

шения растворения к горячему раствору приливали по каплям концентрированную HNO_3 до прекращения вспенивания и кипятили до удаления окислов азота. Раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки. Аликвотную часть раствора (1—3 мл) переносили в мерную колбу на 25 мл, прибавляли 10 мл ацетона и водой разбавляли до 20 мл. Оптимальное значение pH 4,5 устанавливали 1 М H_2SO_4 и 1 М KOH и контролировали на pH-метре. Затем прибавляли 2 мл $6 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора ПАР, раствор доводили до метки, перемешивали и выдерживали 15 мин. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 (светофильтр № 6, $l=1$ см). Содержание никеля определяли по калибровочному графику, построенному по стандартному раствору никеля.

Таблица 1
Определение никеля
в присутствии железа
($n=3$, $P=0,95$)

| Взято Ni, мкг | Введено Fe, мг | Найдено Ni, мкг |
|------------------|-------------------|--------------------|
| 16,0 | 0,11 | 16,0±1 |
| 16,0 | 0,28 | 16,0±1 |
| 16,0 | 0,56 | 16,0±2 |
| 16,0 | 1,12 | 16,0±1 |

Таблица 2
Определение никеля в стандартных образцах
($n=4$, $P=0,95$)

| Объект анализа | Содержание Ni по паспорту, % | Найдено Ni, % |
|---------------------------------------|------------------------------------|---------------|
| Чугун литейный хромоникелевый СО 2216 | 0,973 | 0,973±0,05 |
| Чугун литейный коксовый СО 221 | 0,93 | 0,93±0,03 |
| Чугун валковый СО 282 | 0,45 | 0,45±0,02 |
| Сталь ХВГ СО 1456 | 0,20 | 0,20±0,01 |

Определение никеля в низколегированной стали проводили следующим образом. Навеску образца 0,5 г растворяли в 10 мл азотной кислоты при нагревании, после чего добавляли 5 мл HCl . Раствор кипятили до полного удаления окислов азота и переносили в мерную колбу емкостью 100 мл. Аликвотную часть раствора (2—3 мл) переносили в колбу емкостью 25 мл. Далее никель определяли, как описано выше. Результаты определения никеля в чугуне и стали приведены в табл. 2.

1. Nagarkar S. G., Eshwar M. C. Фотометрическое определение цинка с 4-(2-пиридилазо)-резорцином.— Indian J. Technol., 1976, 14, № 1, с. 43—44.
2. Нгуен Хыу Ви, Иванов В. М. Свойства тиазолилазопирокатехината титана (IV) в водноорганических растворах.— Журн. аналит. химии, 1980, 35, № 9, с. 1734—1740.
3. Горбинова Г. Н., Иванов В. М. Исследование комплексообразования платины (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в водноорганических средах и его аналитическое использование.— М., 1980.—12 с. (Вестн. МГУ).— Рукопись деп. в ВИНТИ 7.07.80, № 2843-80 Деп.
4. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Джераян Т. Г. Сольватация и механизм цветных реакций элементов с 2,7-бисазозамещенными хромотроповой кислоты.— Журн. аналит. химии, 1980, 35, № 8, с. 1485—1494.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР
Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила
9 февраля 1982 г.

УДК 543.4:546.732:542.61

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КОБАЛЬТА С СУЛЬФАРСАЗОНОМ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

М. М. Тананайко, Г. А. Годрадзе, И. И. Папиженко

Использование органических катионов позволяет улучшить химико-аналитические характеристики соединений металлов с металлохромными реагентами, способствует гидрофобизации металлокомплекса и его

экстракции неводными растворителями, а также росту контрастности реакций вследствие bathochромного смещения полосы поглощения трехкомпонентного соединения [1, 2].

В данном сообщении показано исследование реакции кобальта с сульфарсазеном (СА) и рядом органических оснований — 1,10-фенантролином, антипирином, диантипирилметаном, дифенилгуанидином, а также с хлоридом цетилпиридиния. Наиболее оптимальными дополни-

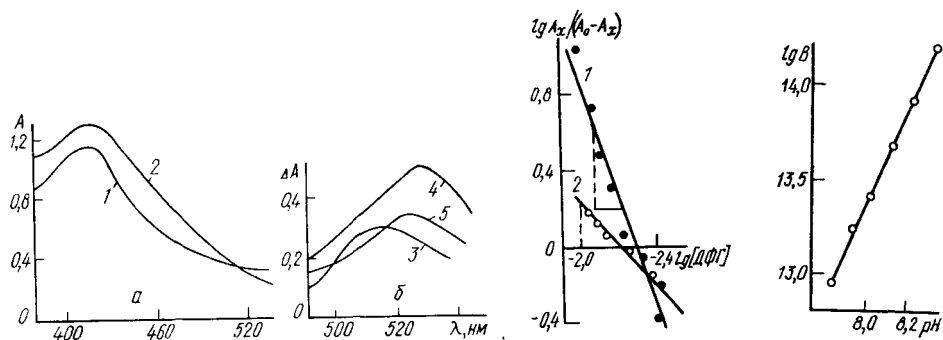


Рис. 1. Спектры светопоглощения ассоциатов СА—ДФГ (1) и СА(ЦП)₃ (2), дифференциальные спектры комплексов Со—СА (3), Со—СА—ЦП (4) и Со—СА—ДФГ (5): 1, 2, 4, 5 — хлороформно-*n*-бутанольные экстракты; 3 — водный раствор. $C_{Co} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{СА} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{ЦП} = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{ДФГ} = 5 \cdot 10^{-2}$ М; рН 9,2 (2—4) и 8,6 (1,5).

Рис. 2. Определение числа групп ДФГ в экстракте комплекса (1) при $\lambda = 525$ нм и ассоциата (2) при $\lambda = 415$ нм. $C_{Co^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{СА} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; рН 8,6; $l = 0,5$ см; $\text{tg } \alpha_1 = n = 3$; $\text{tg } \alpha_2 = n = 1$.

Рис. 3. Определение числа вытесненных протонов. $\text{tg } \alpha = n = 2$; $C_{Co^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{СА} = 5 \cdot 10^{-5}$, $C_{ДФГ} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ М.

тельными реагентами в изученной системе были дифенилгуанидин (ДФГ) и цетилпиридиний (ЦП) хлористый, в связи с чем эти системы были изучены подробнее.

Исходные водные $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы СА квалификации «ч. д. а.», предварительно перекристаллизованного из водно-ацетонового раствора, $1 \cdot 10^{-2}$ М ЦП, $1 \cdot 10^{-1}$ М ДФГ в 0,5 М НСl готовили из навесок реагентов. $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор нитрата кобальта готовили из металлического кобальта [3]. Необходимый рН создавали 0,1 н. НСl, 0,1 н. NaOH или боратным буфером. Более разбавленные растворы перечисленных реагентов готовили разбавлением исходных непосредственно перед работой; значения рН контролировали на рН-метре рН-340 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-4А, СФ-26, СФ-16 и на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при $l = 0,3$; 0,5 или 1 см.

Кобальт (II) в слабощелочной среде (рН 8,8—9,8) образует комплекс с СА с максимумом светопоглощения при $\lambda = 515$ нм и соотношением Со : СА = 1 : 2 [4]. Образовавшийся комплекс не экстрагируется органическими растворителями и их смесями. При одновременном присутствии кобальта, СА, ДФГ или ЦП образуются разнолигандные соединения, которые экстрагируются органическими растворителями. Были изучены растворители различных классов: бензол, четыреххлористый углерод, *изо*- и *n*-бутанол, хлороформ и смеси двух последних. Наилучшим экстрагентом для извлечения трехкомпонентных соединений кобальта оказалась смесь хлороформа и *n*-бутанола (5 : 1). Оптическая плотность экстрактов соединений кобальта с СА и ЦП, а также с СА и ДФГ не изменяется в течение 12 и 24 ч соответственно. Спектры поглощения экстрактов комплексов кобальта и ассоциатов реагентов показаны на рис. 1. Как видно, соединения Ме—СА—ДФГ и Ме—СА—ЦП имеют максимумы светопоглощения при 525 и 530 нм соответственно, а экстракты реагентов — при 415 нм, что обуславливает достаточную контрастность реакций. Спектры светопоглощения разноли-

гандных соединений батохромно сдвинуты по сравнению со спектром комплекса кобальт — СА ($\lambda=515$ нм).

Изучение влияния кислотности раствора на экстракцию комплексов показало, что в присутствии ДФГ взаимодействие смещается в более кислую область ($pH_{\text{опт}} 8,5-8,8$) по сравнению с реакцией $Me-CA$ и $Me-CA-ЦП$ ($pH_{\text{опт}} 9,2-9,5$), что может быть связано с более простой стехиометрией комплекса в присутствии ДФГ. Для установления молярных отношений компонентов в разнолигандных соединениях и в ассоциатах реагентов были использованы методы сдвига равновесия, изомолярных серий, Старика — Барбанеля и треугольной диаграммы [5, 6]. Условия образования и состав комплекса кобальта с СА и ЦП были изучены в работе [4] и показаны в таблице.

Химико-аналитические характеристики комплексов кобальта и ассоциатов реагентов ($CHCl_3:nC_4H_9OH=5:1$)

| Комплекс | Стехиометрия | $pH_{\text{опт}}$ | Оптимальный избыток реагентов, M | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$ ($n=5, \alpha=0,95$) | Предел подчинения закону Бера (Co, мкг/10 мл) |
|-----------|--------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------|--|--|
| Co—СА* | 1:2 | 9,2 | 1:5 | 515 | $6,2 \pm 0,2$ | 0,5—10 |
| Co—СА—ДФГ | 1:3:3 | 8,6 | 1:10:5·10 ³ | 525 | $7,2 \pm 0,2$ | 0,5—25 |
| Co—СА—ЦП | 1:3:9 | 9,2 | 1:20:100 | 530 | $9,9 \pm 0,2$ | 0,5—5 |
| СА—ЦП | 1:3 | 9,2 | 1:5 | 415 | — | — |
| СА—ДФГ | 1:1 | 8,5 | 1:5·10 ³ | 415 | — | — |

* В водной среде.

Экстремальная точка кривой зависимости выхода комплекса от состава раствора изомолярной серии в системе Co—СА—ДФГ отвечает соотношению Co : СА = 1 : 3. Аналогичные результаты получены с использованием метода Старика — Барбанеля ($n=2,75$). Количество ДФГ в комплексе определяли методом сдвига равновесия (рис. 2, кривая 1). Как видно из этих данных, тангенс угла наклона равен 3. Таким образом, можно предположить соотношение компонентов в экстракте комплекса — Co : СА : ДФГ = 1 : 3 : 3. В условиях комплексообразования реагенты в экстракте образуют ассоциат СА—ДФГ ($\lambda_{\text{макс}} = 415$ нм), состав которого был установлен методами сдвига равновесия (рис. 2, кривая 2) и Старика — Барбанеля.

В водных растворах, в отличие от системы Co—СА—ЦП, введение ДФГ приводит к выпадению осадка, извлекающегося хлороформом или его смесью с *n*-бутанолом. В последнем случае извлечение более полное. Выход комплексов Me—СА—ЦП и Me—СА—ДФГ наиболее оптимален, если раствор соли металла прибавляют к экстракту реагентов. Комплекс полностью экстрагируется смесью хлороформа и *n*-бутанола (5 : 1). Извлечение хлороформом в условиях опытов проходит примерно на 50 %.

Данные по стехиометрии разнолигандного соединения, образующегося в экстрактах, позволяют считать, что в процессе взаимодействия кобальт окисляется до трехвалентного. Степень окисления кобальта в экстрактах комплекса была дополнительно проверена по эффекту уменьшения объема воздуха в реакционном сосуде, измеренному в изотермических условиях. СА в оптимальных условиях образует с ДФГ ассоциат СА—ДФГ, который экстрагируется на 80 %. Полноту извлечения комплекса и ассоциата проверяли повторной экстракцией. Кобальт (II) в условиях опытов находится в основном в форме Co^{2+} [7].

Исходя из изложенного, схему образования трехкомпонентного соединения можно представить в виде уравнения



$$K_p = \frac{[\text{Co}(\text{САДФГ})_3]_0 [H^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] (\text{САДФГ})_0^3 [\text{O}_2]^{1/4}} \quad (2)$$

Для расчета условной K_p использовали зависимости

$$[\text{Co}(\text{САДФГ})_3]_0 = C_k = C_{\text{Me}}^0 \frac{A_x}{A_0};$$

$$\text{Co}^{2+} = \frac{C_{\text{Me}}^0 - C_{\text{св}}}{1 + K_1[\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-]^2} = \alpha (C_{\text{Me}}^0 - C_{\text{св}}).$$

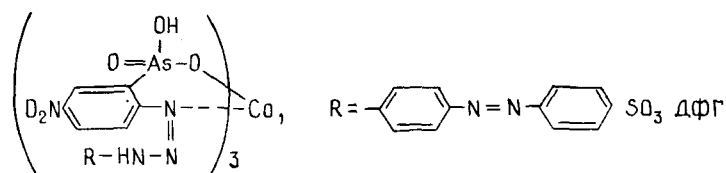
Количество кислорода обусловлено его растворимостью в воде ($4,339 \cdot 10^{-3}$ г в 100 г) при 20° [7]. В условиях контакта исследуемых растворов с воздухом, а также при низких концентрациях образующегося комплекса кобальта [$\sim 10^{-5}$ М] концентрация кислорода может считаться постоянной: $[\text{O}_2] = 1,36 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{САДФГ}]_0 = C_{\text{ac}} = 0,80 \times (C_{\text{СА}}^0 - 3 C_k)$, где A_x и A_0 — оптические плотности в условиях опыта и в области насыщения; C_{Me}^0 и $C_{\text{СА}}^0$ — исходные концентрации металла и лиганда; K_1 , K_2 — константы образования гидроксокомплексов кобальта [7].

После преобразования уравнения (2) получим

$$K_p = B [H]^n \text{ или } \lg B = \lg K_p + n \text{pH}. \quad (3)$$

Наклон кривой в координатах $\lg B$ — pH дает возможность определить число выделяющихся ионов водорода n . Результаты расчетов (рис. 3) позволяют принять $n=2$, что согласуется с нашими представлениями о схеме взаимодействия. На основании полученных данных рассчитывали значения K_p из кривых зависимости $A=f(\text{pH})$ в области pH 7,8—8,3 и $A=f(C_{\text{СА}})$ при pH 8,6. Среднее значение условной константы равновесия ($\text{p}K_p$), рассчитанное из кривой зависимости $A=f(C_{\text{СА}})$ составляет $1,93 \pm 0,07$ ($C_{\text{Co}}^{2+} = 1 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л, $C_{\text{СА}} = (2,5-5) \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{ДФГ}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ М; $n=6$; $\alpha=0,95$), что также согласуется с представленной схемой взаимодействия (1). Аналогичные результаты ($\text{p}K_p = 2,52 \pm 0,14$; $n=6$; $\alpha=0,95$) получены при расчете из кривой зависимости $A=f(\text{pH})$.

Исходя из изложенного, можно предположить образование в экстракте соединения кобальта состава:



Сопоставление основных химико-аналитических характеристик двух рассмотренных разнолигандных соединений кобальта приведено в таблице. Эти данные показывают преимущество реакции по типу разнолигандной по сравнению с однороднолигандной (повышается контрастность и чувствительность реакции, появляется возможность экстракционного концентрирования). В то же время две изученные трехкомпонентные системы существенно различаются. Комплекс с ЦП отличается более сложной стехиометрией, более ярко выраженным гипсохромным эффектом, что повышает чувствительность реакции. Реакция с ДФГ менее чувствительна и приводит к образованию более простого по стехиометрии трехкомпонентного соединения. Такая особенность согласуется с имеющейся в литературе информацией и обусловлена различной природой изученных катионов.

ЦП обладает сильными основными свойствами, что повышает число вытесненных им водородных ионов из СА и способствует образованию комплекса $\text{MeSA}_3\text{ЦП}_9$. Это обуславливает большее батохромное

смещение его полосы поглощения и рост величины $\epsilon_{\text{макс}}$. С дифенилгуанидином реакция проходит в более кислой среде. Выполнение реакции при $\text{pH} > 9$ ограничено тем, что в этих условиях в заметной степени образуется молекулярная форма ДФГ. В соответствии со сказанным ЦП извлекает СА в виде ассоциата более сложной стехиометрии САЦП₃ в сравнении с ассоциатом САДФГ. Как более реакционноспособный, ЦП оптимально взаимодействует при пятикратном избытке, а для ДФГ требуется $5 \cdot 10^2$ -кратный избыток.

В то же время комплекс с использованием ДФГ имеет ряд положительных сторон. Реакция позволяет расширить диапазон подчинения окраски экстрактов закону Бера (см. таблицу). Кроме того, при этом значительно уменьшается мешающее действие ряда анионов. Так, определению не мешают большие избытки ацетат-, нитрат-ионов (20000); карбонат-, хлорид-, иодид-ионов (10000); сульфат-, роданид-ионов (5000), что позволяет использовать реакцию для определения кобальта в сложных анионных системах. Как было установлено ранее [4], в реакции с ЦП влияние анионного фона сказывается значительно больше.

Таким образом, реакция кобальта с СА и ЦП является более контрастной и чувствительной, в то время как использование ДФГ позволяет расширить диапазон определяемых количеств кобальта, а также использовать реакцию для анализа объектов со сложным анионным фоном.

1. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.—Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
2. Тананайко М. М., Пилипенко А. Т. Разнолигандные комплексы в системе ион металла — органическое основание — электроотрицательный реагент.—Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 3, с. 430—436.
3. Справочник химика-аналитика.— М.: Металлургия, 1976.—184 с.
4. Влияние катионных и неионных поверхностно-активных веществ на взаимодействие ионов металлов с хлороформными кислотными реагентами / М. М. Тананайко, Н. Л. Озерова, Т. И. Высоцкая, Г. А. Тодрадзе.— В кн.: Украинская республиканская конференция по неорганической химии: Тез. докл. Симферополь, 1981, с. 288.
5. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— Л.: Химия, 1972.—408 с.
6. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.— Киев: Изд-во АН УССР, 1955.—327 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—480 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
3 февраля 1982 г.

УДК 542.61

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

И. В. Пятницкий, Н. П. Алексюк, А. Ю. Назаренко

Экстракции комплексов металлов с макроциклическими полиэфирами посвящено значительное число исследований [1—3]. В большинстве из них в качестве противоиона применяли пикрат-ион, растворителем служил бензол. Нами обнаружено, что применение в качестве противоионов анионов красителей позволяет существенно повысить эффективность экстракции. Другим путем повышения эффективности может быть рациональный подбор растворителя.

В настоящей работе изучено влияние растворителя на экстракцию разнолигандных комплексов некоторых металлов с дибензо-18-краун-6