

УДК 543:242. 422.3. 546.655. 547.235.2

А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, М.Н. Хомутова

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РЕДОКС-СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ (IV)—4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1 В РАСТВОРАХ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе церий (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в водной и водно-органических средах. Доказано восстановление церия (IV) до церия (III) с последующим его участием в реакции комплексообразования с одним из продуктов окисления молекулы реагента. Установлено, что в присутствии ацетонитрила образуется разнолигандный комплекс. Предложены две возможные аналитические формы, характеризующиеся различными минимальными пределами определения церия (IV).

Одной из актуальных задач аналитического контроля за содержанием различных металлов (М) в природных и промышленных объектах, является создание и разработка экспрессных и селективных методик их определения с использованием органических реагентов (ОР) [1]. Интерес представляют реакции комплексообразования с участием М и ОР, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) реакционных систем и, как следствие, форм и состояния их компонентов [2, 3]. Резко сужает круг М и ОР, способных принимать участие в таких реакциях без введения вспомогательных веществ, их относительная величина ОВП, которая обуславливает возможность взаимного окисления-восстановления, с последующим образованием устойчивого комплексного соединения (КС) определенной стехиометрии. Преимущество таких реакций в химическом анализе проявляется в увеличении их избирательности, при определении М в сложных по составу объектах [3, 4]. Один из ярких примеров таких реакций — чувствительная и достаточно селективная реакция хрома (VI) с бесцветным органическим реагентом — 1,5-дифенилкарбазидом в водном растворе, в ходе которой хром (VI) восстанавливается до хрома (III), а 1,5-дифенилкарбазид окисляется до 1,5-дифенилкарбазона с последующим образованием в качестве аналитической формы — малинового комплекса хром(III)—1,5-дифенилкарбазон.

К указанному типу реакций можно отнести взаимодействие ионов Hg (II) и Cr (VI) с одним из представителей азосоединений — 4-сульфо-2(4'-

сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин — КАН) [5—7] в растворах. Показано, что в результате окислительно-восстановительного процесса кармоазин окисляется до азоксисоединения (кармоазона) с последующим связыванием иона металла в его восстановленной форме в устойчивый комплекс и, как следствие, батохромного сдвига максимума светопоглощения на 80—90 нм.

Определенный интерес вызывают реакции взаимодействия ОР с сильными окислителями, обладающие большой величиной ОВП редокс-пары, что вызывает гипсохромный сдвиг максимума светопоглощения в УФ-область спектра. Так, наиболее чувствительные и селективные методы определения Ce (IV) основаны на реакциях окисления ОР и сопровождаются уменьшением интенсивности их окраски (метиленовый оранжевый, тропеолин, метаниловый желтый) [8]. Нами показано [9], что при взаимодействии ионов Ce (IV) ($E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.74$ В) с КАН происходит гипсохромный сдвиг максимума светопоглощения системы с образованием достаточно интенсивных полос при 250, 330 и 360 нм. Однако, как правило, отсутствует информация о стехиометрии, строении и особенностях образования продуктов взаимодействия подобных реакций, что в значительной мере затрудняет понимание химических основ таких редокс-систем при разработке новых, экспрессных и селективных методик определения ионов церия в природных и промышленных объектах.

В настоящей работе изучены особенности взаимодействия Ce (IV) с КАН в водных и водно-органических средах с учетом специфики данной ре-

акции и ее основных компонентов методами спектрофотометрии и потенциометрии. На основании выполненных экспериментов предложены две аналитические формы, связанные с продуктами данной редокс-реакции, которые могут быть положены в основу новых спектрофотометрических методов определения церия в УФ и видимой областях спектра.

Исходные растворы Се (IV) готовили растворением точных навесок $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной раствором H_2SO_4 , точную концентрацию которых устанавливали объемным методом с использованием аскорбиновой кислоты и индикатора — вариминового синего согласно методике [2]. Кармазин ($\text{NaO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_5\text{OH}\text{SO}_3\text{Na}$) — кристаллический порошок темно-красного цвета, с молекулярной массой 502 г/моль — устойчив на воздухе, хорошо растворим в воде и органических растворителях. Собственное светопоглощение водных растворов КАН приходится на $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы Се (IV) и КАН с концентрациями в пределах $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях Се (IV) : КАН в широком интервале рН. Светопоглощение полученных реакционных смесей регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200—700 нм, при толщине поглощающего слоя 1 и 3 см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации. Проведенные эксперименты показали, что стадия взаимного окисления-восстановления наиболее полно протекает при соотношении Се (IV) : КАН = 1:1 в интервале рН 1.5—2, а последующая стадия комплексообразования — при рН 10. Потенциометрическое титрование водного раствора Се (IV) ($C_{\text{Ce(IV)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $V_{\text{Ce(IV)}} = 6$ мл) проводили при температуре 20 ± 1 °С путем постепенного добавления водного раствора КАН ($\Delta V = 0.5$ мл; $C_{\text{КАН}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и фиксированием изменения ОВП реакционной смеси с помощью платинового электрода в качестве индикаторного на иономере ЭВ-74.

Эксперименты по изучению влияния органических растворителей на реакционную способность компонентов данной химической системы проводили с использованием наиболее широко распространенных представителей диполярных растворителей: этанол, ацетон, ацетонитрил, диметил-

ацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид, с содержанием не более 50 % об.

Результаты потенциометрического титрования раствора Се (IV) в интервале рН 1.5—2 водным раствором КАН представлены на рис. 1, из которого видно, что в процессе титрования наблюдается заметное снижение потенциала системы от 1.25 до 0.55 В, с выраженным скачком потенциала

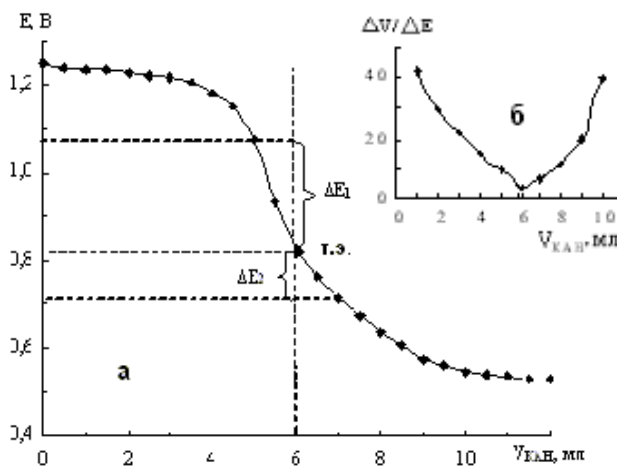


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования раствора церия (IV) водным раствором КАН: а — интегральная; б — дифференциальная.

ла и точкой эквивалентности (т.э.) при 0.83 В. Как следует из рис. 1, а, б, точка эквивалентности на кривой титрования приходится на 6 мл раствора КАН заданной концентрации, что отвечает соотношению Се (IV) : КАН = 1:1. Известно [10], что изменение ОВП системы до и после т.э., происходящее на фиксированный объем титранта, характеризует относительную силу реагирующих компонентов редокс-системы. Так, изменение потенциала системы Се (IV)—КАН, происходящее на $\Delta V = 1$ мл титранта, до достижения т.э. составляет $\Delta E_1 \approx 0.26$ В, а после т.э. — $\Delta E_2 \approx 0.10$ В, что свидетельствует об участии в окислительно-восстановительной реакции (ОВР) ионов Се (IV) — сильного окислителя и КАН — относительно слабого восстановителя.

Для подтверждения протекания ОВР и наличия восстановленной формы Се (III), которая существует в кислой среде ($\text{pH} \leq 2$) и характеризуется полосой светопоглощения в УФ-области спектра при 250 нм [8, 11], нами изучено изменение интенсивности светопоглощения реакционной смеси в интервале рН 0.5—8 при указанной выше

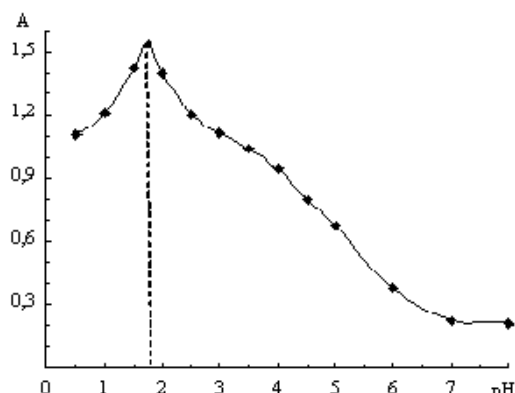


Рис. 2. Связь интенсивности светопоглощения ионов Се (III) при $\lambda_{\text{макс}}=250$ нм с кислотностью среды в редокс-системе Се (IV)—КАН. $C_{\text{Се(IV)}}=C_{\text{КАН}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

длине волны (рис. 2). Выраженный максимум на полученной кривой при pH 1.75 однозначно указывает на оптимальное значение pH восстановления ионов Се (IV) до Се (III) в данной системе. Однако, учитывая что уже в достаточно кислой области (pH 0—4.5) в разбавленных водных растворах ионы Се (IV) в значительной мере поддаются гидролизу и способны существовать в различных гидроксиформах [12], а при pH 4.5 происходит их осаждение в виде Се (ОН)₄, представляло интерес установить состав гидроксиформы Се (IV) при pH 1.75, которая вступает в ОВР с КАН. При этом сведения о количественном содержании и интервалах существования соответствующих гидроксиформ ионов Се (IV) в водных растворах ограничены и малоинформативны [13, 14]. Для восполнения недостающей информации нами изучены и проанализированы электронные спектры свето-

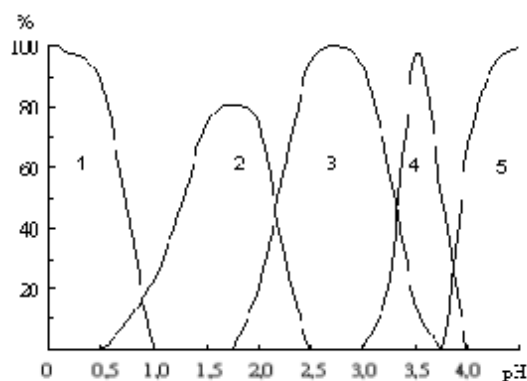


Рис. 3. Диаграмма распределения гидроксиформ Се (IV) в водном растворе в зависимости от кислотности среды: 1 — Се⁴⁺; 2 — Се(ОН)³⁺; 3 — Се(ОН)₂²⁺; 4 — Се(ОН)₃⁺; 5 — Се(ОН)₄.

поглощения водных растворов Се (IV), в указанных выше интервалах pH, в диапазоне длин волн 300—400 нм, соответствующих светопоглощению возможных гидроксиформ Се (IV). По результатам измерений построена диаграмма распределения обнаруженных гидроксиформ (рис. 3). Согласно данным рис. 2 и 3, можно утверждать, что реакционно-способной формой Се (IV), которая вступает в реакцию окисления—восстановления с КАН при pH 1.75, является Се(ОН)³⁺.

Доказательством протекания стадии взаимного окисления—восстановления в системе Се (IV)—КАН с образованием соответствующих продуктов служат электронные спектры светопоглощения, зарегистрированные в диапазоне длин волн 200—400 нм при ранее установленных оптимальных условиях, и, для сравнения, спектры исходного раствора КАН в области 500—600 нм (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в области 200—400 нм УФ-спектра наблюдаются три полосы: дуплет при 240—250 нм соответствует поглощению свободных ионов Се (III); полосы при 330 и 360 нм, по нашему мнению, соответствуют двум нитрозосоединениям (*o*-нитрозо-3-сульфонафтол-1 (НСол) и *n*-нитрозосульфонафталин (НСин)), которые являются продуктами окислительного диспропорционирования молекулы КАН по азогруппе. Следует отметить, что при заданной кислотности среды (pH 1.75) комплексообразование между новообразованными ионами Се (III) и потенциальным лигандом — НСол, в структуре которого имеется функционально-аналитическая группа не происходит. Известно [3, 15], что органические соединения, включающие указанную выше группировку и существующие в

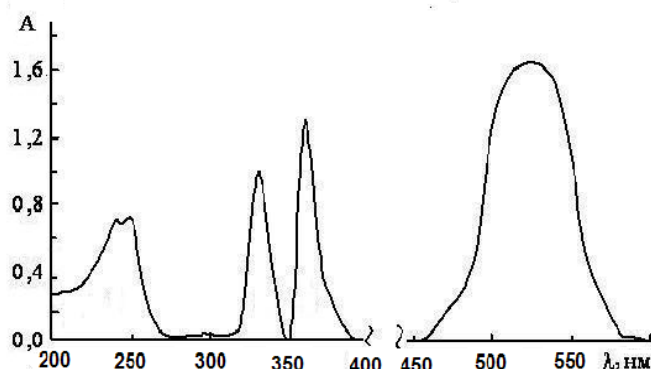
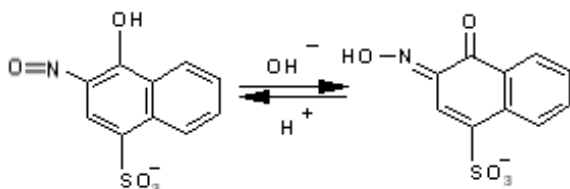


Рис. 4. Электронные спектры светопоглощения водных растворов кармоазина и продуктов его редокс-реакции с Се (IV) при pH 1.75. $C_{\text{Се(IV)}}=C_{\text{КАН}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

кислой среде, приобретают значительную способность к комплексообразованию с определенными формами ионов М в щелочной среде, вследствие внутримолекулярной перегруппировки с участием донорных атомов кислорода и азота, согласно схеме, с последующим участием ее в комплексообразовании:



Учитывая вышесказанное, для создания оптимальной кислотности среды протекания стадии комплексообразования после осуществления процесса взаимного окисления-восстановления в исследуемой химической системе постепенно повышали рН реакционной смеси ($\Delta\text{pH } 0.5$) с одновременной регистрацией спектров светопоглощения в диапазоне 200—700 нм. Результаты проведенного эксперимента показали, что максимальное связывание гидролизированных ионов Се (III) с НСол в новое КС наблюдается при рН 10 (рис. 5). Об этом свидетельствует исчезновение полос, характерных для свободных ионов Се (III) при 240—250 нм, продукта окисления НСол при 330 нм (рис. 4) и появление новой широкой полосы средней интенсивности при 640 нм (рис. 5, кривая 1б), отнесенной нами к продукту их взаимодействия. Полоса, отнесенная к поглощению НСин, осталась при неизменной длине волны 360 нм (рис. 5, кривая 1а). Следует отметить, что в данной реакционной системе при рН 10 осаждение Се (III)

в виде $\text{Ce}(\text{OH})_3$ не происходит вследствие кинетических затруднений данного процесса, в сравнении с более выгодной кинетикой реакции комплексообразования частично гидролизованной формы Се (III) с НСол.

Принимая во внимание ранее установленное соотношение реагирующих компонентов Се (IV) : КАН = 1:1, бидентатный характер НСол, а также координационное число Се (III), можно считать, что наблюдаемая широкая среднеинтенсивная полоса при 640 нм (рис. 5, кривая 1б) соответствует разнолигандному комплексу, во внутреннюю сферу которого кроме НСол входят гидроксогруппы и молекулы воды. Для подтверждения этого изучено влияние на стадию комплексообразования диполярных растворителей, молекулы которых способны вытеснять воду из внутренней координационной сферы металла комплексообразователя, что приводит к изменению химико-аналитических характеристик вновь образованного разнолигандного КС [16]. Установлено, что в присутствии ацетонитрила (40 % об.) наблюдается заметное повышение интенсивности полос поглощения, зарегистрированных в УФ- и видимой областях спектра (рис. 5, кривые 2а и 2б). Наблюдаемый эффект, несомненно, обусловлен способностью молекул ацетонитрила влиять на ближайшее окружение гидролизированных ионов Се (III) и возможностью вхождения его молекул во внутреннюю координационную сферу металла-комплексообразователя. Постоянство максимумов светопоглощения продуктов реакции в водной и водно-ацетонитрильной среде свидетельствует о неизменности характера взаимодействия реагирующих компонентов системы.

В качестве аналитических длин волн, которые могут быть использованы при разработке спектрофотометрических методик определения Се (IV) в различных объектах, выбраны полосы с максимумами при 360 и 640 нм, характеризующиеся различными химико-аналитическими свойствами.

Данные таблицы указывают на преимущества водно-ацетонитрильной среды, по сравнению с водным раствором, о чем свидетельствует увеличение молярных коэффициентов светопоглощения выбранных аналитических форм, снижение минимального предела определения Се (IV) до 0.8 мкг/мл, а также расширение диапазона рабочих концентраций. Величина $\text{p}K_{\text{уст}}$ свидетельствует о высокой устойчивости КС в водной и водно-ацетонитрильной среде, что, несомненно, связано с эф-

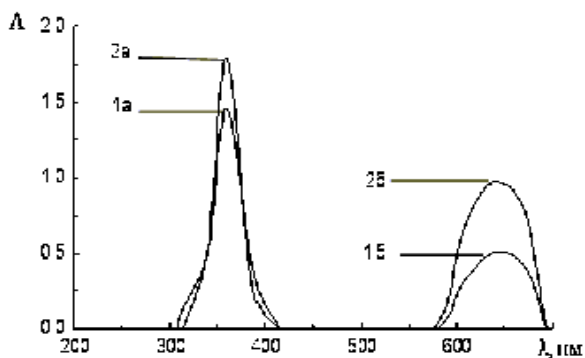


Рис. 5. Электронные спектры светопоглощения редокс-системы Се (IV)—КАН при рН 10: 1а,1б — водный раствор; 2а,2б — водно-ацетонитрильный раствор. $C_{\text{Се(IV)}} = C_{\text{КАН}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Химико-аналитические характеристики продуктов реакции в системе Се (IV)—КАН в водной и водно-ацетонитрильной средах

Аналитическая форма	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$pK_{\text{уст}}$	$C_{\text{диапазон}}$, мкг/мл	Уравнение градуировочного графика
{НСин·(H ₂ O) _n }	360	2.50	—	7.0–40.0, <i>l</i> =1	$y=0.1826c + 0.4290$, $R^2 = 0.9814$
{НСин·(CH ₃ CN) _m }	360	6.20	—	2.2–50.4, <i>l</i> =1	$y=0.5526c + 0.0575$, $R^2 = 0.9917$
				0.8–8.4, <i>l</i> =3	$y=0.2354c - 0.0080$, $R^2 = 0.9917$
[Ce ^(III) НСол(ОН) _x (H ₂ O) _y]	640	1.02	7.5	9.7–30.0, <i>l</i> =1	$y=0.0400c + 0.0700$, $R^2 = 0.9524$
[Ce ^(III) НСол(ОН) _x (CH ₃ CN) _y]	640	2.05	10.6	4.2–84.0, <i>l</i> =1	$y=0.1862c + 0.0265$, $R^2 = 0.9952$
				0.8–8.4, <i>l</i> =3	$y=0.0598c - 0.0036$, $R^2 = 0.9917$

фектом хелатирования в процессе комплексообразования Се (III) с НСол.

Таким образом, в данной работе, изучены особенности комплексообразования в окислительно-восстановительной системе Се (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в водной и водно-органических средах. Доказано восстановление Се (IV) до Се (III) с последующим его участием в реакции комплексообразования с одним из продуктов окисления молекулы КАН. Предложены две возможные аналитические формы, характеризующиеся различными минимальными пределами определения, каждая из которых может быть использована при разработке спектрофотометрических методик определения Се (IV) в различных по составу объектах с кармоазинном в качестве реагента.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості реакції комплексоутворення в окисно-відновній системі церій (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 у водному та водно-органічних середовищах. Доведено відновлення церію (IV) до церію (III) та його участь у реакції комплексоутворення з продуктом окислено-відновного розщеплення молекули реагенту. Встановлено, що у присутності ацетонітрилу утворюється різнолігандний комплекс. Запропоновані дві можливі аналітичні форми, які характеризуються різною межею визначення церію (IV).

SUMMARY. The features of the complexation reaction in cerium (IV)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1 oxidation-reduction system in aqueous and water-organic media have been studied. The cerium (IV) reduction to cerium (III) and the subsequent participation of the latter in the complexation reaction with one of the products of the reactant molecule oxidation has been proved. The heteroligand complex formation have been found in the presence of acetonitrile. Two possible analytical forms with different minimal thresholds of cerium (IV) detectability have been supposed.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 22.06.2009

- Будников Г.К. // Сорос. образоват. журн. -2000. -6, № 3. -С. 45—51.
- Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. -М.: Химия, 1968.
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
- Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. -М.: Едиториал УРСС, 2002.
- Кравцова Н.М. // Тр. комиссии по аналит. химии. -1958. -8 (XI). -С. 161—167.
- Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 7. -С. 7—12.
- Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Вісн. Харків. ун-ту. -2008. -№ 820, вып.16, № 39. -С. 136—141.
- Полужтов Н.С., Кононенко Л.И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1968.
- Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Одесса. -2007. -С. 247—248.
- Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. -Изд-во Казанского ун-та, 1986.
- Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). -Изд-во. Томского ун-та, 1961.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
- Трубачева Л.В., Печурова Н.И. // Журн. аналит. химии. -1981. -26, вып. 12. -С. 3254—3258.
- Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 12. -С. 2090—2098.
- Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія. Вуглеводні та їх функціональні похідні. Кн.2. -Харків: Основа, 1996.
- Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.