

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu(II) И Ce(III) С АЛИЗАРИНОВЫМ КРАСНЫМ-S В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

А. Т. Пилипенко, В. Г. Сафронова

Для повышения контрастности реакции необходимо увеличить кислотные свойства реагента [1]. Это достигается введением в молекулу реагента π -акцепторных групп или применением органических растворителей. В данной работе более подробно изучено влияние органических растворителей на комплексы Cu(II) и Ce(III) с ализариновым красным-S (АК).

Для работы использовали 10^{-3} М раствор ализаринового красного («ч. д. а.»), перекристаллизованного из ледяной уксусной кислоты. Чистота препарата проверена хроматографически. 10^{-3} М растворы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ готовили растворением навески в дистиллированной воде. Растворителями («х. ч.») служили этанол, ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА). Необходимую

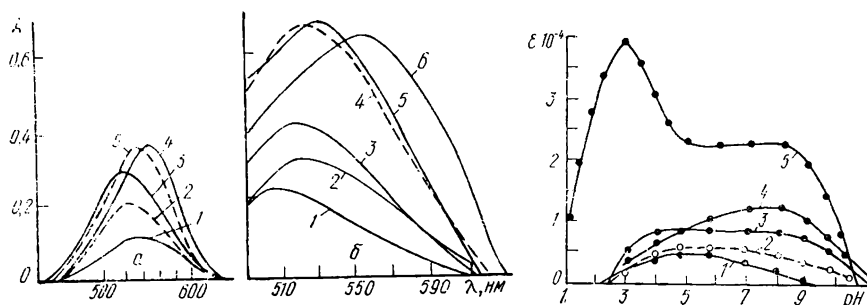


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов Ce(III) (а) и Cu(II) (б) с АК в водно-органической среде: 1—вода; 2—ацетон; 3—этанол; 4—ДМСО; 5—[ДМФА] = 66 об. %; 6—[ДМФА] = 90 об. %. $[\text{Ce}] = 8,8 \cdot 10^{-5}$, $[\text{Cu}] = 3 \cdot 10^{-4}$, $[\text{АК}] = 6 \cdot 10^{-4}$ М; рН 6; $l = 0,3$ см.

Рис. 2. Влияние кислотности на молярный коэффициент светопоглощения комплексов: 1— $\text{Cu}-\text{АК}-\text{H}_2\text{O}$, $\lambda = 490$ нм; 2— $\text{Ce}-\text{АК}-\text{H}_2\text{O}$, $\lambda = 540$ нм; 3— $\text{Ce}-\text{АК}-\text{ДМСО}$, $\lambda = 540$ нм; 4— $\text{Cu}-\text{АК}-\text{ДМСО}$, $\lambda = 540$ нм, [ДМСО] = 70 об. %; 5— $\text{Ce}-\text{Cu}-\text{АК}-\text{ДМСО}$, $\lambda = 540$ нм, [ДМСО] = 50 об. %.

кислотность раствора создавали с помощью растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. При определении кислотности водно-органических растворов учитывали поправку на изменение диффузионных и фазовых потенциалов [2, 3]. Для спектрофотометрических измерений использовали приборы ФЭК-56М, СФ-5, «Srecord».

Известно [4], что Cu(II) с АК образует комплекс при рН 4, $\lg K_{\parallel} = 5,5$. Соединение характеризуется полосой поглощения при 500 нм ($\epsilon = 3,2 \cdot 10^3$). Комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с АК образуются также в водной фазе при рН 4,7 [5]. Соединение Ce(III) с ализариновым красным-S характеризуется спектром с $\lambda_{\text{макс}} = 550$ нм ($\epsilon = 4 \cdot 10^3$). Данных о влиянии органических растворителей на комплексы Cu(II) и РЗЭ с АК в литературе нет.

Исследования показали, что при добавлении к данным комплексам Cu(II) и Ce(III) с АК органических растворителей, смешивающихся с водой, происходит не только увеличение оптической плотности, но и батохромное смещение их полос поглощения. Спектры поглощения сняты по отношению к раствору реактива в органическом растворителе (рис. 1). Максимальная оптическая плотность для комплексов меди и церия с АК наблюдается в водно-диметилформамидной и водно-диметилсульфоксидной средах. Для комплекса меди характерно изменение спектра поглощения в зависимости от концентрации ДМФА. При со-

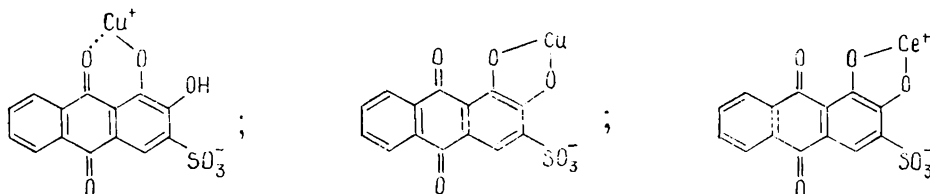
держании ДМФА до 70 об. %. комплекс характеризуется спектром с полосой поглощения при 520 нм, а при 90 об. % — 560 нм. Соотношение компонентов в комплексе меди с АК определено для водной, а также водно-диметилформамидной и водно-диметилсульфоксидной сред с помощью метода молярных отношений и изомолярных серий. Во всех случаях образуются соединения с соотношением $[Cu] : [AK] = 1 : 1$. Полученные спектрофотометрические данные комплексов представлены в таблице.

Спектрофотометрические характеристики комплексов Cu (II) и Ce (III) с ализариновым красным-S ($[Me] : [AK] = 1 : 1$)

Me^{n+}	ДМФА, %	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	pK_H
Cu(II)	0	500	3,2	5,456
	70	520	9,0	6,100
	90	560	15,0	—
Ce(III)	0	540	4,0	4,300
	80	560	13,5	5,640
Ce+Cu *	50	540	42,0	—

* $[Ce] : [Cu] : [AK] = 1 : 1 : 2$.

Комплекс Ce (III) с АК образуется в водной и водно-органической средах при pH 4—9 (рис. 2). Максимальная оптическая плотность комплекса наблюдается при 80 об. % ДМФА и ДМСО. Комплекс Ce (III) характеризуется полосой поглощения с $\lambda_{\max} = 555$ нм (ДМСО) и 560 (ДМФА), молярный коэффициент светопоглощения равен $1,35 \cdot 10^4$. Изучение соотношения компонентов по методу молярных отношений и изомолярных серий в водной и водно-органических средах показало, что $[Ce] : [AK] = 1 : 1$. По методу [6] определено число ионов водорода, выделяющихся в процессе комплексообразования. Так, при образовании одной молекулы комплекса меди с АК в водной и водно-диметилформамидной (70 об. %) средах выделяется один ион водорода, а в чистом ДМФА — два, что соответствует следующим структурным формулам:



В случае образования комплекса Ce (III) с АК и в водной, и водно-диметилсульфоксидной среде выделяются два иона водорода. Были определены константы нестойкости комплексов меди и церия с АК в водной и водно-органических средах по методу [7] (см. таблицу). Устойчивость комплексов с добавлением органических растворителей повышается на один порядок.

По методу сдвига равновесия определены сольватные числа для ДМФА в данных соединениях, во всех случаях они равны 1. Исследования показали, что ДМФА оказывает влияние на комплексы АК с такими ионами, как Cu (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Zn (II), Ce (III), Al (III), а ДМСО — только на ализарины Cu (II) и Ce (III). Таким образом, применение ДМСО, в отличие от ДМФА, позволяет не только увеличить предел обнаружения меди и церия, но и существенно повысить специфичность реакции.

При изучении влияния посторонних ионов на определение церия в виде комплекса с АК обнаружено, что ионы меди оказывают значительное влияние на оптическую плотность комплекса, что не является простым наложением окраски комплексов церия и меди с АК. По-види-

тому, в данном случае образуется разнометалльный комплекс Се—Се—АК (рис. 3). Данное соединение образуется в более кислой среде ($\text{pH}_{\text{опт}} 3$), по сравнению с однометалльными комплексами Си (II) и Се (III) (см. рис. 1). Для его образования необходим шестикратный избыток АК и семнадцатикратный избыток меди по отношению к содержанию церия. При добавлении диметилформаида и диметилсульфоксида происходит значительное увеличение оптической плотности разнометалльного комплекса Се—Си—АК. Оптимальная концентрация ДМСО и ДМФА составляет 50 об. %. Этот комплекс в водно-диметилсульфоксидной среде обладает высоким молярным коэффициентом светопоглощения $\epsilon = 4,2 \cdot 10^4$, что в три раза больше, чем соответствующие показатели для ализариноватов меди и церия

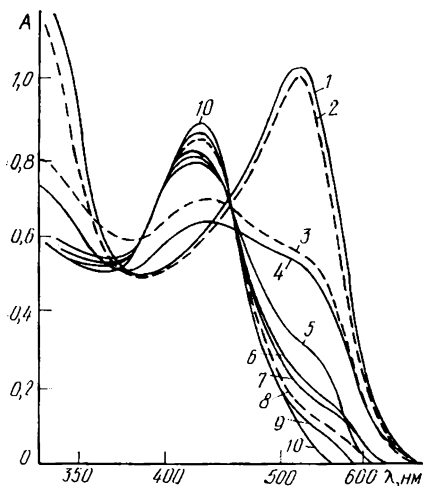
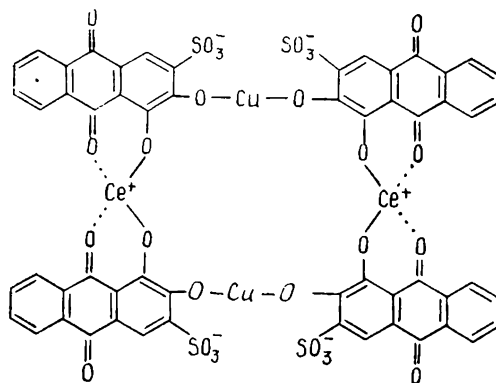


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов меди и церия с ализариновым красным-S: 1—Се—Си—АК—ДМСО; 2—Се—Си—АК—ДМФА; 3—Се—Си—АК— H_2O ; 4—Си—АК—ДМФА; 5—Си—АК—ДМСО; 6—Се—АК—ДМСО; 7—Се—АК—ДМФА; 8—Си—АК— H_2O ; 9—Се—АК— H_2O ; 10—АК. $[\text{AK}] = 4 \cdot 10^{-5}$, $[\text{Cu}] = 6 \times 10^{-4}$, $[\text{Ce}] = 6 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{ДМСО}] = 50$ об. %; $l = 0,3$ см; $\text{pH} 3$.

вместе взятых (см. таблицу). Соотношение компонентов в комплексе, определенное по методу сдвига равновесия и изомолярных серий, равно $[\text{Ce}] : [\text{Cu}] : [\text{AK}] = 1 : 1 : 2$ и подтверждено построением треугольной диаграммы состав — оптическая плотность. Замкнутый характер изохром на диаграмме свидетельствует об образовании в системе Се (III)—Си (II) — АК разнометалльного комплекса с соотношением $[\text{Ce}] : [\text{Cu}] : [\text{AK}] = 2 : 2 : 4$ или $1 : 1 : 2$. Определено число ионов водорода [6], выделяющихся в процессе реакции между медью, церием и АК; оно равно 4 на один атом Се (III). В литературе приведен подобный комплекс алюминия с ализариновым красным-S и кальцием [8]. Пользуясь данными [8] о строении комплекса Al—Са—АК и данными о соотношении компонентов в соединении Се—Си—АК, структуру изучаемого комплекса можно предположительно представить следующим образом:



1. Пилипенко А. Т., Скороход Е. Х., Савранский Л. И. Контрастность реакции комплексообразования некоторых металлов с ализарином в диметилформаидных растворах.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, 24, № 10, с. 1227—1229.
2. Александров В. В., Бурахович А. А. Физическая химия растворов.— М.: Наука, 1972.—307 с.
3. Бейтс Р. Определение рН.— Л.: Химия, 1968.—398 с.
4. Бишон Э. Индикаторы.— М.: Мир, 1976.—423 с.

5. *Комплексные соединения в аналитической химии: Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш.*— М.: Мир, 1975.—531 с.
6. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— М.: Химия, 1968.—304 с.
7. *Бабко А. К.* Вивчення внутрішньокмплєксних забарвлених сполук.— Наук. запіски Київ. ун-ту, 1937, вип. 3, с. 49—52.
8. *Козлов В. В., Сиднева К. М.* О светопрочности крапп-лаков из ализарина и некоторых его замещенных.— Журн. прикл. химии, 1950, 23, № 3, с. 317—326.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
22 декабря 1982 г.

УДК 546.562—547.298

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (I) С ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ

Е. С. Серeda, М. В. Артеменко, М. А. Клисенко, В. И. Коваль

Этилентииомочевина (ЭТМ) является продуктом обмена фунгицидного препарата этилен-бис-дитиокарбамата и, по мнению некоторых авторов [1, 2], проявляет токсическое действие на животных и человека. Поэтому взаимодействие этилентииомочевины с солями металлов, являющимися микроэлементами живых организмов, вызывает определенный научный интерес. Данное сообщение посвящено синтезу новых координационных соединений меди (I) с этим реагентом и изучению их физико-химических свойств.

Хлорид и бромид меди (II) образуют с ЭТМ комплексные соединения состава CuЭТМCl , CuЭТМBr и CuЭТМCl_2 [3, 4]. Степень окисления меди в полученных соединениях зависит от условий синтеза. Так, при сплавлении компонентов с последующей экстракцией реакционной смеси хлороформом образуются соединения меди (II). Если реакцию проводить в водном растворе и в сильнощелочной среде, то медь (II) восстанавливается до меди (I) и образуются соединения типа CuЭТМCl , CuЭТМBr .

Интересно было исследовать возможность взаимодействия ЭТМ с солями меди (II) в более простых условиях, а также изучить влияние анионов (I^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) на состав образующихся координационных соединений. Методики получения этих соединений и их аналитические данные (табл. 1) приведены ниже.

ЭТМ CuClH_2O (I). К насыщенному водному раствору хлорида меди (II) добавляли насыщенный водный раствор ЭТМ до изменения окраски раствора с голубой на зеленую, затем добавляли водный раствор хлорида меди (II) до выпадения белого осадка. Его отфильтровывали, промывали водой и метанолом, сушили и анализировали. Полученное соединение плохо растворяется в воде, не растворяется в органических растворителях.

ЭТМ CuBrH_2O (II), ЭТМ $\text{CuI}_2\text{H}_2\text{O}$ (III). К насыщенному водному раствору сульфата меди (II) добавляли насыщенный водный раствор ЭТМ до изменения окраски раствора с голубой на зеленую. К полученному раствору приливали водные растворы бромиды и иодида калия до выпадения белого или желтого осадков соответственно. Осадки отфильтровывали, промывали водой до исчезновения в фильтрате ионов бромиды или иодида, сушили и анализировали. Вещества плохо растворимы в воде и органических растворителях.

(ЭТМ) $_4\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IV), (ЭТМ) $_3\text{CuCH}_3\text{COO}$ (V). К насыщенным метанольным растворам сульфата или ацетата меди (II) добавляли насыщенный метанольный раствор ЭТМ до выпадения белых осадков. Их отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе. Полученные соединения хорошо растворяются в воде, плохо — в органических растворителях.