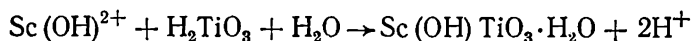
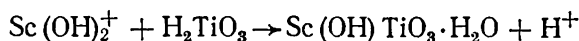


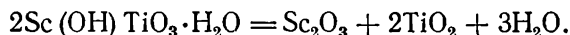
на гидроксиде титана. Сорбция сопровождается химической реакцией



или



в зависимости от pH среды в пределах 2—4,3. При $\text{pH} > 4,3$ скандий выделяется в осадок в виде гидроксида. Полученное соединение — гидратированный титанат скандия имеет кристаллическую структуру и устойчив в интервале 100—400°. При 400—600° соединение разлагается с удалением гидроксильных групп. Разложение идет по уравнению



Дальнейшее нагревание образца сопровождается образованием твердого раствора структуры типа флюорита, который постепенно переходит в соединение состава Sc_2TiO_5 .

1. Щербакова Л. Г., Мамсурова Л. Г., Суханова Г. Е. Титанаты редкоземельных элементов.— Успехи химии, 1979, 48, № 3, с. 423—447.
2. Сыч А. М., Новик Т. В. Исследование взаимодействия совместноосажденных гидроксидов РЗЭ и титана.— Журн. неорганической химии, 1977, 22, № 1, с. 68—74.
3. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М. Сорбция скандия при гидролитическом осаждении титана из серноокислых растворов и некоторые свойства титана.— Журн. прикладной химии, 1966, 39, № 10, с. 2211—2215.
4. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.— М.: Атомиздат, 1979.— 192 с.

Физико-химический институт
АН УССР

Поступила
21 сентября 1982 г.

УДК 543.432;546.56;541.182.6.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. А. Альбота, Р. Б. Гуцуляк

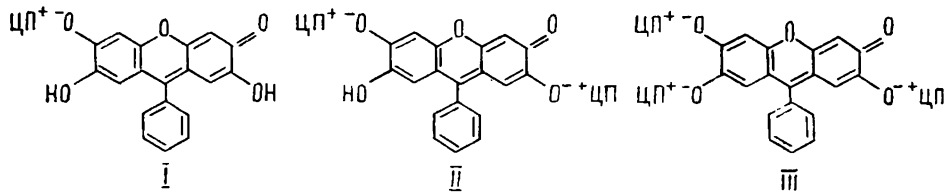
Реакции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с триоксифенилфлуоронами (ТОФ) изучены мало. Образующиеся комплексные соединения были использованы для качественного открытия меди капельным методом на бумаге [1]. Более детально процесс комплексообразования меди с фенилфлуороном (ФФ) изучался в работе [2].

Нами исследовано влияние различных по природе поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы комплексообразования ионов меди с ФФ и выявлена роль ПАВ в стабилизации растворов изученных комплексных соединений. $5 \cdot 10^{-4}$ М растворы ФФ готовили по методике, описанной в работе [3], из препарата марки «ч. д. а.». Исходный раствор $1 \cdot 10^{-2}$ М соли меди готовили растворением точной навески соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.», а $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор хлорида N-цетилпиридиния (ЦП) — растворением навески очищенного перекристаллизацией торгового препарата в теплой дистиллированной воде. Растворы остальных ПАВ (сульфонола, ОП-7, стеарокс-6) приготавливали аналогично. В работе были использованы 1 М ацетатно-аммиачные буферные растворы.

Введение катионного ПАВ (КПАВ) — ЦП в раствор ФФ сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения ФФ (рис. 1), что указывает на химическое взаимодействие этих реагентов. Методом фотометрического титрования установлено, что анионные формы ФФ

в зависимости от pH растворов реагируют с ЦП с образованием ионных ассоциатов, в которых соотношение $\Phi\Phi : \text{ЦП}^+ = \text{H}_2\text{R}^- : \text{ЦП}^+ = 1 : 1$; $\text{HR}^{2-} : \text{ЦП}^+ = 1 : 2$ и $\text{R}^{3-} : \text{ЦП}^+ = 1 : 3$. Из приведенных соотношений видно, что к $\Phi\Phi$ присоединяется столько ионов ЦП^+ , сколько ионизированных гидроксильных групп содержит $\Phi\Phi$ в данных условиях.

Учитывая сказанное и то, что оксигруппа $\Phi\Phi$ в положении 3 имеет меньшую энергию диссоциации, чем другие OH-группы [3], можно предложить наиболее вероятные формулы ассоциатов:



Образование ассоциатов приводит к уменьшению поверхности гидрофильных участков молекул (исчезают гидратированные OH-группы) и к увеличению гидрофобных участков за счет углеводородных

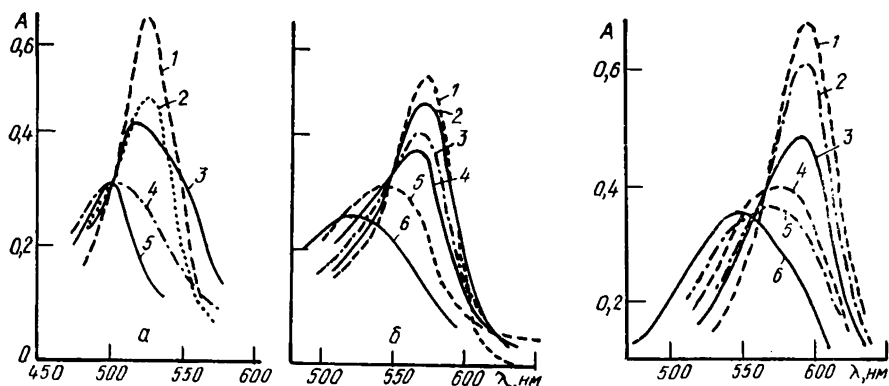


Рис. 1. Спектры светопоглощения $\Phi\Phi$ при различных концентрациях ЦП, М: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; 2 — $6,0 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2,4 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1,6 \cdot 10^{-5}$; 5 — $6,0 \cdot 10^{-6}$; 6 — 0. pH 7,6 (а) и 12,0 (б); $C_{\Phi\Phi} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М.

Рис. 2. Спектры светопоглощения комплекса меди с $\Phi\Phi$ при различных концентрациях ЦП, М: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; 2 — $4,0 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2,0 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1,6 \cdot 10^{-5}$; 5 — $1,0 \cdot 10^{-5}$; 6 — $6,0 \cdot 10^{-6}$, pH=6,3; $C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\Phi\Phi} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М.

радикалов ассоциированных ионов ЦП^+ . Увеличение гидрофобной поверхности образовавшихся частиц позволяет адсорбироваться на ней достаточному количеству углеродных цепей ионов ЦП^+ , что приводит к образованию вокруг частицы мицелл данного ПАВ [4].

С увеличением концентрации ЦП в растворах их агрегативная и седиментационная устойчивость увеличивается и достигает полной стабилизации при концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ М, то есть выше критической концентрации мицеллообразования ($C_k = 8,8 \cdot 10^{-5}$ М [5]). Следовательно, образование мицелл ПАВ приводит к стабилизации дисперсий соединений, что подтверждается данными работ [6, 7].

Сульфенол (анионное ПАВ — АПАВ) и ОП-7 (неионогенное ПАВ — НПАВ) солюбилизуют протонизированную и анионные формы $\Phi\Phi$. С молекулярной и анионными формами $\Phi\Phi$ АПАВ химических соединений не образуют. Стеарокс-6 не стабилизирует растворы $\Phi\Phi$, АПАВ и НПАВ весьма слабо стабилизируют молекулярную форму $\Phi\Phi$. При использовании для солюбилизации ЦП и сульфенола дисперсность частиц очень велика, и конус Тиндаля в этих растворах визуально не наблюдается. В случае НПАВ он едва заметен, а для нестabilизированных форм $\Phi\Phi$ — проявляется очень сильно.

В случае ионов меди, также как и индия [4], природа ПАВ оказывает большое влияние на процесс комплексообразования с $\Phi\Phi$. В

присутствии ЦП комплексообразование протекает в пределах $3 < \text{pH} < 11$. Комплекс имеет фиолетово-синюю окраску ($\lambda_{\text{макс}} = 595 \text{ нм}$). Максимальная окраска развивается после 5-минутного стояния раствора. Характер спектров с изменением pH не меняется. Методом молярных отношений и изомолярных серий установлено, что соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{ФФ}$ в комплексе равно 1 : 1 при различных значениях pH растворов в интервале 4—9. Оптимальное pH комплексообразования лежит

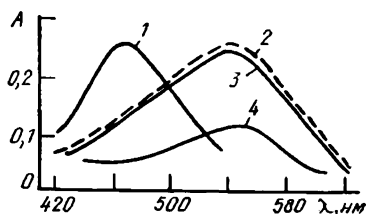


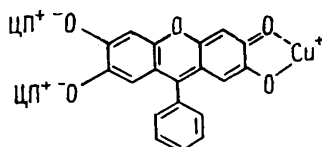
Рис. 3. Спектры светопоглощения комплекса меди с ФФ в присутствии сульфанола при различных значениях pH: 1—2,5; 2—5,0; 3—5,9; 4—11,1. $C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{ФФ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{сул}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

в пределах 5,3—6,5. По характеру спектров нельзя установить форму ФФ, входящую в состав комплекса (HR^{2-} или R^{3-}).

Было проведено фотометрическое титрование комплекса раствором ЦП, а также сняты спектры светопоглощения комплекса при различных концентрациях ЦП (рис. 2). Добавление ЦП к раствору комплекса приводит к батохромным сдвигам и гиперхромным эффектам вследствие образования трехкомпонентного комплекса. Спектры растворов, содержащих ЦП в количествах, меньших, чем необходимые для надежной солюбилизации комплексов, снимали сразу же после сливания исходных растворов, так как они постепенно мутнели.

Методом молярных отношений установлено, что в трехкомпонентном комплексном соединении соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{ЦП}^+ = 1 : 2$. Следовательно, молярное отношение между компонентами комплекса $\text{Cu}^{2+} : \text{ФФ} : \text{ЦП}^+ = 1 : 1 : 2$. Эти данные позволяют заключить, что ФФ может войти в состав комплексного соединения только в форме R^{3-} и что ион меди присоединен к ФФ посредством *o*-оксихинонной группировки.

Батохромный сдвиг максимума в спектрах светопоглощения комплексных соединений наблюдается при концентрациях ионов ЦП^+ , меньших необходимого для молярного соотношения $\text{Cu}^{2+} : \text{ЦП}^+ = 1 : 1$. При дальнейшем увеличении концентрации ЦП характер спектра не изменяется, а наблюдается только рост оптической плотности, что можно объяснить сдвигом равновесия в сторону образования данного малопрочного трехкомпонентного комплексного соединения. Концентрации ЦП, при которых наблюдаются данные эффекты, меньше C_K [5]. Это значит, что на процесс комплексообразования влияют не мицеллы, а ионы ЦП^+ [4, 6] и что ЦП является не только третьим компонентом комплексного соединения, но и выполняет функцию солюбилизатора. Формулу комплексного соединения меди с ФФ в присутствии ЦП можно представить в виде



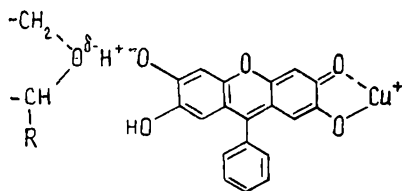
В присутствии сульфанола комплексообразование меди с ФФ заметно в пределах $5 < \text{pH} < 8$. Разность оптических плотностей растворов ФФ и комплекса меди с ФФ небольшая. Вероятно, одновременно с процессом комплексообразования протекает конкурирующая реакция между ионами $\text{Cu}(\text{II})$ и анионами сульфанола. Максимум оптической плотности раствора комплекса находится при 540 нм и не меняется с pH (рис. 3). Его местоположение совпадает с максимумом комплексного соединения при использовании желатины. Из этого можно сделать вывод, что состав и форма ФФ, входящая в эти комплексы, должны быть одинаковы. Методом молярных отношений и изомолярных серий

найденно, что в исследованном комплексном соединении соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{ФФ} = 1 : 1$, то есть оно совпадает с составом комплекса в присутствии желатинны [2]. Положение максимума светопоглощения совпадает с $\lambda_{\text{макс}}$ комплексов индия [8] и алюминия [3] с ФФ в присутствии желатинны, для которых известно, что адденд входит в состав комплексов в виде иона H_2R^+ . Следовательно, можно предположить, что и в комплексе меди с ФФ , солюбилизованного при помощи сульфонола, координированный адденд является таким же однозарядным анионом. Этот вывод подтверждает приведенное предположение.

Было установлено, что растворы комплексных соединений меди с фенилфлуороном агрегативно и седиментационно устойчивы, когда концентрация сульфонола в растворе равна величине порядка C_k ($1,83 \cdot 10^{-4}$ М [5]). Поэтому можно утверждать, что данное комплексное соединение находится в растворе в солюбилизованном состоянии благодаря анионоактивному ПАВ. Это подтверждается отрицательным зарядом окрашенных частиц, установленным методом электрофореза.

Из анализа спектров поглощения следует, что сульфонол не взаимодействует с ФФ , входящим в состав комплекса. Возможно только образование связи между ионами Cu^{2+} , входящими в комплексное соединение, и анионом сульфонола.

В присутствии ОП-7 комплексообразование протекает в интервале рН 5,0—11. С увеличением рН длинноволновая полоса спектра комплекса сдвигается батохромно от 540 нм при рН 5,5, достигая при рН 8 предельного значения 570 нм. При этом возрастает и оптическая плотность растворов. В слабокислой среде характер спектра комплексного соединения такой же, как в присутствии сульфонола. Следовательно, в данных условиях ОП-7 с комплексом не взаимодействует. При увеличении рН по мере ослабления связи $\text{O}-\text{H}$ гидроксильных групп ФФ становится возможным возникновение водородной связи с атомом кислорода полиоксиэтиленовой цепи ОП-7. Учитывая, что атом водорода гидроксильной группы ФФ в положении 3 является самым подвижным [3], можно предположить, что возникновение этой связи происходит с участием данного атома водорода. Аналогичное взаимодействие по гидроксильной группе ФФ в положении 2 маловероятно, так как ее атом водорода значительно менее подвижен. Это подтверждает и тот факт, что в присутствии ОП-7 максимум светопоглощения спектров комплексного соединения сдвинут батохромно меньше, чем в присутствии ЦП^+ . Тогда образующееся комплексное соединение должно соответствовать формуле



В присутствии стеарокс-6 (НПАВ) максимум оптической плотности комплекса также сдвигается батохромно с увеличением рН, но меньше, чем в присутствии ОП-7 (таблица). При этом вершина максимума становится несколько размытой. Растворы комплексных соединений, содержащие НПАВ, стабильны во времени, слабо опалесцируют и конус Тиндаля сильно выражен. Это говорит о том, что мицеллы ОП-7, образовавшиеся вокруг частиц комплексного соединения, имеют сравнительно большие размеры.

Было установлено, что все исследованные солюбилизованные комплексные соединения, независимо от концентрации ПАВ, не экстрагируются органическими растворителями, а только флотируются на границе раздела фаз. В качестве экстрагентов были использованы: бензол, толуол, хлороформ, дихлорэтан, этилацетат, диэтиловый эфир, изоамиловый и бутиловый спирты и др. Такое поведение комплексных

соединений можно объяснить неоднородностью характера поверхности солюбилизирующих их мицелл, то есть наличием у последних гидрофильных и гидрофобных участков поверхности. Гидрофильные участки обусловлены сольватированными, заряженными атомами ионов ПАВ или в случае НПАВ гидратированными атомами кислорода полиоксипропиленовых цепей. Гидрофобные участки поверхности мицелл в случае ионных ПАВ возникли в результате образования ионных ассоциатов ФФ с ионами ПАВ, а в случае НПАВ — наличия длинных гидрофобных углеводородных цепей, имеющихся в молекулах солюбилизатора. Флогацию трехкомпонентного комплексного соединения в присутствии ПАВ можно объяснить наличием гидрофобных и гидрофильных участков на поверхности мицелл солюбилизатора. Это согласуется с предложенными выше формулами.

Фотометрические характеристики комплексов меди с ФФ в присутствии различных ПАВ

ПАВ	pH	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (рН)
ЦП	3—11	595—598	7,3 (5,8)
Сульфенол	5—8	540	0,71 (5,9)
ОП-7	5,0—6,4	540	1,6 (5,8)
	6,9—7,8	560	4,0 (7,1)
	8,0—11	570	4,5 (9,0)
Стеарокс-6	5—8	550	4,0 (6,6)
	8—11	560	4,5 (9,6)

Таким образом, наиболее эффективным из исследованных ПАВ является ЦП. Растворы солюбилизованных этим ПАВ комплексных соединений подчиняются закону Бугера — Бера до концентрации 1 мкг Cu^{2+} /мл. Методом наименьших квадратов рассчитано уравнение калибровочной прямой для растворов с рН, равным 5,8: $A = 0,029 + 7,31 \times 10^4 C_{\text{Cu}^{2+}}$. Учитывая уменьшение концентрации свободного ФФ в растворе с увеличением концентрации ионов меди, по уравнению $C_{\text{ФФ}} = C_{\text{ФФ}}^0 - C_{\text{Cu}^{2+}}$ была рассчитана калибровочная зависимость комплекса меди, не содержащего свободного ФФ: $A = 7,43 \cdot 10^4 C_{\text{Cu} \cdot \text{ФФ}}$. Она показывает, что молярный коэффициент погашения ($\epsilon = 7,43 \cdot 10^4$) значительно больше, чем в случае использования желатины ($4,25 \cdot 10^4$ [2]). Это позволяет использовать данную фотометрическую реакцию для определения следовых количеств меди. Реакция обладает высокой воспроизводимостью результатов измерений оптической плотности, достаточной быстротой и простотой выполнения.

1. Давыдова Н. И. Аналитические свойства производных флуорона.— Учен. записки Саратов. ун-та, 1959, вып. 71, с. 227—232.
2. Ахмедов С. А., Татаев О. А., Голик Т. Ф. О взаимодействии ионов меди с некоторыми ТОФ.— Науч. сообщ. Дагест. ун-та, кафедра химии, 1969, вып. 5, с. 46.
3. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны.— М.: Наука, 1973.— 182 с.
4. Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б. Комплексообразование ионов индия с фенилфлуороном в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 4, с. 385—391.
5. Альбота Л. А., Заверач М. М. Применение метода переменного тока полярографии для определения критической концентрации мицеллообразования сульфенола, ОП-7 и N-цетилпиридиний бромиды.— Коллоид. журн., 1974, 36, № 5, с. 1022—1023.
6. Альбота Л. О., Сердюк Л. С., Заверач М. М. Комплексообразования ртути с дитизионом у присутствии N-цетилпиридиний хлориду.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1974, № 5, с. 437—439.
7. Изучение взаимодействия ванадия с триоксифлуоронами / В. П. Антонович, Ю. П. Чухрий, И. В. Матяшук, В. Г. Рыбалка.— Журн. аналит. химии, 1980, 35, вып. 2, с. 289—295.
8. Бирюк Е. А., Назаренко В. А., Равицкая Р. В. Взаимодействие индия с триоксифлуоронами.— Там же, 1969, 24, вып. 9, с. 1337—1340.

Черновицкий
государственный университет

Поступила 14 декабря 1981 г.
Вторично — 29 марта 1982 г.