ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

KONRAD OGIOŁDA

Katedra Chemii Nieorganicznej

SPEKTROFOTOMETRYCZNA METODA OZNACZANIA KOBALTU DWUETYLODWUTIOKARBAMINIANEM SODU

Metoda oznaczania kobaltu dwuetylodwutiokarbaminianem sodu (Na-DDTK) bez wstępnego oddzielania przeszkadzających jonów jest mało selektywną [1, 2], a opublikowane na ten temat prace nie mają praktycznego znaczenia [3,4].

Wg Wickbolda [5], Eckerta [6] oraz Bode i Tusche [7] DDTK metali o większym iloczynie rozpuszczalności są wypierane z fazy organicznej przez wodne roztwory kationów tworzących z Na-DDTK związki o mniejszym iloczynie rozpuszczalności. Kobalt, który w szeregu trwałości DDTK metali, podanym przez Wickbolda dla pH = 5 zajmuje miejsce za Hg, Ag, Cu i Ni wykazuje odstępstwo od tej reguły i nie jest wypierany przez żaden z wymienionych jonów metali i to zarówno w przypadku gdy pH fazy wodnej wynosi 5 [5], [6], jak również w środowisku alkalicznym przy pH = 11 [7].

Biorąc pod uwagę fakt, że DDTK wszystkich pozostałych pierwiastków są wypierane z fazy organicznej przez jony Hg^{2+} metoda z zastosowaniem tego odczynnika i reekstrakcji przeszkadzających jonów roztworem soli rtęciowej staje się specyficzna na jony Co^{2+}.

Te własności wykorzystano w niniejszej pracy do spektrofotometrycznego oznaczania kobaltu przy użyciu Na-DDTK.

W metodzie tej fazę organiczną po ekstrakcji $Co(DDTK)_3$ z roztworu amoniakalno-cytrynianowego czterochlorkiem węgla przemywa się wodnym roztworem $Hg(CH_3COO)_2$. W warstwie organicznej pozostaje tylko nierozłożony $Co(DDTK)_3$ oraz równoważna stężeniu jonów obcych ilość $Hg(DDTK)_2$.

Ze względu na konieczność stosowania do ilościowego wydzielenia kobaltu, w obecności jonów obcych, dużego nadmiaru odczynnika strącającego, do warstwy wodnej przechodzą, po przemyciu roztworem soli Hg^{2+}, większe ilości $Hg(DDTK)_2$, które uniemożliwiają pomiar spektrofotometryczny zarówno przy długości fali λ = 323 mμ, jak i przy λ = 367 mμ, dając wartości absorpcji kilkakrotnie przewyższające absorpcję oznaczanego $Co(DDTK)_3$.

Opracowano metodę usuwania $Hg(DDTK)_2$ z fazy organicznej wykorzystując do tego celu wodny roztwór cyjanku potasu. Stwierdzono, że $Co(DDTK)_3$ zarówno w CCl_4 jak i $CHCl_3$ nie rozkłada się podczas wytrząsania 0,5n KCN, podczas gdy Hg^{2+} z $Hg(DDTK)_2$ całkowicie przechodzi do fazy wodnej.

W dalszej kolejności sprawdzono dane cytowane w literaturze dotyczące trwałości $Co(DDTK)_3$ wobec soli Hg^{2+} przy pH = 5 [5, 6] oraz pH = 11 [7]. Otrzymano wyniki zgodne jedynie z danymi uzyskanymi przez Bode i Tusche [7] dla środowiska alkalicznego, natomiast przy pH = 5 zaobserwowano częściowy rozkład $Co(DDTK)_3$ przy przemywaniu zarówno $Hg(CH_3COO)_2$ jak i $HgCl_2$.

Ustalono optymalne warunki ekstrakcji Co^{2+} z roztworów zawierających:

a) cytrynian amonu - amoniak,
b) chlorek amonu - amoniak,
c) kwas winowy - wodorotlenek sodu.

Najlepszą powtarzalność wyników uzyskano w dwu ostatnich przypadkach, natomiast w środowisku cytrynianowo-amoniakalnym stwierdzono niekorzystny wpływ nadmiaru amoniaku.

Zbadano wpływ obcych jonów. Bi^{3+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+} i Tl^{3+} w ilości 1 mg oraz Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} i Pb^{2+} w ilości 4 mg nie przeszkadzają w oznaczeniu.

Metodę zastosowano do spektrofotometrycznego oznaczania małych ilości kobaltu w elektrolitach cynkowych.

LITERATURA

[1] Bode H.: Z.anal.chem., 144, 165 (1955).

[2] Marczenko Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa (1959).

[3] Chilton J.M.: Anal. Chem., 25, 655 (1953).

[4] Pribil R., Jenik J., Kobrova M.: Chem.Listy, 46, 603 (1952).

[5] Wickbold R.: Z.anal.Chem., 152, 259 (1956).

[6] Eckert R.: ibid, 148, 14 (1955).

[7] Bode H., Tusche J.: ibid, 157, 414 (1957).