

Методом потенціометричного титрування було вивчено вплив β -CD на протолітичні властивості поверхневих ароматичних аміногруп. Встановлено, що при еквімолярному співвідношенні N- [N'- (N'-феніл)-2-амінофеніл]-амінометильних чи N- [N'- (N'-феніл)-2-амінофеніл]-3-амінопропільних груп та макромолекул β -CD в досліджуваній системі присутні аміногрупи, які відрізняються за основністю. Одночасно з вільними ароматичними аміногрупами ($pK_a = 4.66$ та $pK_a = 4.83$ відповідно), в поверхневому шарі кремнезему присутня частина аміногруп, що утворює супрамолекулярний комплекс з олігосахаридом ($pK_a = 5.26$ та $pK_a = 5.31$ відповідно). Зменшення константи протонування ароматичної аміногрупи, розташованої поблизу поверхні кремнезему, відбувається в результаті її екранування макромолекулою β -CD. Супрамолекулярні структури, розташовані поблизу входів у пори носія, здатні регулювати вивільнення біологічно активної речовини з внутрішньопорового простору під впливом зміни рН середовища.

Список використаних джерел:

1. Yang Y.-W. Towards biocompatible nanovalves based on mesoporous silica nanoparticles / Y.-W. Yang // *Med. Chem. Commun.* – 2011. – V. 2. – P. 1033–1049.
2. Nguyen T. D., Leung K. C.-F., Liong M., Pentecost C. D., Stoddart J. F., Zink J. I. Construction of a pH-driven supramolecular nanovalve / T. D. Nguyen // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8, № 15. – P. 3363–3366.
3. Angelos S., Yang Y.-W., Patel K., Stoddart J. F., Zink J. I. pH-responsive supramolecular nanovalves based on cucurbit [6] uril pseudorotaxanes / S. Angelos // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2222–2226.
4. Meng H., Xue M., Xia T., Zhao Y.-L., Tamanoi F., Stoddart J. F., Zink J. I., Nel A. E. Autonomous in vitro anticancer drug release from mesoporous silica nanoparticles by pH-sensitive nanovalves / H. Meng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 12690–12697.
5. Park C., Oh K., Lee S.C., Kim C. Controlled release of guest molecules from mesoporous silica particles based on a pH-responsive polypseudorotaxane motif / C. Park // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1455–1457.

Стецик В.В.

*кандидат хімічних наук, доцент,
Донецький національний університет*

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ З ОДНОЧАСНИМ ПРОТІКАННЯМ В ОДНІЙ СИСТЕМІ ТИТРИМЕТРИЧНИХ РЕАКЦІЙ РІЗНИХ ТИПІВ

Важливим напрямком розвитку класичної титриметрії є розробка методів окремого визначення компонентів складних сумішей. При цьому з методів фіксації кінцевої точки титрування (КТТ) візуальний індикаторний є зручнішим і більш експресним в порівнянні з потенціометричним варіантом. При визначенні складу сумішей одним з типових прийомів є проведення кількох окремих визначень, в яких різними титриметричними методами на основі титриметричних реакцій різних типів послідовно визначають різні компоненти. Але аналіз ситуації показує можливість суміщення деяких окремих визначень в

одному акті титрування, який в цьому випадку ґрунтується не на одній титриметричній реакції, як це буває зазвичай, а хоча б на двох. Оптимальна реєстрація в одному досліді двох КТТ замість звичної однієї скорочує кількість необхідних дослідів, а значить і час, реактиви. Суміщення в одному акті титриметричних реакцій різних типів може покращувати криві титрування (збільшення крутизни стрибка), що позитивно впливає на точність. Методика такого аналізу з одночасним протіканням титриметричних реакцій різних типів поки що не знайшла розповсюдження. Намітити принципи такого суміщення є метою цієї роботи.

Щоб в одному акті поєднати дві різні титриметричні реакції, необхідно, як правило, щоб одна частина титранта (один іон або одна нейтральна сполука) взаємодіяла з одним компонентом суміші, а друга частина титранта – з другим компонентом або з обома компонентами аналізованої суміші. Титрування з одночасним протіканням в одному акті двох титриметричних реакцій різних типів можливе, наприклад, в системах: $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaCl}_2) + \text{титрант } \text{H}_2\text{SO}_4$; $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaCl}_2) + \text{титрант } (a\text{HCl} + b\text{Na}_2\text{SO}_4)$; $(\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4) + \text{титрант } \text{Ba}(\text{OH})_2$; нітрито-барієметричний варіант змішаного титрування $(\text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_2) + \text{титрант } \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Поєднуються в принципі всі типи титриметричних реакцій, хоча і з різною частотою.

В цих реакціях слід реєструвати по дві КТТ, наприклад, в передостанній з приведених систем можна реєструвати pH та на вибір експериментатора pBa або $p(SO_4)$. При наявності відповідних іоноселективних електродів вказані величини можна вимірювати одночасно і незалежно одна від одної. При реєструванні двох КТТ візуальним індикаторним методом (при достатній максимальній крутизні в області стрибка на кривій титрування) потрібно також враховувати накладання забарвлень двох індикаторів, наприклад, pH -індикатора та pBa -індикатора. При накладанні забарвлень індикаторів роботу дуже полегшує застосування свідка.

Для ілюстрації принципів методики титрування приведемо криві титрування в двох подібних системах. В системах з двома одночасними титриметричними реакціями розрахунок кривих титрування значно складніший, ніж у випадку однієї титриметричної реакції, і його доцільно виконувати з застосуванням однієї з комп'ютерних математичних програм. В розрахунку кривих титрування нижче ми використовували методику, приведену в роботі [1].

З виду приведених на рис. 1 кривих видно, що для реєстрації обох КТТ можна застосувати індикаторний метод, якщо врахувати їх забарвлення. Можна застосувати, наприклад, для першої КТТ індикатор нейтральний червоний (перехід з червоного в жовте при pH 6,8- 8,4) і для реєстрації другої точки, що відповідає відтитруванню сульфат-іонів, тільки після виходу з першого стрибка додати індикатор метилтимоловий синій і хлорид амонію для створення аміачного буферу. Останній індикатор взагалі змінює забарвлення із сірого (вільний індикатор при pH 10- 11) в синє, але з врахуванням накладання залишкового жовтого фону буде спостерігатись перехід в зелене забарвлення.

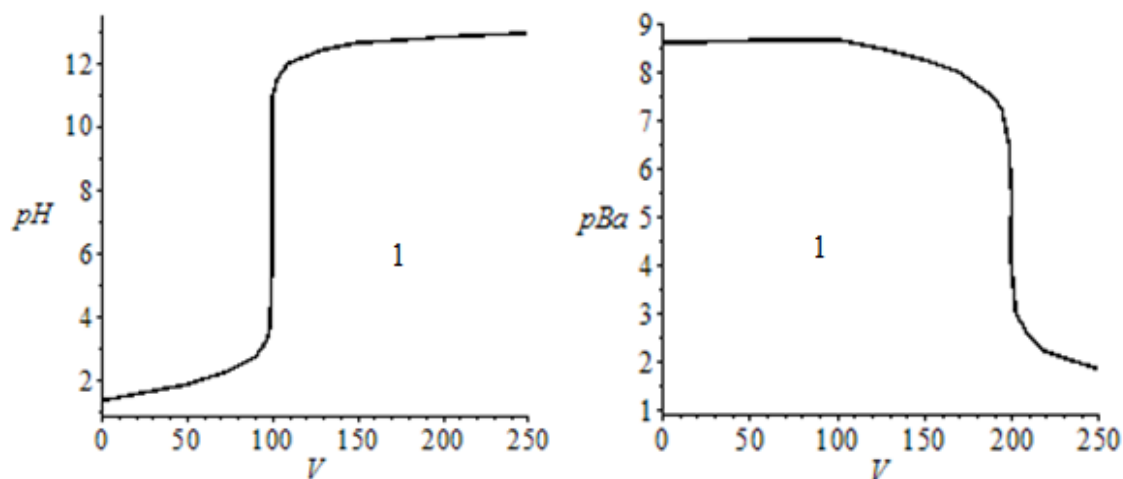


Рис. 1. Криві кислотно-основного (pH) і осаджувального (pBa) титрування 100 мл суміші (0,1 М Na_2SO_4 + 0,1 М H_2SO_4) розчином 0,1 М $Ba(OH)_2$, одержані в одному титруванні

Тепер розглянемо осаджувально-комплексометричне титрування на прикладі системи:

100 мл $\{0.05 \text{ М } Fe_2(SO_4)_3 + 0.05 \text{ М } Na_2SO_4\} + V \text{ мл } 0.05 \text{ М } Na_2BaY$

На основі системи рівнянь розраховуємо достатню кількість точок і будуємо дві криві титрування на одному графіку (рис. 2), що відповідають одночасному протіканню в одному розчині титриметричних реакцій двох типів.

Зауважимо, що для змішаного кислотно-основного й одночасно осаджувального титрування в багатьох випадках в ролі титранта підходить гідроксид барію, який має оптимальне поєднання властивостей з розчинності, сили основи та осаджувальної здатності. Для осаджувально-комплексометричного титрування як один з титрантів можна рекомендувати барій-динатрій етилендіамінтетраацетат, котрий є комплексонатом помірної міцності, що дозволяє визначати з ним катіони, які утворюють міцні комплексонати.

Діючі в змішаному титруванні два фактори (в деяких випадках можливо і більше двох) можуть бути і роз'єднані, наприклад, в приведеному на рис. 2 прикладі осаджувальний і комплексометричний фактори можуть задаватись різними нейтральними сполуками, що дає можливість видозмінювати умови титрування: порядок відтитрування компонентів суміші, відстань між точками еквівалентності на кривій титрування (в одиницях об'єму), порядок зміни забарвлення при індикаторному титруванні. Сказане може проілюструвати рис. 3, який ґрунтується на тому ж хімізмі, що і рис. 2, але на рис. 3 осаджувальний і комплексометричний фактори вже роз'єднані, їх співвідношення змінене, що дало можливість змінити порядок відтитрування компонентів (спочатку сульфат-іон, потім залізо-3).

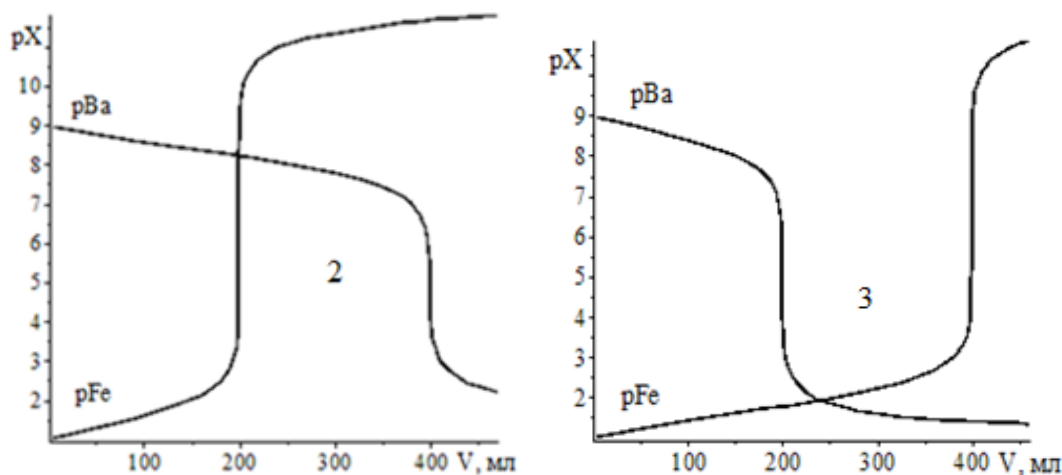
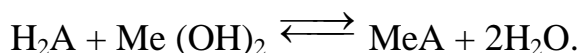


Рис. 2. Криві осаджувального (pBa) і комплексометричного (pFe) титрування 100 мл суміші $\{0,05 \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4\}$ розчином $0,05 \text{ M}$ барійдинатрій едетату Na_2BaY , одержані в одному титруванні при $pH \approx 2$

Рис. 3. Криві осаджувального (pBa) і комплексометричного (pFe) титрування 100 мл суміші $\{0,05 \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4\}$ розчином суміші ($0,1 \text{ M BaCl}_2 + 0,025 \text{ M}$ трилон Б $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), одержані в одному титруванні при $pH \approx 2$

Зауважимо, що взаємодія компонентів титранта між собою (рис. 3) відбувається уже в вихідній стандартній суміші, але нам зручніше враховувати уже кінцевий результат взаємодії з досліджуваною сумішшю. Для реєстрації КТТ осаджувального титрування можна в режимі потенціометричного титрування використати випробуваний іоноселективний електрод на барій [2, с. 225], для реєстрації КТТ комплексометричного підходить широко застосовуваний індикатор на Fe^{3+} сульфосаліцилова кислота. Можливі й інші варіанти реєстрації обох КТТ.

Розглянемо тепер вплив одночасного осадження на повноту протікання нейтралізації на прикладі рівноваги:



Із зменшенням розчинності солі MeA вказана рівновага зміщується вправо, при цьому повнота протікання нейтралізації збільшується. Цей висновок не залежить від основності кислоти та кислотності основи. Сам факт такого зміщення в літературі описаний, він використовується для покращення умов титрування недостатньо сильних кислот, наприклад, фосфорної кислоти або кислих фосфатів [3, с. 146; 4, с. 57], ми ж пропонуємо проводити не просто осадження для покращення нейтралізації, а й одночасне осаджувальне титрування. Зауважимо, що в реакції сильної кислоти з сильною основою вказаний ефект не проявляється, бо в цьому випадку реакції нейтралізації й осадження фактично є автономними. В процесі, представленому на рис. 1, проявлення ефекту невелике, оскільки HSO_4^- це кислота середньої сили. В інших варіантах змішаного титрування також може проявлятися ефект підвищення повноти протікання однієї титриметричної реакції під впливом другої, це питання потребує аналізу з врахуванням конкретних особливостей систем.

Можна сподіватись, що змішаний метод титрування буде особливо корисним при проведенні серійних однотипних аналізів, а в ряді випадків і покращувати криві титрування в порівнянні з титруванням одним методом. На

сьогодні можна вважати, що змішане титрування на основі класичних методів не може мати такого широкого застосування, як титрування окремими методами, бо підібрати умови, оптимальні для проведення одночасно двох титриметричних реакцій, значно важче, ніж для однієї реакції.

Список використаних джерел:

1. Стецик В. В. Розрахунки іонних рівноваг в аналітичній хімії з застосуванням математичної комп'ютерної програми Maple // Донецьк, 2012. – 132 с.
2. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды // Москва, 1989. – 272 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. – Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа // Москва, 2005. – 367 с.
4. Аналитическая химия фосфора / А. А. Федоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб, М. П. Ананьевская, В. П. Замараев // Москва, 1974. – 220 с.

Стецьків А.О.

*кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри хімії,*

Івано-Франківський національний медичний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТЕТРАРНОЇ СПОЛУКИ $TmLi_2Co_6Sn_{20}$

Багатокомпонентні сполуки на основі рідкісноземельних металів (RE), перехідних (Т) металів (особливо Mn, Fe, Co і Ni) та олова і літію широко застосовуються в накопичувачах водню та металогідридних джерелах струму, а також для виготовлення магнітних матеріалів [1, 2]. Потрійні і тетрарні станіди в системах RE-Li-Sn і RE-Li-T-Sn [3-5] можуть бути використані в якості електродних матеріалів для літієвих батарей.

Під час систематичного дослідження фазових рівноваг в системі Tm-Li-Co-Sn в області, багатій оловом, було встановлено утворення сполуки складу $TmLi_2Co_6Sn_{20}$, яка кристалізується у вигляді неупорядкованого варіанту бінарної кубічної структури типу $Cr_{23}C_6$.

Сплави виготовляли методом тигельного синтезу, використовуючи метали наступної чистоти: тулій – 0,9999, літій – 0,999, кобальт – 0,999, олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Наважки чистих металів у стехіометричному співвідношенні $Tm_4Li_6Co_{22}Sn_{68}$ були спресовані в таблетки, укладені в танталовий тигель і поміщені в піч з термопарою. Швидкість нагріву від кімнатної температури до 670 К складала 5 К в хвилину. При цій температурі сплав був витриманий протягом 48 годин, а потім температура була збільшена з 670 до 1170 К протягом 4 годин. Тоді сплави піддавали відпалу при цій температурі протягом 12 годин і повільно охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 2 К в хвилину. Після плавлення і процедури відпалу склад зразку контролювався шляхом порівняння маси вихідної суміші і утвореного сплаву, загальна втрата ваги при цьому склала менше 2%.

Гомогенність і рівноважність підготованих зразків контролювали рентгенографічно. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми