

# ИНДИВИДУАЛЬНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ Cu (II), Zn (II) И Cr (III) В ВОДНО- НЕВОДНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

**Нарбек Сапаевич Палванов**

Доцент кафедры “Медицинской и биологической химии” Ургенчского филиала  
Ташкентской медицинской академии, кандидат химических наук

**Рахматжон Жаббарбергенович Машарипов**

Ассистент кафедры Медицинской и биологической химии

## АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты потенциометрического определения водных, водно-неводных и смешанных растворителей катионов меди (II), цинка (II) и хрома (III): (пропанол-2, ацетон, метилэтилкетон, толуол, тетрахлорметан, диметилформаид) и их смеси с водой в соотношении 1:1 и 1:19 по объему, приведены соотношения кислотно-основного титрования. Количественные результаты титрования на основе килоты указанных катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  основаны на константах кислотности этих катионов, оцененных в среде растворителя, указанной выше. Было изучено влияние физических и химических свойств растворителей на кислотно-основное титрование. Из-за увеличения доли неводного растворителя в растворе снижается диэлектрическая проницаемость раствора, и это приводит к увеличению возможности количественного определения кислотно-основного титрования.

**Ключевые слова:** потенциометрия, катионы металлов, медь, цинк, хром, диэлектрическая проницаемость, константа кислотности.

## ABSTRACT

This work presents the results of the potentiometric determination of aqueous, non-aqueous and mixed solvents of copper (II), zinc (II) and chromium (III) cations: (propanol-2, acetone, methyl ethyl ketone, toluene, carbon tetrachloride, dimethylformamide) and their mixtures with water in a ratio of 1:1 and 1:19 by volume, the ratios of acid-base titrations are given. The quantitative results of the titration on a per kilote basis for the indicated cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  are based on the acidity constants of these cations assessed in the solvent environment specified above. The influence of the physical and chemical properties of solvents on acid-base



titrations was studied. Due to the increase in the proportion of non-aqueous solvent in the solution, the dielectric constant of the solution decreases, and this leads to an increase in the ability to quantify acid-base titrations.

**Keywords:** potentiometry, metal cations, copper, zinc, chromium, dielectric constant, acidity constant.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что катионы тяжелых металлов в растворах имеют свои кислотные свойства. Поэтому их также называют апротонными кислотами или кислотами Льюиса. Кислотные свойства ионов металлов зависят от их положения в периодической таблице Менделеева, от ионного заряда и от количества анионов, связанных с катионом. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  являются апротонными кислотами, которые не удерживают протоны, и обладают увлажняющими кислотными свойствами различной силы в растворах в зависимости от ионного заряда. Согласно литературным данным, работ по их титриметрическому кислотно-основному определению мало. С учетом их кислотных свойств в смешанном водно-неводном растворе можно титровать ионы как кислоты. В силу этого, нами проведен их титриметрический анализ в среде смешанных с водой неводных растворителей. Представлял интерес определение содержания апротонных кислот, играющих важное значение в жизнедеятельности живых организмов. Для разработки методов анализа этих апротонных кислот брали модельные растворы исследуемых веществ и титровали их на основе кислотно-основных реакций. Как было показано выше, апротонные кислоты проявляют кислотные свойства различной силы. Из вышеперечисленных апротонных кислот медь и цинк являются двухосновными кислотами, а хром - трехосновной кислотой. Учитывая кислотность различных растворов апротонных кислот можно рекомендовать методы их кислотно-основного потенциометрического титрования. В водном растворе они, в основном, титруются по второй константе кислотности. Добавление к воде неводных смешивающихся с водой растворителей улучшает условия титрования апротонных кислот. При этом можно добиться того, что они могут титроваться по всем константам кислотности.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов выбраны хлоридов и сульфатов апротонных кислот меди (II), цинка (II) и хрома (III). Так, в качестве растворителей использовали этанол, пропанол-2, ацетон,

метилэтилкетон, толуол, тетрахлорметан, диметилформаид их смеси с водой.

Во время титрования в качестве титрантов применяли растворы этилата калия и пропилатов калия в этаноле и пропанол-1, а также растворы ацетата калия в подходящих средах растворителей. В качестве метода исследования мы использовали потенциометрическое титрование из методов электрохимического анализа. Для оценки значений  $pK_a$  использован метод Гендерсона, основанный на потенциометрическом титровании со стеклянным водородселективным и хлорсеребряным электродами. Сущность метода заключается в том, что при одинаковых условиях титруются две кислоты раствором сильной щелочи: одна из них служит стандартом, а вторая - исследуемой кислотой. Для кислоты - стандарта должна быть известна константа кислотности в данном растворителе. По результатам потенциометрического титрования строят кривые титрования и по этим кривым определяют значения потенциалов полутитрования и рассчитывают значения показателей констант кислотности по формуле:

$$pK_x = pK_o \pm \frac{E_{1/2}^x - E_{1/2}^o}{\theta}$$

Где:  $pK_x$  – показатель константы кислотности исследуемой кислоты;  $pK_o$  – показатель константы кислотности кислоты стандарта;  $E_{1/2}^x$  – потенциал полутитрования исследуемой кислоты, мВ;  $E_{1/2}^o$  – потенциал полутитрования кислоты стандарта, мВ;  $\theta=58$  (при  $20^\circ\text{C}$ ) мВ или  $\theta=59$  (при  $25^\circ\text{C}$ ) мВ. В качестве кислоты стандарта использовали бензойную кислоту.

В качестве индикаторного электрода использовали водород-селективный электрод, который настраивали по методике, приложенной к рН-метру, по двум буферным растворам (в водном растворе). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, наполненный насыщенным водным раствором дважды перекристаллизованного хлорида калия.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл.1 в приведены результаты определения хрома (III) в виде  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  не только в среде спиртов, но и кетонов, ДМФА, толуола и четыреххлористого углерода. Как видно из данных табл.1 уменьшением количества кислот в исследуемом растворе относительное стандартное отклонение несколько растет. Для хрома (III) величина относительного стандартного отклонения определения также зависит как от количества вещества, так и от состава

растворителя и диэлектрической проницаемости среды. Так, при титровании малых количеств хрома (III) оно выше.

**Результаты потенциометрического определения хрома (III) в растворителях с разной диэлектрической проницаемостью**

( $n=5$ ,  $\bar{x} \pm \Delta x$ ,  $P=0,95$ )

Таблица 1.

Апротонная кислота	Растворитель	$\epsilon$	Введено, мг	Найдено, мг	S	$S_r$
CrCl <sub>3</sub>	Вода	78,3	8,64	8,66±0,05	0,04	0,005
	Этанол-вода (1:1)	51,3	6,94	6,71±0,02	0,02	0,003
	Этанол	24,3	6,48	6,61±0,04	0,03	0,005
	Пропанол-2	18,3	10,26	10,07±0,05	0,04	0,004
	Ацетон-вода (1:1)	49,6	5,41	5,40±0,05	0,04	0,007
	Ацетон	20,9	6,48	6,76±0,10	0,08	0,012
	МЭК-вода (1:1)	48,3	5,67	5,74±0,07	0,06	0,010
	МЭК	18,4	8,64	8,62±0,07	0,06	0,007
	ДМФА-вода (1:1)	57,5	5,67	5,72±0,11	0,09	0,015
	ДМФА	36,7	6,21	6,50±0,10	0,08	0,012
	Ацетон-толуол (1:1)	11,7	5,67	5,56±0,11	0,09	0,017
Ацетон-CCl <sub>4</sub> (1:1)	11,6	5,67	5,68±0,12	0,10	0,018	
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Вода	78,3	11,92	12,04±0,09	0,07	0,006
	Этанол-вода (1:1)	51,3	5,67	5,77±0,12	0,10	0,018
	Этанол	24,3	9,22	9,18±0,11	0,09	0,010
	Пропанол-2	18,3	6,94	6,96±0,12	0,10	0,015
	Ацетон-вода (1:1)	49,6	6,59	6,58±0,14	0,11	0,017
	Ацетон	20,9	4,77	4,64±0,07	0,06	0,014
	МЭК-вода (1:1)	48,3	4,96	4,80±0,12	0,10	0,022
	МЭК	18,4	6,59	6,68±0,11	0,09	0,014
	ДМФА-вода (1:1)	57,5	6,47	6,58±0,16	0,13	0,019
	ДМФА	36,7	5,46	5,58±0,11	0,09	0,016
	Ацетон-толуол (1:1)	11,7	4,46	4,34±0,20	0,16	0,037
Ацетон-CCl <sub>4</sub> (1:1)	11,6	4,96	4,80±0,12	0,10	0,022	

Как показывают данные табл.1, относительное стандартное отклонение определения падает при увеличении доли неводного растворителя и уменьшении величины диэлектрической проницаемости среды. Исключение составляют смеси ацетона с толуолом и тетрахлоридом углерода. В этих растворителях хотя и величина диэлектрической проницаемости ниже, относительное стандартное отклонение выше. Отсюда следует, что на точность определения оказывает влияние не только природа сопряженного основания (анион) определяемой кислоты и физические свойства растворителя, но и его химическая природа.

Точность определения ионов хрома (III) также зависит от сопряженного основания. Поскольку хлорид-ионы

являются менее сильным основанием, чем сульфаты, точность определения хлоридов хрома выше точности определения сульфатов. Такая же закономерность сохраняется и при титровании ионов цинка в среде смешанных растворителей.

В табл.2 приведены результаты определения хлорида и сульфата цинка в среде различных растворителей.

**Результаты потенциометрического определения различных  $Zn^{2+}$  в растворителях с разной диэлектрической проницаемостью**

( $n=5$ ,  $\bar{x} \pm \Delta x$ ,  $P=0,95$ )

Таблица 2.

Апротонная кислота	Растворитель	$\epsilon$	Введено, мг	Найдено, мг	S	$S_r$
$ZnCl_2$	Вода	78,3	15,26	15,24 $\pm$ 0,10	0,08	0,005
	Этанол-вода (1:1)	51,3	12,58	12,60 $\pm$ 0,16	0,13	0,010
	Этанол	24,3	16,78	16,88 $\pm$ 0,07	0,06	0,004
	Пропанол-2	18,3	15,26	15,52 $\pm$ 0,12	0,10	0,007
	Ацетон-вода (1:1)	49,6	10,18	10,47 $\pm$ 0,11	0,09	0,008
	Ацетон	20,9	13,24	13,09 $\pm$ 0,04	0,03	0,002
	МЭК-вода (1:1)	48,3	13,24	13,66 $\pm$ 0,07	0,06	0,005
	МЭК	18,4	15,26	15,02 $\pm$ 0,12	0,10	0,007
	ДМФА-вода (1:1)	57,5	12,22	11,85 $\pm$ 0,12	0,10	0,009
	ДМФА	36,7	13,24	13,53 $\pm$ 0,12	0,10	0,007
	Ацетон-CCl <sub>4</sub> (1:1)	11,6	10,18	10,17 $\pm$ 0,16	0,13	0,013
	Ацетон-толуол (1:1)	11,7	13,24	13,52 $\pm$ 0,16	0,13	0,009
$ZnSO_4$	Вода	78,3	15,20	15,18 $\pm$ 0,07	0,06	0,004
	Этанол-вода (1:1)	51,3	16,72	16,97 $\pm$ 0,27	0,22	0,013
	Этанол	24,3	16,72	16,91 $\pm$ 0,17	0,14	0,008
	Пропанол-2	18,3	10,14	10,86 $\pm$ 0,22	0,18	0,017
	Ацетон-вода (1:1)	49,6	13,56	13,70 $\pm$ 0,30	0,24	0,018
	Ацетон	20,9	12,16	12,60 $\pm$ 0,16	0,13	0,010
	МЭК-вода (1:1)	48,3	14,19	14,70 $\pm$ 0,31	0,25	0,017
	МЭК	18,4	15,20	15,30 $\pm$ 0,39	0,31	0,020
	ДМФА-вода (1:1)	57,5	15,20	14,99 $\pm$ 0,12	0,10	0,007
	ДМФА	36,7	18,31	18,45 $\pm$ 0,57	0,46	0,025
	Ацетон-CCl <sub>4</sub> (1:1)	11,6	10,14	10,47 $\pm$ 0,16	0,13	0,012
	Ацетон-толуол (1:1)	11,7	12,16	11,95 $\pm$ 0,16	0,13	0,011

В целях более глубокого изучения роли аниона на точность определения апротонных кислот проводили титрование также меди (II) не только хлоридов и сульфатов, но и ацетатов, являющимся

более сильными основаниями, чем сульфаты и особенно хлориды.

**Результаты потенциометрического определения хлоридов, сульфатов и ацетатов меди (II) в растворителях разной природы**  
( $n=4$ ,  $\bar{x} \pm \Delta x$ ,  $P=0,95$ )

Таблица 3.

Растворитель	$\varepsilon$	Апротонная кислота	Введено, мг	Найдено, мг	S	$S_r$
Вода	78,3	$\text{CuSO}_4$	2,46	2,47±0,03	0,02	0,010
		$\text{CuCl}_2$	2,54	2,51±0,03	0,02	0,007
		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3,18	3,20±0,08	0,05	0,016
Этанол-вода (19:1)	27,0	$\text{CuSO}_4$	2,72	2,73±0,03	0,02	0,007
		$\text{CuCl}_2$	2,60	2,55±0,02	0,01	0,005
		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3,10	3,10±0,05	0,03	0,010
Пропанол-2-вода (19:1)	21,3	$\text{CuSO}_4$	3,62	3,57±0,03	0,02	0,007
		$\text{CuCl}_2$	2,65	2,60±0,02	0,01	0,005
		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3,41	3,55±0,13	0,08	0,023
Пропанол-1-вода (19:1)	23,0	$\text{CuSO}_4$	3,22	3,10±0,03	0,02	0,008
		$\text{CuCl}_2$	2,65	2,70±0,03	0,02	0,007
		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3,41	3,41±0,06	0,04	0,011
ДМФА-вода (19:1)	38,8	$\text{CuSO}_4$	3,22	3,24±0,03	0,02	0,008
		$\text{CuCl}_2$	3,20	3,25±0,03	0,02	0,008
		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3,10	3,15±0,06	0,04	0,012
ДМФА-вода (1:1)	57,5	$\text{CuCl}_2$	2,65	2,68±0,05	0,03	0,012
		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3,10	3,06±0,06	0,04	0,014

Результаты титрования хлоридов, сульфатов и ацетатов меди (II) в различных растворителях приведены в табл.3. Для анализа взяты как безводные хлориды, так и кристаллогидраты ацетатов.

Как видно из данных табл. 3 точность определения апротонных кислот меди зависит от силы сопряженного основания. При близких количествах хлоридов, сульфатов и ацетатов относительное стандартное отклонение растет при увеличении основности аниона.

Исключение составляют смеси ацетона с толуолом и тетрахлоридом углерода. В этих растворителях хотя и величина диэлектрической проницаемости ниже, относительное стандартное отклонение выше. Отсюда следует, что на

точность определения оказывает влияние не только природа сопряженного основания (анион) определяемой кислоты и физические свойства растворителя, но и его химическая природа.

На основе разработанных методик анализа проводили определение содержания ионов вредных тяжелых металлов в различных пищевых продуктах (мясо, печень, селезенка, молоко, брынза и др.) и других объектах окружающей среды.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено возможность потенциметрического кислотно-основного определения из перечисленных выше металлов в воде, водно-неводных и смешанных растворах.

2. Полученные данные потенциметрического кислотно-основного титрования водных водно-неводных и смешанных растворов апротонных кислот можно заключить, что исследованные кислоты хорошо титруются растворами гидроксида, этилата, пропилата, изопрпилата и ацетата калия при правильно подобранном растворителе. Уменьшение величины диэлектрической проницаемости и константы автопротолиза растворителя улучшает условия потенциметрического титрования, что выражается в увеличении скачка потенциала на кривых титрования.

3. Установлено, что условия кислотно-основного потенциметрического титрования улучшаются при увеличении доли неводного растворителя, когда уменьшается диэлектрическая проницаемость среды.

4. Разработанные методы кислотно-щелочного титриметрического анализа были применены для анализа катионов металлов в различных природных объектах, таких как мясо, молочные продукты, вода, почва и растения.

## REFERENCES

1. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М. химия.1980.256 с.
2. Крешков А.П., Алдарова Н.Ш., Смолова Н.Т., Туровцева Г.В. // Журнал аналит. химии. 1970. Т.25, №7. С 1392-1397.
3. Худякова Т.А., Арбатский А.П. Кислотно-основые свойства электролитов и критерии их анализа. М: Химия, 1988. 62с.
4. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах // Ж. аналит. Химии. 2006. Т.61, №3, С.329-330.



5. Orabi A.S., Azab H. A. Potentiometric determination of the apparent dissociation constant of 3-(cyclohexylamino)-1-propanesulfonic acid and 3-(cyclohexylamino)-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid in various hydroorganic media//J/Chem Eng.Data. 1997.V.42.№6. P.1219-1223.
6. Палвонов Н.С. Электрометрические методы определения некоторых карбоновых и апротонных кислот в водных и смешанных растворах. Дис....канд. хим. наук. -Т., 2012. С.62-67.
7. Файзуллаев О., Файзуллаев О.О. Титриметрическое определение свинца // Актуальные проблемы аналитической химии : Тез. докл. Всероссийск. конф. – М.: 2002. С. 32-33.

