

УДК 542.61:543.062:546.882

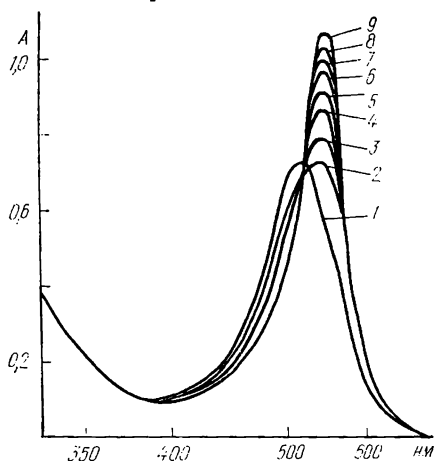
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ НИОБИЯ С БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОМ И *o*-НИТРОФЕНИЛФЛУОРОНОМ В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

А. Т. Пилипенко, Ю. В. Патратий, О. С. Зульфигаров

Ранее было показано [1], что введение в систему ион Nb (V) — бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) бидентатного органического лиганда обуславливает образование разнолигандного соединения, экстрагирующегося полярными органическими растворителями. Наиболее чувствительными являются реакции в случае триоксифлуоронов.

В данной работе приведены условия и механизм комплексообразования ниобия с БФГА и *o*-нитрофенилфлуороном (Н₃Р) в солянокислой среде. БФГА является типичным представителем гидроксамовых кислот. Кислотные свойства выражены у него слабо ($pK_a \sim 7,97$) и со многими элементами он образует комплексные соединения, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях [2].

o-Нитрофенилфлуорон относится к классу ксантеновых красителей — триоксифлуоронов [3]. С ионами металлов он образует комплексные соединения по *o*-оксихиноидной группе. Реакции образования триоксифлуоронатов отличаются высокой чувствительностью. Методика эксперимента заключалась в том, что в водной фазе смешивали растворы ниобия и реагентов, а затем равным объемом хлороформа извлекали разнолигандный комплекс ниобия. Предварительные опыты показали, что максимальный выход соединения достигается при концентрации соляной кислоты 3,8 М. При этом было замечено, что стояние около 2 ч хлороформных экстрактов, полученных из растворов с концентрацией HCl в интервале 1,6—2,2 М, вызывает батохромное смещение максимума



светопоглощения с 518 (А) до 540 нм (Б), а также увеличение интенсивности при 540 нм (рис. 1). Такой характер изменения электронных спектров при стоянии, по видимому, может быть обусловлен или изменением состава разнолигандного комплекса, или сольватационными эффектами.

Рис. 1. Влияние времени стояния хлороформных экстрактов разнолигандного комплекса Nb (V): 1—0; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50; 6—60; 7—75; 8—95; 9—120 мин. $C_{Nb} = 1,54 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л; $C_{БФГА} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{НФ} = 7,35 \cdot 10^{-5}$, HCl=1,6, LiCl=2,2 М; C₂H₅OH=13 % об.; $l=1$ см, «Specord UV-VIS».

Известно, что на экстракционные процессы существенно влияют сильные электролиты, проявляющие высаливающее и всаливающее действие [4, 5]. Кроме того, введение в водные растворы легкогидролизующихся ионов металлов анионов комплексообразователей (оксалат-, тартрат-, фторид-, хлорид- и др.) разрушает их полимерные формы, способствуя протеканию реакций комплексообразования.

Было рассмотрено концентрационное влияние хлористого лития на реакцию образования разнолигандного комплекса Nb (V) с БФГА и H₃R при концентрациях соляной кислоты 3,8 (1), 2,2 (2) и 1,6 М (3). С увеличением концентрации LiCl в 1-м случае интенсивность поглощения хлороформных экстрактов уменьшалась так же, как и при возрастании концентрации соляной кислоты (увеличение активности водородных ионов в присутствии электролитов обусловлено локализацией протона при низких концентрациях и дегидратацией при высоких

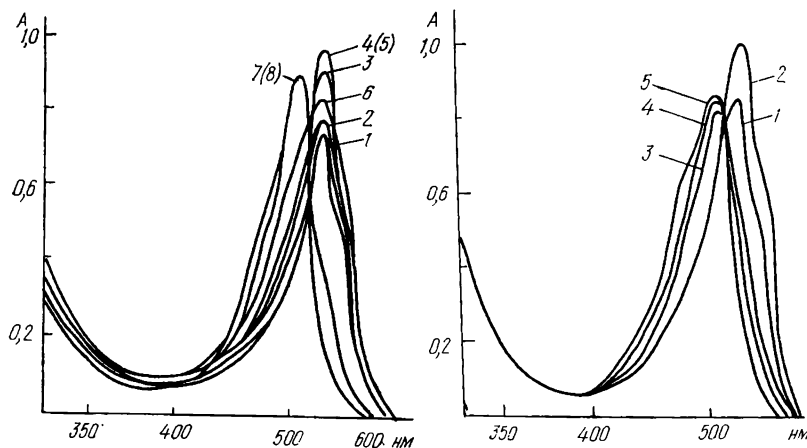


Рис. 2. Влияние концентрации хлорид-ионов (HCl+LiCl) на электронные спектры хлороформных экстрактов комплексов Nb (V) с БФГА и *o*-нитрофл: 1—1,6; 2—2,2; 3—2,8; 4—3,4; 5—4,0; 6—5,2; 7—6,4; 8—7,0 М. HCl=1,6 (2,2) М; C_{Nb}=1,54·10⁻⁵ г×ион/л; C_{HФФ}=7,35·10⁻⁵, C_{БФГА}=2,5·10⁻⁴ М; t_{ст}=2 ч; l=1 см.

Рис. 3. Влияние концентрации этанола на электронные спектры разнолигандных комплексов Nb (V): 1—5; 2—13; 3—20; 4—25; 5—28 % об. C_{HCl}=1,6 М; C_{Nb}=1,54·10⁻⁵ г·ион/л; C_{БФГА}=2,5·10⁻⁴ М, C_{HФФ}=7,35·10⁻⁵, C_{LiCl}=2,2 М; l=1 см.

концентрациях электролита [6]). Оба эти процесса вызваны также поляризацией водородной связи электролитом, что уменьшает выход разнолигандного комплекса. Характер влияния концентрации LiCl во 2-м и 3-м случаях аналогичен: увеличение содержания хлористого лития смещает равновесие (A↔B) в сторону B — после стояния хлороформных экстрактов в течение 2 ч. Затем наблюдается уменьшение поглощения при 540 нм (B) и увеличение при 518 (A) (рис. 2). Максимальный выход разнолигандного комплекса A достигается при концентрациях 1,6 М HCl и 4,8—5,4 М LiCl (ε=5,9·10⁴), а B — при 1,6 М HCl и 1,8—2,4 М LiCl, 2,2 М HCl и 1,2—1,8 М LiCl (ε=6,8·10⁴).

Так как растворы реагентов спиртовые, было рассмотрено концентрационное влияние этанола на выход комплексов. Введение в водную фазу этанола (более 9 % об.) при оптимальных концентрациях HCl и LiCl выхода A вызывает уменьшение интенсивности светопоглощения хлороформных экстрактов, что обусловлено глубокими сольватационными процессами. При концентрациях этанола до 13 % об. выход разнолигандного соединения увеличивается (возрастает растворимость комплекса в хлороформе, а также величина коэффициента распределения *o*-нитрофенилфлуорона — раствор сравнения желтел), дальнейшее повышение концентрации спирта увеличивает выход A, уменьшая поглощение экстрактов при 540 нм (рис. 3). Было обнаружено, что введение в водную фазу этанола (26—28 % об.) при оптимальных концентрациях HCl и LiCl выхода разнолигандного комплекса B равновесие сдвигается в сторону A, без предварительного стояния экстрактов. Максимальный выход разнолигандных комплексов A и B достигается при небольших концентрационных избытках *o*-нитрофенилфлуорона (~4-кратный). Стехиометрический коэффициент, определенный методом прямой линии Асмуса, равен единице для обоих комплексов.

В результате влияния концентрации бензоилфенилгидроксиламина на выход А и Б при содержании БФГА до $2,8 \cdot 10^{-4}$ М (Б) и $5 \cdot 10^{-4}$ М (А) интенсивность поглощения экстрактов увеличивается (рис. 4). Дальнейшее повышение концентрации БФГА вызывает уменьшение светопоглощения хлороформных экстрактов. Причем в случае Б характер изменения электронных спектров проходит через максимум соединения А (518 нм). Стехиометрический коэффициент БФГА, определенный методом прямой линии Асмуса, равен единице для обоих соединений.

Уменьшение выхода комплексов А и Б при избытке концентрации БФГА обусловлено тем, что в системах происходит конкуренция между

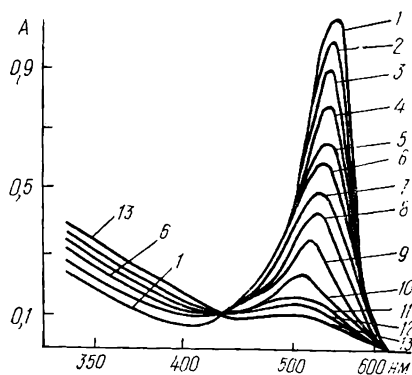
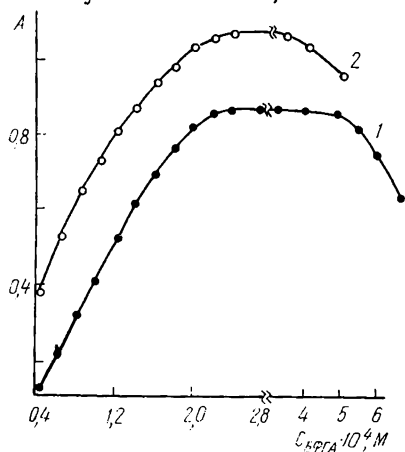


Рис. 4. Влияние концентрации БФГА на выход разнолигандных комплексов Nb (V) при $C_{HCl} = 1,6$ и $C_{LiCl} = 2,2$ М (1); $C_{HCl} = 3,8$ М; $C_{Nb} = 1,54 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л; $C_{HФФ} = 7,35 \times 10^{-5}$ М (2); $\lambda = 540$ (1) и 518 (2) нм; $l = 1$ см; 1 — $C_{C_2H_5OH} = 13$ и 2 — 9 % об.

Рис. 5. Влияние концентрации роданид-ионов (г·ион/л) на электронные спектры разнолигандного комплекса Б: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$; 4 — $3 \cdot 10^{-3}$; 5 — $4 \cdot 10^{-3}$; 6 — $5 \cdot 10^{-3}$; 7 — $6 \cdot 10^{-3}$; 8 — $8 \cdot 10^{-3}$; 9 — 10^{-2} ; 10 — $2 \cdot 10^{-2}$; 11 — $3 \cdot 10^{-2}$; 12 — $4 \cdot 10^{-2}$; 13 — $5 \cdot 10^{-2}$ г·ион/л. $C_{HCl} = 1,6$ и $C_{LiCl} = 2,2$ М; $C_{Nb} = 1,54 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л; $C_{БФГА} = 2,5 \cdot 10^{-4}$, $C_{HФФ} = 7,35 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{C_2H_5OH} = 13$ % об.; $l = 1$ см, «Specord UV-VIS».

образованием однороднолигандного комплекса $NbO(OH)L_2$ [7], экстрагирующегося хлороформом, и образованием разнолигандных комплексов с *o*-нитрофенилфлуороном. При небольших концентрациях БФГА равновесие сдвинуто в сторону А и Б, дальнейшее увеличение содержания реагента обуславливает конкурентное действие его относительно *o*-нитрофенилфлуорона, и равновесие сдвигается в сторону реакции образования $NbO(OH)L_2$ [7].

Для подтверждения соотношения между компонентами были выделены разнолигандные комплексы в твердом виде. После извлечения хлороформом из водной фазы, при оптимальных условиях образования, разнолигандные комплексы получали из экстрактов путем упаривания растворителя. Учитывая то, что БФГА и однороднолигандный комплекс ниобия с ним хорошо растворимы в бензоле, в отличие от разнолигандных комплексов, экстракты несколько раз тщательно промывали бензолом. Отмывку разнолигандных комплексов контролировали ионами Fe (III) (реакция на БФГА). Затем экстракты промывали водой, содержащей HCl, LiCl, этанол (оптимальные концентрации для комплексов А и Б). После этого растворяли разнолигандные соединения в хлороформе, фильтровали и экстракты упаривали досуха.

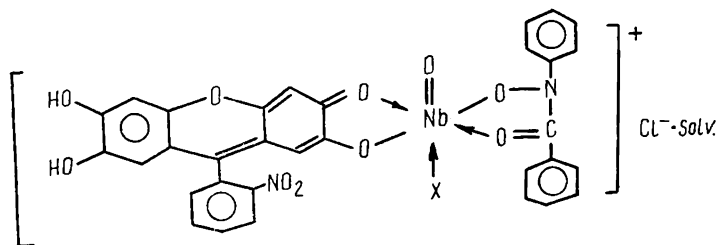
Элементный анализ содержания ниобия, углерода, азота подтвердил соотношение между компонентами и показал также наличие хлорида в составах разнолигандных комплексов в соотношении $Nb : Cl = 1 : 1$. На основании всех этих данных брутто-формулу комплексов можно представить в виде: $[NbO(C_{13}NO_2H_{10})C_{19}NO_7H_{10}]Cl$. Наличие хлорида во внешней координационной сфере подтверждается как методом электромиграции ионов, так и ионным обменом. Введение в си-

стему роданид-иона вызывало уменьшение интенсивности поглощения экстрактов в максимумах 518 и 540 нм и увеличение при 340 нм (рис. 5). Если бы хлорид был непосредственно связан с ниобием, то замена его на роданид вызывала бы или батохромное смещение максимумов, или увеличение поглощения экстрактов. Увеличение интенсивности при 340 нм обусловлено образованием $\text{NbO}(\text{SCN})\text{L}_2$ [7].

Интересно было выявить причины изменения электронных спектров хлороформных экстрактов разнолигандного комплекса Б при стоянии. Так как стояние водной фазы не вызывало никаких изменений при экстракции (электронные спектры хлороформных экстрактов Б при стоянии все же претерпевали изменения), то причину необходимо было искать в растворителях — спирт, хлороформ. При экстракции разнолигандного комплекса Б очищенным от спирта хлороформом (БФГА — хлороформный раствор, *o*-нитрофенилфлуорон в HCl) электронный спектр экстракта не претерпевал изменений, характеризовался $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм, но максимум был размыт и интенсивность намного ($\sim 3,5$ раз) меньше, чем в присутствии этанола.

Было рассмотрено концентрационное влияние ацетона и ДМФА на выход комплексов А и Б и их взаимопереход. Оказалось, что в этом случае также наблюдается изменение электронных спектров (переход А→Б в течение 2 ч). Однако значения молярного коэффициента поглощения разнолигандного комплекса Б в случае ацетона и ДМФА различны: $5,8 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^4$ соответственно. Эти результаты указывают на то, что батохромное смещение максимума хлороформного экстракта комплекса Б и увеличение поглощения при 540 нм обусловлены влиянием растворителей. Вначале комплекс извлекается со спиртом (ацетон, ДМФА), а дальше при стоянии происходит вытеснение его хлороформом, концентрация которого больше, то есть происходит пересольватация. Однако полной замены хлороформа этанолом (ацетон, ДМФА) не происходит, а конечный результат обусловлен синергизмом — совместным действием обоих растворителей. В противном случае при полной замене этанола (ацетон, ДМФА) значения молярных коэффициентов поглощения разнолигандного комплекса Б в присутствии этих растворителей (через 2 ч стояния), были бы одинаковы, а они различны. Это подтверждается сдвигом равновесия Б→А при увеличении концентрации хлорид-ионов (высаливание спирта) и этанола ($> 20\%$ об.).

Растворитель может оказывать действие на молекулу красителя в разнолигандном комплексе Nb (V) с БФГА и *o*-нитрофенилфлуороном (так как полосы при 518—540 нм обусловлены внутрелигандными переходами *o*-нитрофенилфлуорона и более чувствительны к растворителю), а также непосредственно на центральный ион в комплексах Nb (V) данной системы. *Транс*-положение связи Nb=O свободно и оно может быть занято любым нуклеофильным агентом (см. формулу). Эта связь слабая в молекуле, поскольку самая длинная, поэтому и наблюдаются изменения в электронных спектрах хлороформных экстрактов разнолигандного комплекса Б:



где X — нуклеофильный агент.

1. Патрагий Ю. В., Пилипенко А. Т., Шпак Э. А. Разнолигандные комплексы ниобия с бензоилфенилгидроксиламином и органическими электроотрицательными лигандами. — Укр. хим. журн., 1978, 44, № 9, с. 974—978.
2. Majumdar A. K. *N*-Benzoilphenylhydroxylamine and its analoges. — Oxford; New York: Toronto; Sydney; Braunschweig: Pergamon Press, 1972.—270 p.

3. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуорены. — М.: Наука, 1973.—179 с.
4. Etsuro Itamoto, Manabu Yamamoto, Yooyuki, Yamamoto. Salting-in of nitrobenzene and toluene by metal chelate electrolytes. — J. Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1974, 10, p. 1069—1076.
5. Coniay B. E., Novar D. M., Laliberte L. Salting-out and ionic volume behavior of some. Tetraalkylammonium salts. — J. Solut. Chem., 1974, 3, N 8, p. 683—711.
6. Roberts Noel K. Proton diffusion and activity in the presence of electrolytes. — J. Phys. Chem., 1976, 80, N 10, p. 1117—1120.
7. Пилипенко А. Т., Патратий Ю. В., Зульфигаров О. С. Комплексообразование ионов ниобия (V) с N-бензоилфенилгидроксиламином в солянокислой среде. — Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 5, с. 908—913.

Черновицкий
государственный университет

Поступила 04.05.83

УДК 543.062:546.8:547.632.415.1

ВЛИЯНИЕ БИСЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

М. М. Тананайко, Н. К. Кофанова

Многие из широко используемых в фотометрических методах анализа металлохромных реагентов образуют с металлами нерастворимые твердофазные продукты. Экстракция таких соединений затруднена, часто наблюдается ступенчатое взаимодействие в узких интервалах рН. Перечисленные недостатки можно устранить введением органических катионов или анионов, что приводит к образованию тройных или четверных соединений. Переход от комплексов с однородной координационной сферой к разнолигандным соединениям является одним из путей повышения селективности, чувствительности, контрастности реакции и способности к экстракции.

Целью данной работы являлось изучение условий улучшения реакций высокозарядных ионов металлов с пирокатехиновым фиолетовым (ПФ), широко используемым в качестве металлохромного реагента. Известно [1, 2], что использование четвертичных аммониевых оснований в реакциях с металлами и металлохромными реагентами может повысить контрастность и чувствительность реакций. Для этого мы апробировали ряд бисчетвертичных аммониевых солей (БЧАС).

Было исследовано влияние в качестве третьего компонента в реакциях комплексообразования следующих бисчетвертичных аммониевых солей: $[C_{22}H_{46}N_2O_4S]Cl_2$ — дихлорид бис-(N, N'-диметил, -N-карбопентоксиметил-N-этиленаммоний) сульфида — А-1; $[C_{32}H_{66}N_2O_4S]Br_2$ — дибромид бис-(N, N'-диметил, -N-карбодецоксиметил-N-этиленаммоний) сульфида — или бромтиония — БТ; $[C_{32}H_{66}N_2O_4S]Cl_2$ — дихлорид бис-(N, N'-диметил-N-этиленаммоний) сульфида или тиония — Т; $[C_{30}H_{62} \cdot N_2O_4]Cl_2$ — этония — Эт; $[C_{30}H_{62}N_2O_4]Br_2$ — бромэтония — БЭт; $[C_{20} \cdot H_{38}N_2O_4]Cl_2$ — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбопентоксиметиламмония) хлорида — А-6; $[C_{30}H_{58}N_2O_4]Cl_2$ — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбодецоксиметиламмония) хлорида — А-7; $[C_{30}H_{58}N_2O_4]Br_2$ — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбодецоксиметиламмония) бромид — А-8; $[C_{30}H_{58}N_2O_4]I_2$ — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбодецоксиметиламмония) иодида — А-9; $[C_9H_{17}N_2O_2]Cl$ — триэтилендиамино, -N-карбометоксиметиламмония хлорида — А-10; $[C_{36}H_{70}N_2O_4]Br_2$ — дибромид этилен-1,2-бис-(пиперидиноил-N-карбодецоксиметиламмония) — А-11; $[C_{22} \cdot H_{43}N_2O_4]Cl$ — этилен-1,2-бис-морфолинил-N-карбодецоксиметиламмония хлорида — А-12. Эти БЧАС отличаются от ранее описанных [3, 4] более сложной структурой, большей гидрофобностью и наличием других заместителей. Предварительные данные показали, что в исследуемых си-