нМ} \cdot 10^{-2}$ ммоль	Мольное соотношение Me : R
Pt (IV)	3,3	6,5	1 : 1,95
	2,6	5,4	1 : 2,03
	0,66	1,32	1 : 1,97
Pd (II)	0,99	2,00	1 : 2,00
	1,99	3,99	1 : 2,00
	3,99	7,95	1 : 1,99
Os (VIII)	0,018	0,055	1 : 2,99
	0,037	0,112	1 : 2,99
	0,075	0,224	1 : 2,98
Au (III)	0,024	0,0726	1 : 2,97
	0,048	0,1441	1 : 3,00
	0,0604	0,1811	1 : 2,99

Таблица 3

Результаты потенциометрического титрования анализируемых ионов дитиопириметаном ($n=3$, $\alpha = 0,95$)

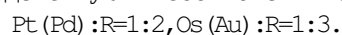
Определяемый элемент	Взято, мг	Найдено, мг	Sr
Pd	0,53	0,51±0,03	0,033
	1,06	1,05±0,02	0,011
	2,12	1,12±0,01	0,003
	4,24	4,21±0,06	0,008
	6,36	6,30±0,09	0,008
Pt	8,48	8,26±0,04	0,026
	0,64	0,64±0,01	0,005
	1,29	1,282±0,01	0,007
	2,55	2,54±0,01	0,003
	5,80	5,69±0,20	0,02
Os	6,46	6,31±0,20	0,01
	0,53	0,52±0,10	0,01
	1,89	1,87±0,02	0,005
	9,78	9,76±0,01	0,0008
	14,65	14,52±0,08	0,003
Au	13,22	14,80±0,40	0,02
	2,39	2,37±0,02	0,005
	9,32	9,31±0,01	0,0003
	13,98	13,92±0,06	0,002
	16,32	16,47±0,20	0,005

временным выделением осадка и сохранением практически постоянной величины потенциала электрода. Перед точкой эквивалентности осадок растворяется с образованием интенсивно окрашенного красно-вишневого раствора. Вблизи т.э. наблюдается значительный скачок потенциала.

Одним из основных факторов, влияющих на результаты титрования, является кислотность раствора, которая определяет форму существования реагента, устойчивость образующихся соединений и тем самым потенциал индикаторного электрода. Скачок потенциала имеет тенденцию к уменьшению в более кислых средах (рис. 1).

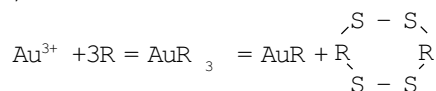
Увеличение погрешности титрования при отклонении концентрации ионов водорода от оптимального интервала (табл. 1) связано с гидролизом определяемых элементов, низкой концентрацией потенциалопределяющей формы реагента в области низких кислотностей и образованием химически малоактивной формы реагента в области высоких кислотностей.

При титровании ионов металлов реагентом наблюдается лишь один скачок потенциала индикаторного электрода. Это свидетельствует об образовании единственного соединения определяемого иона с титрантом. Существующие в т.э. мольные отношения Me:R позволяют судить о составе образующихся соединений. Исходя из данных таблицы 2 можно заключить, что элементы и ДТМ взаимодействуют в соотношениях:



Соотношение Pt (Pd) : R = 1 : 2 не вызывает сомнений. Для этих ионов характерно координационное число

4, которое и наблюдается в образующихся соединениях, так как ДТМ является нейтральным лигандом. Соотношение Os (Au) : R = 1:3 связано с тем обстоятельством, что реагент расходуется не только на образующиеся комплексы, но и на восстановление Au (III) и Os (VIII). Протекающий процесс можно выразить реакцией (1). Таким образом, фактически образуются комплексы Au (I) и Os (IV) с соотношением Me:R=1:1.



Данные таблицы 3 свидетельствуют, что ионы драгметаллов титруются с минимальной погрешностью и высокой воспроизводимостью в интервалах концентраций: Pd-1,05 5. 010 5-5 0... 5,65 5. 010 5-5 0; Pt-0,32 5. 010 5-5 0... 1,54 5. 010 5-5 0; Os-0,29 5. 010 5-5 0... 7,63 5. 010 5-5 0; Au -1,20 5. 010 5-5 0... 7,11 5. 010 5-5 0 мг/л.

Изучено влияние сопутствующих

элементов на результаты титрования (табл. 4). Для этого сначала проводили титрование постороннего иона, а затем к раствору с постоянной концентрацией определяемого элемента добавляли переменные количества постороннего элемента.

Выводы. Показана возможность применения дитиопирилметана для потенциометрического титрования ионов палладия, платины, осмия и золота. Найденные молярные соотношения Me:R в образующихся соединениях, оптимальные условия титрования, интервалы определяемых концентраций элементов.

Таблица 4

Влияние сопутствующих ионов на результаты титрования драгметаллов

Определяемый элемент	Мешающие ионы	Немешающие ионы
Pt (IV)	Au, Ag, As, Tl, Os	Cu, Pd, Hg (I, II)
Pd (II)	Os, Cu, Sb, Bi, Te, Ag	Ni, Cd, Co
Os (VIII)	Au, Pt, Cu, Mo, Pd	Ni, Co, Fe, Hg (I, II), Ag
Au (III)	Pt, Os, Te, Se, Tl	VO ₂ ²⁺ , Cu, Mo

Литература

1. Живописцев В.П., Петров Б.И. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Ученые записки ПГУ. №324. Пермь, 1974.
2. Петров Б.И. // ЖАХ. 1983. Т. 38. №11.
3. Петров Б.И., Рогожников С.И. Антипирин как аналитический реагент // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь. 1985.
4. Долгоров А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф. Тиопирин и дитиопирилметан – новые аналитические реагенты. Синтез и свойства // Применение производных пиразолона в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1977.
5. Долгоров А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф., Лукьянов А.П. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Синтез и свойства // ЖАХ. 1980. Т. 35. №5.
6. Долгоров А.В., Лысак Я.Г. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Использование комплексообразования дитиопирилметана с золотом, висмутом, молибденом // ЖАХ. 1974. Т. 29. №9.
7. Акимов В.К., Бусев А.И., Клиот Л.Я. Тиопирин и его некоторые производные как аналитичес-

- кие реагенты на осмий // ЖАХ. 1974. Т. 32. №5.
8. Акимов В.К., Зайцев Б.Е., Емельянова И.А., Клиот Л.Я. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением // ЖАХ. 1976. Т. 21. №12.
9. Долгоров А.В. Фотометрическое определение палладия с дитиопирилметаном в сплавах на железной основе // Заводская лаборатория. 1978. Т. 44. №2.
10. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Пер. с англ. М., 1969. Ч. 2.
11. Чеботарёв В.К., Петров Б.И., Щербаклова Л.В., Галкина И.В. Дитиопирилметан – новый потенциометрический титрант // Тез. докл. V конф. Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 1996.
12. Chebotarev V., Petrov B., Sherbakova L., Voronkina I. Possibilities of dithiopyrilmethane as the new potentiometric titrant // International congress on Analytical chemistry. Abstracts. Volume 1. Moscow. Russia. June 15-21 1997. D-21.
13. Chebotarev V.K., Petrov B.I., Sherbakova L.V., Ye. G. Iljina and N.I. Skirdova. Potentiometric titration of noble metal ions by dithiopyrilmethane // 7th European Conference on Electroanalysis. University of Coimbra. Coimbra, Portugal. 24-28 May. 1998.