

УДК 543.24 : 546.733

БЫСТРЫЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА(III, IV) ИНДИГОКАРМИНОМ

О.В. Гайдук, Р.П. Панталер

НТК "Институт монокристаллов" Национальной академии наук Украины,
Украина, 61001, Харьков, просп. Ленина, 60
gayduk@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 16 марта 2010 г.

Исследованы условия окислительно-восстановительного взаимодействия кобальта(III, IV) с индигокармином в кислой среде. Разработана простая титриметрическая методика, позволяющая быстро и надежно определить 3–15 мас. % Co(III, IV) в кобальтатах редкоземельных элементов, легированных щелочноземельными элементами.

Ключевые слова: окислительно-восстановительное титрование, кобальт(III, IV), индигокармин.

Гайдук Ольга Васильевна – научный сотрудник НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины.

Область научных интересов: спектрофотометрические и кинетические методы аналитического контроля функциональных материалов и объектов окружающей среды.

Автор 84 печатных работ.

Панталер Револьд Петрович – старший научный сотрудник НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, кандидат химических наук.

Область научных интересов: поиск оптимальных методов анализа сцинтилляционных, оптических и конструкционных монокристаллов, сырья для их изготовления и природных объектов.

Автор 246 печатных работ.

Кобальтиты общей формулы L_nCoO_3 (где L_n – лантаноид) имеющие структуру перовскита, привлекают большое внимание исследователей своими необычными свойствами. Легирование этих соединений ионами щелочноземельных элементов приводит к появлению разновалентных ионов кобальта в различных спиновых состояниях. При этом система переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние, появляется высокая электронная и ионная проводимость при комнатной температуре [1, 2]. Кобальтиты редкоземельных элементов, легированные щелочноземельными элементами, общей формулы $L_{n-x}M_xCoO_{3-\delta}$ (где M – щелочноземельный элемент) перспективно использовать в качестве термоэлектрических материалов, в которых величину термо-эдс можно изменять, варьируя спиновое и валентное состояние ионов кобальта при помощи легирования образцов щелочноземельными элементами.

При определении миллиграммовых количеств кобальта высоких степеней окисления применяют титриметрические редокс-методы, основанные на взаимодействии ионов кобальта с реагентами-восстановителями. Содержание Co(III) определяют, измеряя объем реагента, израсходованный на восстановление кобальта(III), или избыток реагента после его восстановления до Co(II). Чаще всего определение проводят в щелочной или слабокислой среде [3–8]. Многие кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных элементов, не растворяются в этих условиях, что обуславливает необходимость разработки новых способов определения кобальта.

Известно, что индигокармин (индигоди-сульфонат натрия) – порошок синего цвета, хорошо растворимый в воде, легко окисляется в сильноокислой среде с образованием изатин-сульфонокислоты [9, 10], что и определило наш выбор его в качестве реагента для определения Co(III, IV) в кобальтатах:

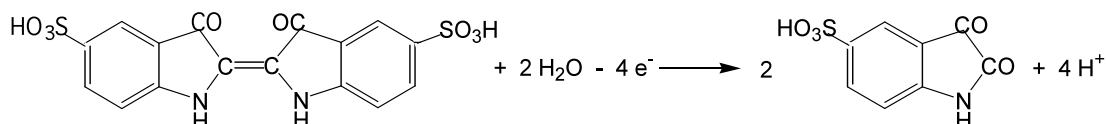


Таблица 1

Результаты проверки методики на образцах кобальтитов по способу варьирования навесок ($n = 3 - 4$, $p = 0.95$)

Образец	Навеска, мг	Найдено Co(III, IV), мас. %
$Er_{0.65}Sr_{0.35}CoO_{3-y}$	7	9.1 ± 0.5
	9	9.1 ± 0.4
	11	9.1 ± 0.4
$Ho_{0.75}Ca_{0.35}CoO_{3-y}$	10	3.5 ± 0.3
	15	3.6 ± 0.3

Индигокармин применяется в титриметрическом методе как окислительно-восстановительный индикатор, например, при титровании сурьмы(V) титаном(III), рения(VII) оловом(II) [9] или железа(III) хромом(II) [11]. Используется он также как восстановитель при титровании перманганата, гексацианоферрата(III) и железа(III) [9]. При определении индигокармина его титруют хлоратом [12] или иодатом калия [13]. Титрование KIO_3 возможно только в 6-8 М хлороводородной кислоте, при более низкой кислотности реакция слишком медленна.

Цель настоящей работы – изучение условий окислительно-восстановительного взаимодействия Co(III, IV) с индигокармином в кислой среде с целью использования этой реакции для титриметрического определения кобальта высоких степеней окисления в кобальтитах редкоземельных элементов, легированных щелочноземельными элементами.

Экспериментальная часть

Поскольку Co(III) в растворе легко восстанавливается, во избежание его потерь растворение образца следует проводить в присутствии реагента. Навеску образца растворяли в солянокислом растворе индигокармина. Для ускорения процесса растворения и окислительно-восстановительной реакции смесь нагревали на электроплитке. После охлаждения раствора избыток реагента оттитровывали раствором

окислителя. Продукт окисления индигокармина имеет желтый цвет, что дает возможность проводить титрование до изменения синей окраски в желтую без использования индикатора.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что для достижения полноты взаимодействия Co(III, IV) с индигокармином необходим не менее чем двукратный избыток реагента и концентрация хлороводородной кислоты не ниже 5 моль/л. При увеличении концентрации эквивалента индигокармина выше $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л ухудшается переход окраски раствора.

В качестве титранта использовали раствор бромата калия, который не требует проверки концентрации и прекрасно хранится длительное время. Применяемая концентрация бромата калия зависит от концентрации индигокармина и должна быть приблизительно такой же: при ее увеличении на титрование избытка индигокармина идет слишком маленький объем титранта, при уменьшении концентрации бромата калия ухудшается переход окраски раствора, что в обоих случаях приводит к увеличению погрешности анализа. В выбранных условиях взаимодействие индигокармина с броматом калия происходит быстро и количественно.

На основании проведенных исследований разработана методика определения кобальта высоких степеней окисления в кислоторастворимых

Таблица 2

Сравнение результатов определения Co(III, IV) в кобальтитах, полученных двумя методами ($n = 3-4$, $p = 0.95$)

Образец	Результаты (мас. %) определения Co(III, IV), полученные:	
	по предложенной методике	по иодометрической методике [7]
$Er_{0.65}Ca_{0.35}CoO_{3-y}$	3.5 ± 0.3	3.3 ± 0.3
$Ho_{0.65}Ca_{0.35}CoO_{3-y}$	4.6 ± 0.3	4.7 ± 0.3
$Er_{0.65}Sr_{0.35}CoO_{3-y}$	8.1 ± 0.3	8.3 ± 0.4
$Ho_{0.75}Sr_{0.25}CoO_{3-y}$	8.4 ± 0.2	8.4 ± 0.3
$Ho_{0.65}Sr_{0.35}CoO_{3-y}$	12.3 ± 0.2	12.0 ± 0.2

Таблица 3

Результаты определения Co(III, IV) в кобальтитах ($n = 3-4$, $p = 0.95$)

Образец	Найдено Co(III, IV), мас. %	s_r
$Er_{0.65}Ca_{0.35}CoO_{3-\delta}$	8.26 ± 0.43	0.021
$Ho_{0.65}Sr_{0.35}CoO_{3-\delta}$	12.30 ± 0.24	0.012
$Ho_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-\delta}$	29.35 ± 0.40	0.009
$La_{0.75}Sr_{0.25}CoO_{3-\delta}$	30.61 ± 0.25	0.006

материалах. Проверка правильности методики была проведена на образцах кобальтитов по способу варьирования навесок (табл. 1), а также по сравнению с иодометрическим методом (табл. 2). Метрологические характеристики, рассчитанные при доверительной вероятности 0.95 для 3-4 параллельных определений, свидетельствуют об отсутствии случайных и систематических погрешностей при определении кобальта.

Предложенная методика достаточно селективна, определению Co(III,IV) мешают только сильные окислители. Присутствие в растворе ионов редкоземельных, щелочноземельных элементов и большинства цветных металлов не влияет на результаты анализа.

Выполнение определения

В коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл вводят 10 мл раствора индигокармина с молярной концентрацией эквивалента $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, навеску образца массой 8-15 мг и прибавляют 50 мл 6 М хлороводородной кислоты. Колбу закрывают пробкой, смесь слабо нагревают на электроплитке в течение 15-30 мин до полного растворения навески, быстро охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором бромата калия с молярной концентрацией эквивалента $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до перехода синей окраски раствора в желтую.

Параллельно проводят контрольный опыт: к 10 мл раствора индигокармина добавляют 50 мл 6 М хлороводородной кислоты и титруют $5 \cdot 10^{-3}$ н раствором бромата калия. Разница объемов раствора бромата калия, пошедших на титрование в контрольном и испытуемом опытах, соответствует раствору индигокармина, прореагировавшему с кобальтом(III, IV).

Выводы

Предложена простая титриметрическая методика, позволяющая быстро и надежно определить 3-15 мас. % кобальта высоких степеней окисления в кислоторастворимых материалах, например, в керамике на основе кобальтитов редкоземельных элементов, легированных щелочноземельными элементами (табл. 3).

Литература

1. Efimova E., Karpinsky D., Efimov V., Kuzmin A., Purans J., Sikolenko V., Tiutiunnikov S., Troyanchuk I., Welter E., Zajac D., Simkin V., Sazonov A.. Short- and long-range order in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2008. V. 69. P. 2187-2190.
2. Kozlovskii A.A., Khirnyi V.F., Semenov A.V., Puzikov V.M., Deineka T.G., Gaiduk O.V., Chiang Yu.N. Effect of tolerance factor and A-site cations disorder on transport properties of $A'_{1-x}A''_xCoO_{3-\delta}$ perovskites ($A' = Ho, Er$; $A'' = Ca, Sr$) // Functional materials. 2009. V. 16, № 3. P. 292-301.
3. Жданов А.К., Хадеев В.А., Яковенко Г.Д. Амперометрическое определение кобальта иодометрическим методом с вращающимся платиновым микроэлектродом. // Ж. аналит. химии. 1959. Т. 14. С. 367-369.
4. Mori M., Shibata M.J. Некоторые свойства карбонатного комплекса трехвалентного кобальта и его применение для определения кобальта // Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1954. V. 75, № 10. P. 1044. Цит. по РЖХимия, 1957, 4777.
5. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 260 с.
6. Малютина Т. М., Конькова О. В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 240 с.
7. Дрожжин О.А., Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Антипов Е.В. Синтез и кристаллическая структура нового сложного оксида кобальта и никеля $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}$ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48, № 3. С. 207-211.
8. Гайдук О.В. Панталер Р.П., Бланк А.Б. Дифференциально-спектрофотометрическое определение Co(III) метиловым красным // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 7. С. 22-24.
9. Индикаторы / Под ред. Э. Бишопа: В 2 т. М.: Мир, 1976. Т. 2. 445 с.
10. Коренман И.М. Новые титриметрические методы. М.: Химия, 1983. 173 с.
11. Tandon J.P., Mehrotra R.S. Studies in bivalent chromium salts. P. IX. A comparative study of visual and potentiometric end-points // Z. anal. Chem. 1962. V. 187. P. 410-415.

12. Murty C.R, Rao G.G. Studies of potassium chlorate as a primary oxidimetric reagent // Talanta. 1972. V. 19, № 1. P. 40-49.

13. Rao G.G., Rao N.V. Titrimetric determination of indigo sulphonate with potassium iodate // Talanta. 1961. V. 8, № 7. P. 539-546.

RAPID TITRIMETRIC METHOD OF COBALT(III,IV) DETERMINATION BY INDIGOKARMIN

O.V. Gayduk, R.P. Pantaler

*STC "Institute for Single Crystals", NAS of Ukraine
Lenin Ave, 60, 61001 Kharkov, Ukraine
gayduk@isc.kharkov.com*

The conditions of cobalt(III, IV) with indigo carmine redox-interaction were investigated. A simple titrimetric technique was developed for quick and reliable of 3 – 15% cobalt(III,IV) determination in rare-earth cobaltites are doped with alkali-earth elements.

Key words: redox-titrimety , cobalt(III, IV), indigo carmine.