

СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ТАЛИУМ(III) СО N, N-БИС(2-ХИДРОКСИПРОПИЛ)ДИТИОКАРБАМАТ

Љ. Клисарева и А. Николовски

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

Дитиокарбаматите се органски соединенија кои градат стабилни комплексни соединенија со повеќе метални јони (1, 2), па во поново време наоѓаат сè поголема примена како аналитички реагенси.

Калиум N, N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбаматот е реагенс кој е употребен за екстракција и спектрофотометриско определување на талиум (III) при овие испитувања. Присуството на хидроксилните групи во соединението ја предвидуваат можноста за зголемена растворливост во вода на неговите метални комплекси.

Во случајов талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбаматот е соединение со жолто портокалова боја. Неговиот апсорпционен спектар покажува максимална апсорпција на 325 nm и има моларна апсорптивност од околу 5600.

Се покажа дека ова комплексно соединение е тешко растворливо во вода. Ако истото биде формирано во раствори кои содржат 20% алкохол или ацетон во вода, се постигнува потполна растворливост, меѓутоа со тек на време се забележува распаѓање на соединението што претставува и главна пречка за неговото спектрофотометриско определување од водени системи.

Меѓутоа, комплексното соединение екстрахирано во органски растворувачи се покажа доволно стабилно, што овозможи подетални испитувања на неговата екстракција и спектрофотометриски испитувања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Реагенсот калиум N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбамат е синтетизиран и прекристализиран од наша страна и како таков е користен во овие испитувања во раствори со концентрации од 10^{-2} М и 10^{-3} М (рН 8, K_2CO_3).

Растворот на талиум(III) е припреман од талиум(III)оксид со растварање во азотна киселина.

Од органски растворувачи се употребени хлороформ, смеса од хлороформ—20% ацетон и етилацетат.

Екстракциите се вршени во оделителни инки од 100 ml а спектрофотометрските мерења се вршени на спектрофотометар UV Perkin Elmer модел 137 и спектрофотометар Beckman DU-2, со кивети од 1 cm.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

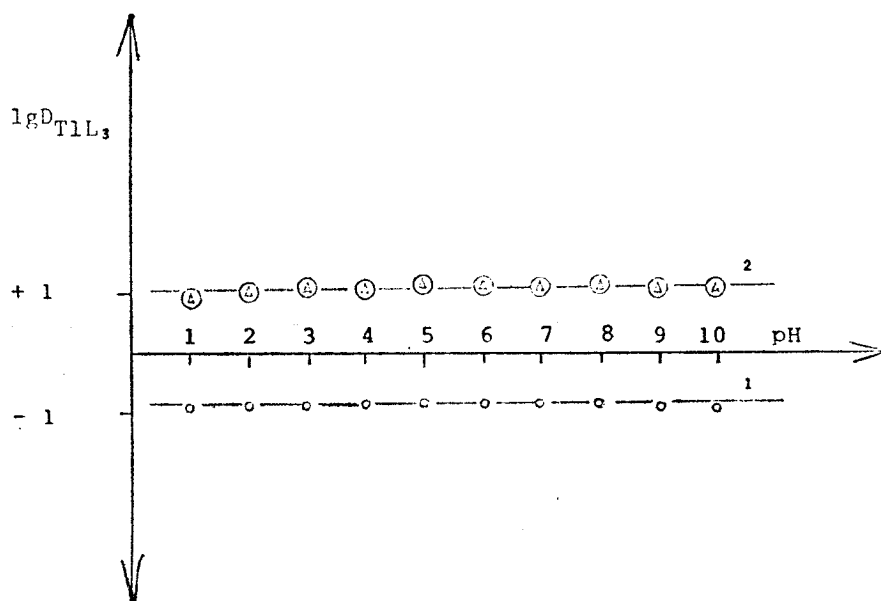
Талиум(III)N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбаматот како соединение не се екстрахира во бензол, јагентетрахлорид, ксилол, толуол и др, слабо се екстрахира во хлороформ а доста подобро во смеса хлороформ—20%ацетон или во етилацетат, односно во поларни растворувачи, што е резултат на присутните хидроксилни групи во соединението. Екстракцијата е испитана во интервал на рН од 1 со 10. Апсорбанциите покажуваат дека таа забележително не зависи од рН. Мали промени се забележани на рН 1,2 и 3 и рН 9 и 10, кои промени не го менуваат правецот на зависноста.

Со цел да се испита можноста за зголемување на екстракцијата во хлороформ, истата е изведувана во раствори со променлива јонска сила од 0,1 до 0,5, постигната од јони на натриум нитрат и натриум ацетат. Натриум нитратот даде поголеми ефекти во смисол на зголемувањето на екстракцијата во однос на натриум ацетатот, но влијанието на промената на јонската сила од 0,1 до 0,3 не даде забележителна промена на апсорбанцијата, а веќе при јонска сила од 0,4 и 0,5 екстракцијата започнува да се намалува како резултат на исолување на металот. Испитувањата покажаа дека во случај на употреба на натриум ацетат со јонска 0,3 екстракцијата во хлороформ ја зголемува од 15% на 30%, а присуството на натриум нитратот во истите услови, ја зголемува на 70%. Ова влијание веројатно се должи на подобра коагулација на комплексното соединение при што се зголемува способноста за екстракција.

При следењето на екстракцијата на талиум(III)N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбаматот посебно значење покажува коефициентот на распределба на реагенсот во вода и органски растворувач, при различни вредности на рН. Овој реагенс покажува забележителна дистрибуција на рН од 1 до 3 а минимална на рН 4 и 5, а на повисоко рН не покажува дистрибуција во органските растворувачи.

Определените дистрибуциони коефициенти на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбаматот покажуваат дека неговата екстракција може да се врши непречено во интервал на рН од 1 до 10. (Слика 1).

Максималната екстракција се забележува околу рН од 4 до 8 и изнесува во хлороформ 15%, додека во смеса од хлороформ-20%ацетон или етилацетат, таа се зголемува на 95%.



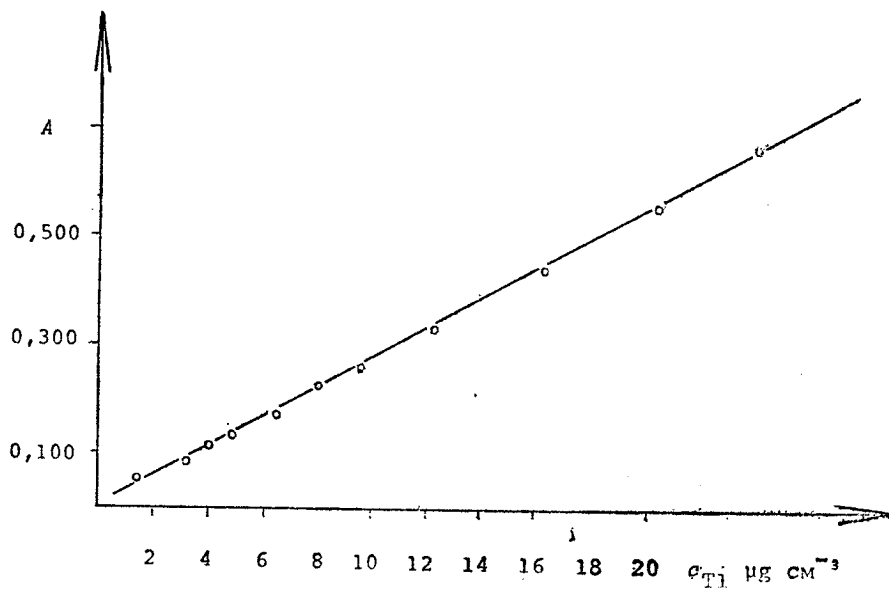
Слика 1. Зависност на $\lg D$ на галиум(III) N,N-бис (2-хидроксипропил) дитиокарбамат од рН. Кривата 1 ја прикажува зависноста во хлороформ, а кривата 2 во хлороформ-20% ацетон и етилацетат

Експерименталните податоци, за екстракцијата на галиумот во хлороформ-20%ацетон од раствори со рН 6, покажуваат дека зависноста на апсорбанцијата е линеарна за содржина на галиум од 1 до 25 $\mu\text{g cm}^{-3}$. (Слика 2).

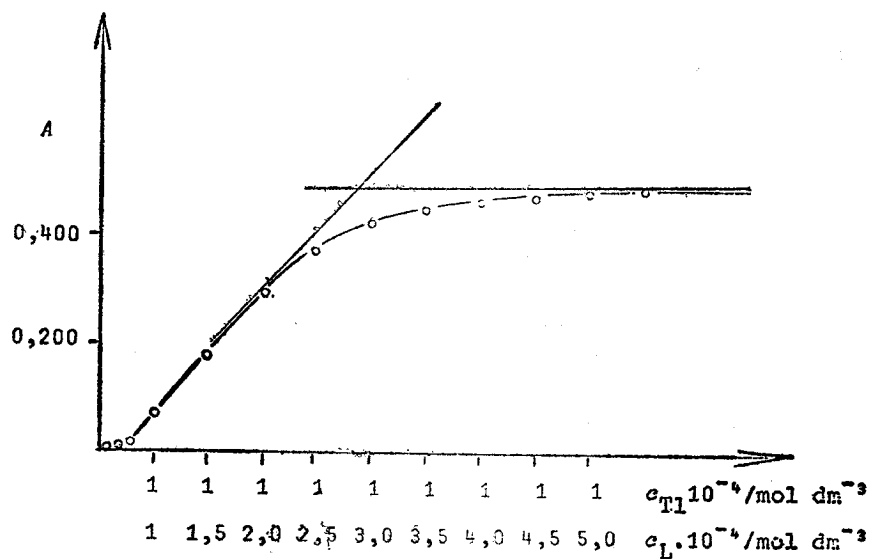
Користејќи ја методата на најмали квадрати, корелациониот коефициент на кривата изнесува $r = 0,9994$, а нејзиниот нагиб $k = 0,02699$.

Односот на галиумот спрема реагенсот во формираното комплексно соединение (3) е определен по методата на моларни односи по Јоџе Јонс, (Слика 3). и методата на изомоларни серии по Јов. (Слика 4), и изнесува 1 : 3.

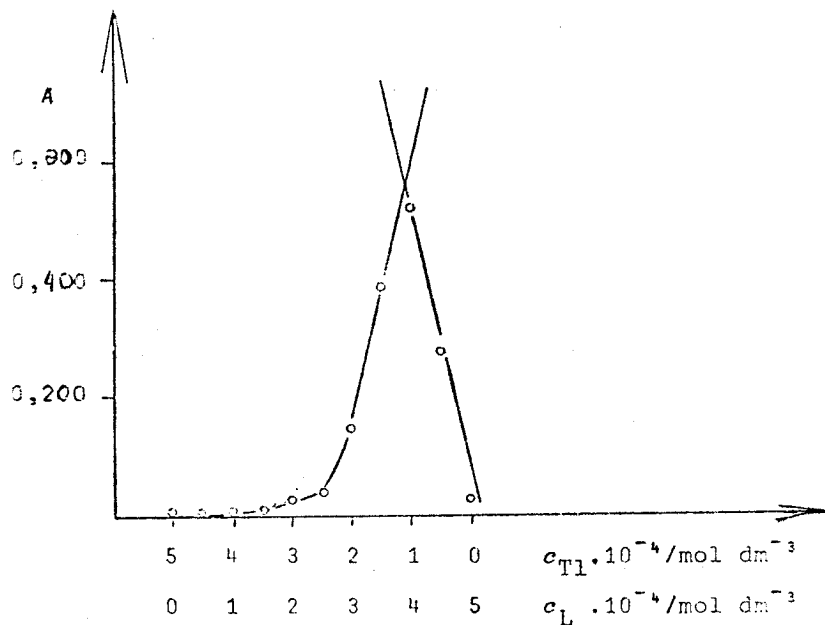
Константите на екстракција на комплексните соединенија имаат посебно важно значење при екстракционото разделување и концентрирање на елементите (4, 5, 6, 7). Константите на екстракција на галиум (III)N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбаматот се определени преку



Слика 2. Стандардна крива за талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарба-
 мат, со корелационен коефициент $r = 0,99940$ и наклон на кривата
 $k = 0,02699$



Слика 3. Моларна крива на талиум(III) N,N-бис (2-хидроксипропил) дитиокарба-
 мат добиена со екстракција во хлороформ — 20% ацетон



Слика 4. Изомоларна крива на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамаат добиена со екстракција со хлороформ — 20% ацетон

вредностите на неговиот дистрибуционен коефициент и дистрибуцијата на реагентот во органските растворувачи. Во хлороформ тие се забележително мали и изнесуваат околу $0,43 \cdot 10^3$, (Табела. 1).

Табела 1. Константа на екстракција на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамаат во хлороформ, на различни pH

pH	D_{TlL_2}	$[L^-]$	K_{ex}
1	0,120	$3,58 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^3$
2	0,130	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$0,36 \cdot 10^3$
3	0,170	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$0,49 \cdot 10^3$
4	0,170	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^3$
5	0,170	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^3$

Во растворувачот етилацетат и хлороформ—20%ацетон вредностите за константите на екстракција изнесуваат околу $0,6 \cdot 10^4$, што е резултат на различната екстракција на соединението во овие растворувачи (Табела 2 и 3).

Табела 2. Константа на екстракција на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбамат во етилацетат, на различни рН

рН	DtIL ₃	/L-/	Кех
1	9,00	1,98 · 10 ⁻³	0,46 · 10 ⁴
2	11,43	2,20 · 10 ⁻³	0,52 · 10 ⁴
3	13,57	2,62 · 10 ⁻³	0,52 · 10 ⁴
4	22,18	3,62 · 10 ⁻³	0,61 · 10 ⁴
5	22,18	3,83 · 10 ⁻³	0,58 · 10 ⁴

Табела 3. Константа на екстракција на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамат во хлороформ — 20% ацетон, на различни рН

рН	DtIL ₃	/L-/	Кех
1	6,13	1,67 · 10 ⁻³	0,37 · 10 ⁴
2	9,00	1,78 · 10 ⁻³	0,51 · 10 ⁴
3	13,57	2,79 · 10 ⁻³	0,49 · 10 ⁴
4	22,18	3,72 · 10 ⁻³	0,59 · 10 ⁴
5	22,18	3,80 · 10 ⁻³	0,56 · 10 ⁴

Во голем број руди, минерали и легури, талиумот се среќава најчесто со сребро, бизмут, кадмиум, бакар, олово и цинк. Неговото определување е вршено кога овие придружни елементи се врзат во постабилни комплексни соединенија, растворливи во вода (8, 9, 10).

Користејќи ги поранешните наши испитувања околу екстракцијата на бизмут N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбаматот(11) успешно е извршено маскирањето на сите придружни метални јони во средина на 0,1 mol dm⁻³ калиум цијанид и 0,1 mol dm⁻³ комплексон III, при рН од 10 до 12. При истите услови е припремена стандардна крива и е извршено определување на талиум во дванаесет припремени вештачки смеси на метални јони. (Табела 4).

Табела 4. Определување на талиум во присуство на други метални јони

земено стI 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	сme 10 ⁻⁴ /mol dm ⁻³								определено стI 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	грешка %
	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Pb	Sb	Zn		
1	1	1					1		1 ± 0,02	1,96
1	10	10			10		10		1 ± 0,04	3,92
1		20					20		1 ± 0,05	4,90
1			10	20		20		20	1 ± 0,03	2,94
1	20	20				20	20		1 ± 0,05	4,90
1	20				20				1 ± 0,02	1,96
1		10			10	10			1 ± 0,02	1,96
1			20		20	20			1 ± 0,03	2,94
1		20		20		20			1 ± 0,05	4,90
1			100	10					1 ± 0,05	4,90
1			50			50		50	1 ± 0,94	3,92
1		50					50		1 ± 0,05	4,90

Посебно внимание заслужува определувањето на талиумот во присуство на бизмут кој елемент пречел при сите дотогашни методи од овој вид за определување на талиум.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. THORN, R. A. LUDWIG, *The Dithiocarbamates and Related Compounds* Amsterdam (1962)
2. A. HULANICKI, *Talanta*, 14, 1371 (1967)
3. М. И. БУЛАТОВ, И. П. КАДИНКИН, *Практич. руков. по фотоколорим. и спектрофотом. методам анализа. „ХИМИЈА“* (1968)
4. Ю. А. ЗОЛОТОВ, В. Г. ЛАМБРЕВ, *Ж. анал. химии*, 20, 659 (1965)
5. J. STARY, K. KRATZER, *Analyt. Chim. Acta*, 40 93 (1968)
6. О. И. УСАТЕНКО, В. С. БАРКАЛОВ, Ф. М. ТУЛЮПА, *Ж. анал. химии*, 25, 1458 (1970)
7. W. LIKUSSAR, D. F. BOLTZ, *Analyt. Chem.*, 43, 1273 (1971)
8. G. H. MORRISON, H. FREIZER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, New York (1960)
9. J. STARY, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Oxford, (1964)
10. A. HULANICKI, *Acta Chim. Hung.*, 27 (1961)
11. А. НИКОЛОВСКИ, Љ. КЛИСАРОВА, Б. ШОПТРАЈАНОВ, V *Советување на хемичарите и технолозите на Македонија*, 62 (1975)

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THALLIUM(III) WITH N, N-BIS(2-HYDROXYPROPYL)DITHIOCARBAMATE

Lj. Klisarova i A. Nikolovski

Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje

In this work were included the investigations of the extraction conditions of thallium(III) N,N-bis(2-hydroxypropyl) dithiocarbamate.

The UV spectra of this complex compound shows absorption maximum of 323 nm by molar absorptivity 5600. The complex compound show small extraction in chloroform, maximum 15% and in ethylacetate and chloroform — 20% acetone, the extraction was increased to 95%.

The molar connection of thallium and N, N-bis(2-hydroxypropyl) dithiocarbamats in the complex compound were determined and is 1 : 3.

The spectrophotometric determination of thallium with N, N-bis(2-hydroxypropyl)dithiocarbamate was realized satisfactory and in presence of different quantity amount of other metal ions.