

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանրեւ 63, №3, 2010 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.683 + 543.25 + 688.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТАЛЛИЯ(III) И ТАЛЛИЯ(I)
С ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДАМИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ

Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
Факс: (37410) 570663; E-mail: gold@ysu.am

Поступило 22 IX 2009

Методами потенциометрического и амперометрического титрования изучено взаимодействие Tl^{3+} с фенилтиомочевинной (ФТМ) в сернокислой среде (1,0-5,0 М). Оба метода подтверждают мольное соотношение взаимодействующих компонентов $Tl^{3+} : ФТМ = 1 : 2$. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в пределах $4,0 \cdot 10^{-5} - 1,67 \cdot 10^{-3}$ М ($E = +0,3$ В) и $2,0 \cdot 10^{-5} - 6,6 \cdot 10^{-3}$ М ($E = +1,6$ В). Таллий(I) реагирует с ФТМ в мольном соотношении 1 : 1. Линейная зависимость между содержанием таллия и диффузионным током соблюдается в интервале $8,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-3}$ М. Погрешность определения не превышает 1,2% отн.

Рис. 4, библиограф. ссылок 7.

Таллий находится в третьей группе периодической системы, проявляет естественную для этой группы степень окисления +3. С другой стороны, он похож по свойствам на серебро, проявляя степень окисления +1. Существуют также соединения комплексного характера, в которых одновременно присутствуют ионы Tl^+ и Tl^{3+} , например $Tl[TlCl_2Br_2]$. Таллий иногда называют “парадоксальным” металлом, и методы его определения основаны на различии свойств Tl^+ и Tl^{3+} .

Так, например, для определения Tl^+ предложен йодид, с которым образуется трудно-растворимый осадок [1]. Tl^+ осаждается также тетрафенилборатом, тиацетамидом, рубеано-

водородной кислотой [2]. Более надежными являются окислительно-восстановительные реакции, которые осуществляются в двух вариантах: титрование Tl^{3+} восстановителями (аскорбиновая кислота, йодид, гидразин, соли Cr^{2+}) или окисление Tl^+ (перманганат, хлорамин) [3]. Перечисленные методы, в основном, косвенные и трудоемкие.

Галогенидные комплексы Tl^{3+} реагируют с органическими основными красителями (тетра-, три-, диметилтионины, толуидиновый голубой, сафранин Т) с образованием так называемых «твердофазных» соединений. На этом взаимодействии основано амперометрическое определение Tl^{3+} [4, 5]. Образование «ионных ассоциатов» галогенидных комплексов Tl^{3+} с рядом красителей положено в основу его экстракционно-фотометрического определения. Из работ последних лет можно отметить экстракционно-фотометрическое определение Tl^{3+} азокрасителями ряда бензимидазола [6]. Основной краситель – нейтральный красный, применен для экстракционно-флуориметрического титрования Tl^{3+} в оксидных марганцевых рудах [7].

В аналитической химии таллия(III), являющегося «тиофильным» элементом, особое место занимают серосодержащие реагенты: димеркаптопирион, унитиол, тиооксин, тиокарбамид [2]. Учитывая восстановительные свойства производного тиомочевины – фенилтиомочевины, можно предположить возможность ее взаимодействия с Tl^{3+} .

Данная работа посвящена изучению взаимодействия Tl^{3+} и Tl^+ с ФТМ методами потенциометрии, амперометрии и разработке методов определения таллия.

Экспериментальная часть

Раствор Tl^{3+} готовили из карбоната $Tl(I)$. Окисление Tl^+ до Tl^{3+} проводили пропусканием через раствор газообразного хлора с последующим удалением его избытка кипячением. Титр раствора устанавливали амперометрическим титрованием бромидного ацидокомплекса $Tl(III)$ рабочим раствором тетраметилтионина. Раствор Tl^+ готовили растворением точной навески карбоната $Tl(I)$ в серной кислоте. Рабочий раствор ФТМ готовили растворением в этиловом спирте точно рассчитанного количества перекристаллизованного препарата. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре-милливольтметре “рН-121” с использованием платинового индикаторного электрода площадью 1 см^2 и хлорсеребряного электрода сравнения. Амперометрическое титрование осуществляли на собранной схеме с платиновым микро-электродом ($l = 4\text{ мм}$) и меркурийодидным электродом сравнения ($E = +0,02\text{ В}$).

Потенциометрическое титрование Tl^{3+} фенилтиомочевинной осуществляли при различных концентрациях серной кислоты (1,0-5,0 М). Солянокислые растворы не исследовались ввиду возможного осаждения хлорида таллия(I).

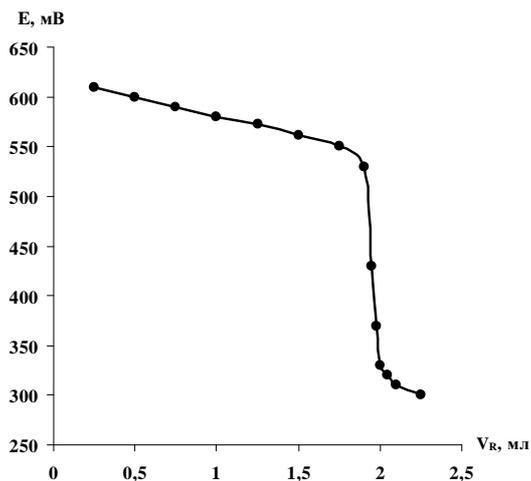


Рис. 1. Потенциометрическое титрование 1,0 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М Tl^{3+} ; $[ФТМ] = 1 \cdot 10^{-1}$ М; $[H_2SO_4] = 1,0$ М.

На рис. 1 в конечной точке титрования на платиновом электроде отмечается скачок потенциала, фиксируемый при мольных соотношениях $Tl^{3+} : ФТМ = 1 : 2$. Вышеуказанное соотношение сохраняется при применении 1,0-4,5 М H_2SO_4 . В дальнейшем определения проводили при средних значениях кислотности – 3,0 М H_2SO_4 .

Амперометрическое титрование необходимо проводить при постоянном значении потенциала индикаторного электрода. На рис. 2 представлены катод но-анодные характеристики компонентов химической реакции.

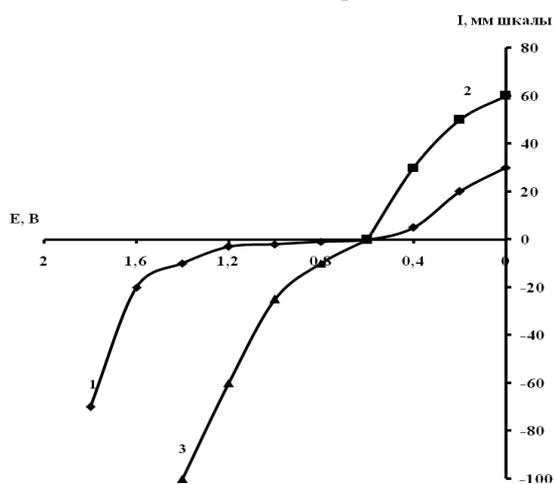


Рис. 2. Вольт-амперные кривые: 1) фон – 3,0 М H_2SO_4 ; 2) 1,0 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М Tl^{3+} ; 3) 1,0 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М ФТМ.

Как следует из рис. 2, титрование Tl^{3+} с помощью ФТМ возможно как по току его восстановления ($E = +0,3$ В) (рис. 3), так и по току окисления ФТМ ($E = +1,2$ В).

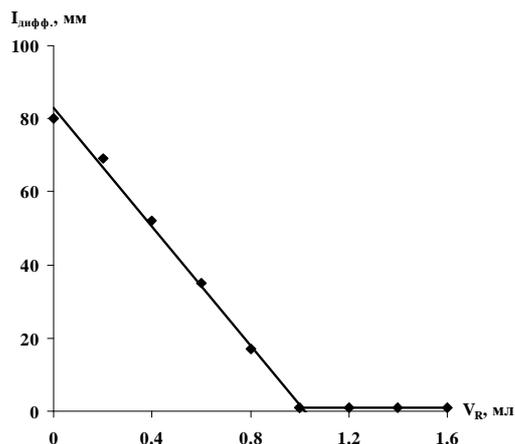


Рис. 3. Амперометрическое титрование $0,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-1} \text{ M Tl}^{3+}$ $1 \cdot 10^{-1} \text{ M ФТМ}$ при $E = +0,3 \text{ В}$.

Линейная зависимость между концентрацией Tl^{3+} и диффузионным током соблюдается в пределах $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($0,0082 \text{ мг/мл}$) – $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($0,348 \text{ мг/мл}$). При титровании по анодному току реагента вид кривой титрования меняется (рис. 4).

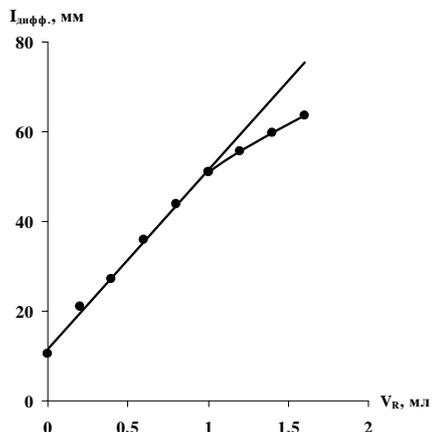
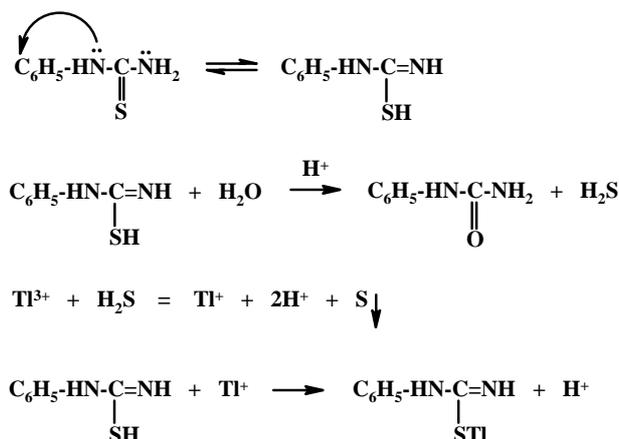


Рис. 4. Кривая амперометрического титрования $0,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-1} \text{ M Tl}^{3+}$, $[\text{ФТМ}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; $E = +1,6 \text{ В}$.

Кривая титрования такого вида наблюдается в случае, когда электроактивность обусловлена продуктом химической реакции, в данном случае, окислением образовавшегося таллия(I) и избыточным количеством ФТМ.

Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале содержаний таллия $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($0,004 \text{ мг/мл}$) – $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($1,349 \text{ мг/мл}$). Во всех случаях соотношение реагирующих компонентов $\text{Tl}^{3+} : \text{ФТМ} = 1 : 2$, что совпадает с данными потенциометрического титрования. Данное соотношение можно объяснить, учитывая окислительно-восстановительный характер взаимодействия и образование Tl^+ . По-видимому, из двух затраченных молекул ФТМ одна расходуется на восстановление Tl^{3+} до Tl^+ , а другая – на взаимодействие с

Tl⁺. Следовательно, реакцию взаимодействия Tl³⁺ с ФТМ можно представить следующими уравнениями:



Tl⁺ в серноокислом растворе окисляется при E = +1,4-1,6 В, что было положено в основу его амперометрического титрования с помощью ФТМ в анодной области. В этом случае перегиб на кривой титрования отмечается при мольном соотношении Tl⁺ : ФТМ = 1:1, что вполне согласуется с вышеприведенной схемой. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале содержаний таллия 8,0 · 10⁻⁵ М (0,016 мг/мл) – 2,0 · 10⁻³ М (0,408 мг/мл). Погрешность определения находится в допустимых пределах (≤1,2% отн.) Таким образом, ФТМ можно применять как для определения Tl³⁺ (потенциометрическое и амперометрическое титрование), так и для определения Tl⁺ (амперометрическое титрование при E = +1,4 В).

ՖԵՆԻԼՔԻՆՈՒՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ԹԱԼԻՈՒՄ(III)-Ի ԵՎ ԹԱԼԻՈՒՄ(I)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊՈՏԵՆՑԻՄԵՏՐԻԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՎ ԱՄՊԵՐՄԵՏՐԻԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ

Հ. Հ. ՂԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Պոտենցիաչափական և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է ծծմբաթթվական միջավայրում (1,0-5,0 Մ) ֆենիլքինոմիզանյութի (ՖՔՄ) հետ Tl³⁺-ի փոխազդեցությունը: Երկու եղանակներն էլ հաստատում են փոխազդող բաղադրիչների 1:2 մոլային հարաբերակցությունը: Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու տիրույթներն են՝ 4,0·10⁻⁵–1,67·10⁻³ М (E = +0,3 V) և 2,0·10⁻⁵ – 6,6·10⁻³ М (E = +1,6 V): Թալիում(I)-ը ՖՔՄ-ի հետ փոխազդում է 1:1 մոլային հարաբերակցությամբ: Դիֆուզիոն հոսանքի և թալիումի պարունակության միջև գծային կախումը դիտվում է 8,0·10⁻⁵–2,0·10⁻³ Մ կոնցենտրացիոն տիրույթում: Որոշման սխալը չի գերազանցում 1,2% հար.:

**STUDY OF THE INTERACTION OF THALLIUM(III)
AND THALLIUM(I) WITH PHENYLTHIOUREA AND THEIR DETERMINATION BY
POTENTIOMETRIC AND AMPEROMETRIC
TITRATION METHODS**

H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University
1 A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The interaction between Tl^{3+} and phenylthiourea (PTU) in sulfuric acid medium (1,0-5,0 M) has been studied by potentiometric and amperometric titration methods. Both methods confirmed $Tl^{3+} : PTU = 1 : 2$ molar ratio between the acting components. This ratio may be explained by the redox nature of the interaction. The first of spent PTU molecules reduces Tl^{3+} to Tl^{+} and the second interacts with Tl^{+} formed in the first stage. The conformity to the amperometry main law at $E = +0,3 V$ and $E = +1,6 V$ was observed within $4,0 \cdot 10^{-5} - 1,67 \cdot 10^{-3} M$ (0,0168 – 1,0158 mg/ml) and $2,0 \cdot 10^{-5} - 6,6 \cdot 10^{-3} M$ (0,0168 – 0,042 mg/ml) concentration ranges correspondingly. The study of electrochemical behavior of Tl^{+} in sulfuric acid medium showed the possibility of its oxidation at $E = +1,4-1,6 V$ which was taken as a base of its amperometric titration in anodic range. Tl^{+} interacts with PTU in molar 1 : 1 ratio. The linear dependence between the diffusion current and thallium content was observed within $8,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-3} M$ concentration range. The determination inaccuracy does not exceed 1,2% relative. A scheme for interaction of Tl^{3+} and Tl^{+} with PTU has been suggested.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сонгина О.А., Войлошникова А.П., Козловский М.Т. // Известия АН Каз.ССР, серия «Химия», 1949, №3, с. 81.
- [2] Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 265.
- [3] Берка А., Вулгерин Я., Зыка Я. Новые редокс методы в аналитической химии. М., Химия, 1968, с. 176.
- [4] Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н. // Ученые записки ЕГУ, 1981, №2, с. 90.
- [5] Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Каграманян Э.С. // Химия и химическая технология, вып. 5, Ереван, ЕГУ, 1989, с. 111.
- [6] Хачатрян А.Г., Арцруни В.Ж., Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А. // ЖАХ, 2001, т. 56, №4, с. 417.
- [7] Микаелян Д.А., Арцруни В.Ж., Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. // ЖАХ, 1996, т. 51, № 9, с. 931.