

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. % Со(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 Со(III) определяют, измеряя объем реагента, израсходованный на восстановление кобальта(III), или избыток реагента после его восстановления до Со(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-сульфо кислоты [9, 10], что и определило наш выбор его в качестве реагента для определения Со(III, IV) в кобальтатах:

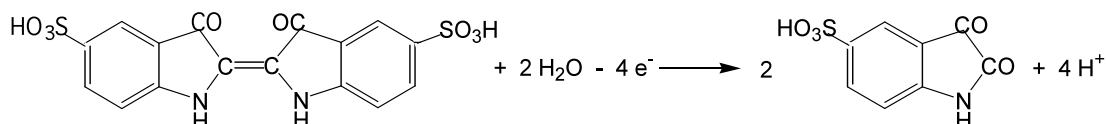


Таблица 1

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	$9.1 \pm 0.5$
	9	$9.1 \pm 0.4$
	11	$9.1 \pm 0.4$
$Ho_{0.75}Ca_{0.35}CoO_{3-y}$	10	$3.5 \pm 0.3$
	15	$3.6 \pm 0.3$

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 кобальтатах 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 кобальтатах, полученных двумя методами ( $n = 3-4$ ,  $p = 0.95$ )

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

Таблица 3

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

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