

УДК 543.062 + 546.19'151'655

О.М. Трохименко, В.М. Зайцев, Н.Є. Писарева

**ВПЛИВ АНІОНІВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ
НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЇ СЕНДЕЛА–КОЛЬТГОФА**

Досліджено вплив аніонів мінеральних кислот (сірчаної, соляної, хлорної, азотної та ортофосфорної) при їх концентрації 0.032—3.2 моль/дм³ на перебіг реакції Сендела–Кольтгофа. Встановлено, що швидкість реакції між арсеном (III) і церієм (IV) корелює з комплексоутворюючою дією згаданих аніонів по відношенню до церію (IV).

Реакція Сендела–Кольтгофа [1] — це реакція між арсеном (III) і церієм (IV), що каталізується йодид-йонами. Вона широко використовується в аналітичній практиці для визначення йоду в формі йодиду кінетичним фотометричним методом [2]. Каталітична дія йодиду пропорційна його концентрації за постійних умов реакції. Через певний час реакцію зупиняють і фотометрично визначають залишкову концентрацію церію (IV) [3, 4].

Каталітичне визначення йодиду за реакцією Сендела–Кольтгофа характеризується задовільною вибірковістю. Крім йодид-йонів, каталітичний вплив виявляють лише Ru (IV) і Os (VIII) [5]. Інгібіторами реакції є Ag (I) і Hg (II) внаслідок зв'язування ними йодиду у міцні комплекси [6]. Оскільки згадана реакція є окисно-відновною, то заважають практично будь-які кількості окисників та відновників, здатних відновлюватися арсеном (III) та окиснюватися церієм (IV). При підготовці до аналізу зразків шляхом сухої лужної мінералізації (600 °C) [4,7] відбувається руйнування окисників та відновників. При мокрій кислотній пробопідготовці [8, 9] видалення окисників можливе, зокрема, введенням надлишкової кількості компонента реакції арсену (III).

На швидкість реакції Сендела–Кольтгофа, крім перелічених чинників, температури та природи розчинника, може впливати величина йонної сили розчину. Виходячи з рівняння Бренстеда і Б'єрума [10] для перебігу реакцій у розчинах виділяють три принципово різних випадки: швидкість реакції між йонами з однаковими зарядами підвищується при збільшенні йонної сили ($z_A \cdot z_B > 0$); швидкість реакції між позитивно і негативно зарядженими часточками зменшується при збільшенні йонної сили ($z_A \cdot z_B < 0$); на швидкість ре-

акції між йоном і незарядженою молекулою йонна сила не впливає ($z_B = 0$). Реакція Сендела–Кольтгофа відноситься до реакцій йонного типу. Тому недотримання постійної йонної сили може привести до зростання похибки визначення.

Після сухої лужної мінералізації зразків подальше визначення йоду рекомендують здійснювати в сірчаноокислому середовищі [4, 7]. За мокрої кислотної пробопідготовки зразків постає питання про вибір кислоти для мінералізації. При цьому необхідно враховувати не лише окиснювальну здатність кислот чи їх сумішей, а й брати до уваги вплив хімічної природи їх аніонів на наступне визначення. Адже відомо [11], що специфічною особливістю високозарядних йонів металів, у тому числі церію (IV), є схильність до комплексоутворення і можливість наявності в їх розчинах кількох хімічних форм, обумовлених природою і концентрацією фонових кислот і електролітів. Даний ефект є важливим не лише для координаційної, але й для аналітичної хімії цих елементів, оскільки стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

З огляду на це метою даної роботи було дослідження впливу аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу реакції Сендела–Кольтгофа в сірчаноокислому середовищі.

У роботі використовували 0.2 моль/дм³ розчин арсеніту натрію, $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ розчин сульфату церію (IV), 8 моль/дм³ розчин H₂SO₄, які готували за загальноприйнятими методиками. Розчини калієвих солей мінеральних кислот з концентрацією 0.5—5.0 моль/дм³ готували розчиненням у воді розрахованих наважок відповідних препаратів. Стандартний та робочі розчини йо-

диду одержували за методикою [4]. Робочі розчин з концентрацією $0.1 \text{ мкг } \Gamma/\text{см}^3$ готували безпосередньо перед виконанням експерименту. Усі препарати мали кваліфікацію не нижче ч.д.а. або попередньо очищалися перекристалізацією.

Оптичну густина розчинів вимірювали фотоелектроколориметром КФК-2МП, електронні спектри поглинання реєстрували спектрофотометром Specord UV Vis.

Вплив аніонів мінеральних кислот на кінетику реакції вивчали за наступною методикою. В пробірку при перемішуванні послідовно вводили певні об'єми розчинів йодиду, сірчаної кислоти, солі калію певної мінеральної кислоти, арсеніту і воду до загального об'єму 9 см^3 . До одержаного розчину вносили 1 см^3 розчину церію (IV) і негайно перемішували. Починаючи з цього моменту, відраховували секундоміром час, розчин переносили в кювету фотоелектроколориметра і вимірювали оптичну густина через певні проміжки часу. Швидкість реакції контролювали за зміною значення оптичної густини розчинів. При прискоренні реакції збільшувалися витрати церію (IV) і оптична густина розчинів, відповідно, зменшувалася.

Як відзначалося вище, після сухої лужної мінералізації подальше визначення йоду здійс-

нюють, як правило, в сірчаноокислому середовищі. Крім того, сірчана кислота в суміші з азотною використовується при мокрій кислотній мінералізації проб. З огляду на це вивчено вплив сульфату на каталітичну реакцію між арсеном (III) і церієм (IV). Видно (рис. 1, а), що введення зростаючої кількості сульфат-йонів приводить до уповільнення реакції (криві 1–3) аж до практично повного її зупинення (крива 4). Поступове зменшення швидкості перебігу реакції зі збільшенням концентрації сульфат-йонів може бути обумовлено не лише впливом доданої солі на коефіцієнти активності реагуючих часточок. Суттєвим є схильність церію (IV) до комплексоутворення і можливість наявності в його розчинах кількох хімічних форм, обумовлених природою і концентрацією фонових кислот і електролітів. Взаємодію церію (IV) з сульфат-йонами, наприклад, виявлено при дослідженні е.р.с. концентраційних ланцюгів церійсульфатних розчинів і електроміграції в сульфатних розчинах [11]. Встановлено, що за концентрації сульфату церію (IV) до 0.01 моль/дм^3 утворюється позитивно заряджений комплекс $[\text{CeSO}_4]^{2+}$, за вищої концентрації сульфату з'являються нейтральні $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$ та аніонні $([\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]^{4-})$ комплекси. Очевидно, що комплексоутворення стабілізує вищу ступінь окиснення церію (IV) та зменшує окиснювальний потенціал системи. Тому його реакція з арсеном (III) уповільнюється. Аналогічне явище спо-

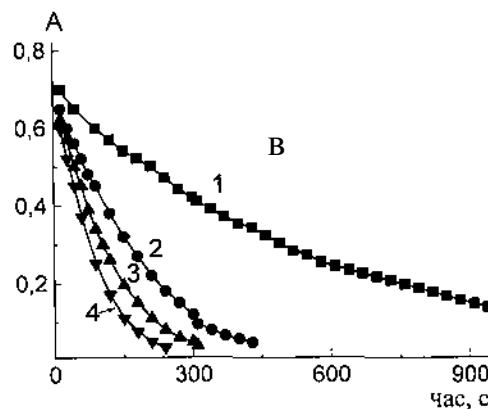
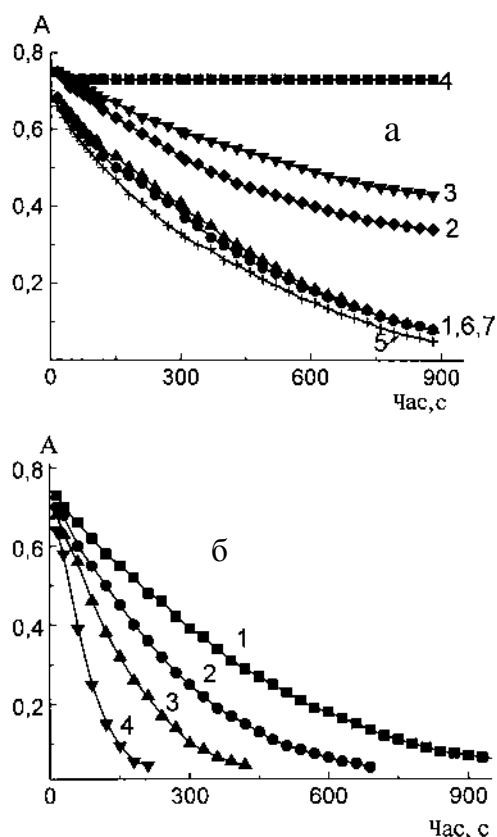


Рис. 1. Вплив аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу реакції Сендела–Кольтгофа. Концентрації калієвих солей мінеральних кислот, моль/дм³: а — сульфату: 1 — 0; 2 — 0.032; 3 — 0.32; 4 — 3.2; хлориду: 1 — 0; 5 — 0.032; 6 — 0.32; 7 — 3.2; б — нітрату: 1 — 0; 2 — 0.032; 3 — 0.32; 4 — 3.2; в — перхлорату: 1 — 0; 2 — 0.005; 3 — 0.01; 4 — 0.015. $V_{\text{розч}} = 10 \text{ см}^3$; $0.1 \text{ мкг } \Gamma$; концентрації, моль/дм³: As (III) — $2 \cdot 10^{-2}$; Ce (IV) — $2 \cdot 10^{-3}$; H_2SO_4 — 0.52; 18°C ; $l = 20 \text{ мм}$, $\lambda_{\text{эф}} = 440 \text{ нм}$, КФК-2МП.

стерігали автори роботи [12] при дослідженні каталітичної активності комплексів платинових металів у реакції окиснення органічного реагенту періодатом аж до повної відсутності каталітичної активності за наявності лише аніонних форм металів.

Ортофосфору та соляну кислоти не використовують при пробопідготовці з метою визначення йоду і не проводять реакцію Сендела–Кольтгофа в їх середовищі. Проте ортофосфат та хлорид можуть бути складовими проб, зокрема, розсолів, кухонної солі, вод або утворюватися з компонентів проб при мінералізації органічної матриці. За концентрації ортофосфату >0.032 моль/дм³ спостерігали утворення його малорозчинних сполук з церієм. Однак, як правило, вміст фосфору у зразках не перевищує цієї величини. Утворення протонвмісних фосфатних комплексів для церію не характерно [11]. Хлорид, як видно з рис. 1, а, виявляє подвійну дію на швидкість перебігу реакції в досліджуваних умовах. За його концентрації ≤ 0.032 моль/дм³ (крива 5) реакція незначно прискорюється. При подальшому підвищенні концентрації хлориду швидкість реакції практично повертається до значення, яке вона мала за його відсутності (криві 6, 7). Така незвичайна поведінка хлорид-йонів може пояснюватися утворенням різнолігандних сульфатно-хлоридних чи хлоридних комплексів. Автори роботи [11] також вказують на можливість утворення різнолігандних комплексів складу $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}]$ при дослідженні взаємодії церію (IV) з сірчаною кислотою за наявності хлориду.

Для розкладу харчових продуктів у відкритих чи закритих ємностях, у тому числі під впливом акустичних (УЗ) і електромагнітних полів (ПЧ-, УФ-, МХ-опромінення), найчастіше застосовують азотну кислоту та її суміші з сірчаною або хлорною кислотами чи пероксидом водню у різних мольних співвідношеннях [8, 9]. З рис. 1, б видно, що введення зростаючої кількості нітрат-йона при сталій кількості сульфату приводить до різкого прискорення перебігу досліджуваної реакції. З урахуванням нестійкості нітратів церію (IV) у водних розчинах прискорення реакції Сендела–Кольтгофа можна пояснити поступовим зростанням частки незакомплексованого Се (IV) зі збільшенням концентрації нітратів.

Вище відзначалося, що хлорна кислота використовується при пробопідготовці як домішка до азотної кислоти, тому нами також вивчено вплив її аніонів на перебіг досліджуваної реакції. Відмітимо, що в практиці вивчення властивостей

комплексів рідкісноземельних елементів перхлорат натрію і хлорна кислота застосовуються для створення певної йонної сили як джерела аніонів, що не утворюють комплекси. З рис. 1, в, криві 1–4, видно, що введення в систему зростаючої концентрації перхлорат-йонів суттєво прискорює перебіг досліджуваної реакції. Підвищення концентрації перхлорату, який є набагато слабшим комплексоутворювачем, ніж навіть нітрат, зміщує рівновагу в бік утворення нестабільних та окисноактивних катіонів церію (IV), що і відбивається на прискоренні реакції окиснення. Спроби встановити методом електроміграції заряд гідроксокомплексів церію (IV) показали [12], що у перхлоратних водних розчинах існують лише позитивно заряджені гідроксоіони. Аніонні гідроксокомплекси церію (IV) згаданим авторам виявити не вдалося.

У відповідності з описаними вище результатами нами встановлено, що в досліджуваних умовах чутливість визначення йоду за реакцією Сендела–Кольтгофа в сірчаноокислому (0.5 моль/дм³) та азотнокислому (0.5–1.0 моль/дм³) середовищах становить відповідно 2–3 та 0.5 нг/см³.

Електронні спектри розчинів церію (IV) (рис. 2) у присутності аніонів різних мінеральних кислот при $\lambda > 250$ нм різняться за інтенсивністю,

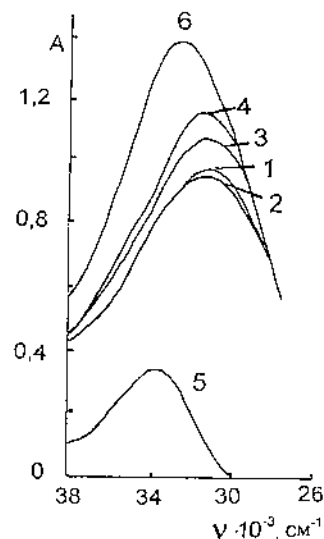
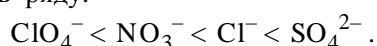


Рис. 2. Електронні спектри розчинів Се (IV) у присутності аніонів різних мінеральних кислот. Концентрації калієвих солей мінеральних кислот 0.3 моль/дм³: 1 — без додаткових аніонів; 2 — перхлорат; 3 — хлорид; 4–6 — нітрат. Розчин порівняння: 1–5 — вода, 6 — розчин 4 відносно розчину 5. С, моль/дм³: H₂SO₄ — 0.52; Се (IV) — $2 \cdot 10^{-3}$ (1–4, 6), 0 (5); 20 °С; l=2 мм, Record UV Vis.

але практично співпадають за λ_{\max} . Індивідуальність утворюваних комплексів, імовірно, проявляється при $\lambda < 250$ нм, де починають поглинати також аніони досліджуваних мінеральних кислот.

Таким чином, швидкість каталітичної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот по відношенню до церію (IV) і уповільнюється відповідно до збільшення тенденції церію (IV) до комплексоутворення в ряду:



Не дивлячись на те, що перед нами не стояло завдання визначення складу утворюваних комплексів, ми можемо припустити на підставі експериментальних даних і відомостей з літератури, що при додаванні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері церію (IV), а, отже, зміна редокс-потенціалу системи. Це приводить до уповільнення чи прискорення реакції Сендела–Кольтгофа, а, отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону при визначенні йодиду.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние анионов минеральных кислот (серной, соляной, хлорной, азотной и ортофосфорной) при их концентрации 0.032—3.2 моль/дм³ на протекание реакции Сендела–Кольтгофа. Выявлено, что скорость реакции между мышьяком (III) и церием (IV) коррелирует с комплексообразующим действием упомянутых анионов по отношению к церию (IV).

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.03.2005

УДК 542.61

И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов C₁₂—C₁₈, разнорадикальных третичных алкиламинов с их способностью экстрагировать [RhCl₆]³⁻, [RuCl₆]³⁻. Предложена экстракционная система изопропанол—сульфат аммония—вода для избирательного извлечения и экстракционно-фотометрического определения рутения. Предел обнаружения составляет 0.07 мкг/см³, относительное стандартное отклонение — 0.03, продолжительность определения — 20 мин.

Величина заряда ацидокомплекса, природа и строение радикала органического катиона, стерич-

SUMMARY. The influence of anions of mineral acids (sulphate, chloride, perchlorate, nitrate, orthophosphate) by its concentration 0.032—3.2 mol/dm³ on rate of reaction Cendall–Kolthoff were studied. It was found that reaction rate of arsenic (III) and cerium (IV) correlated with complexation of cerium (IV) with mentioned anions.

1. Sandell E.V., Kolthoff J.M. // J. Amer. Soc. -1934. -56. -P. 1436—1438.
2. Уильямс У. Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982. -С. 383—399.
3. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. -М.: Мир, 1991. -С. 70.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984. -С. 154—158.
5. Муштакова С.П., Кожина Л.Ф., Иванова Л.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1998. -53, № 2. -С. 214—217.
6. Rodriguez P.A., Pardue H.L. // Analyt. Chem. -1969. -41, № 11. -С. 1376—1380.
7. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 2. -С. 192—194.
8. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. // Там же. -1999. -54, № 1. -С. 6—16.
9. Инверсионная вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. АОЗТ "ГАЛИЧ". Свидетство № 24266056.
10. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. -М.: Мир, 1983.
11. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под. ред. К.Б. Яцимирского. -К.: Наук. думка, 1966.
12. Алексенко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 2. -С. 209—215.

ческие факторы, сольватация оказывают значительное влияние на извлечение и разделение про-

© И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь, 2006