

УДК 543.4:546.74

**КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ
С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

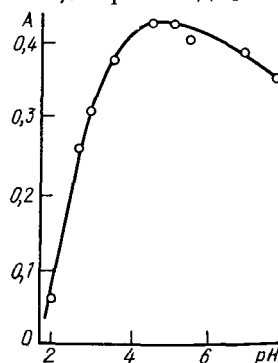
А. Т. Пилипенко, Н. А. Дьяченко

Комплексообразование ионов металлов с гетероциклическими азокрасителями в водно-органических средах исследовано в работах [1—3]. Отмечается повышение контрастности и селективности реакций в водно-органических растворах по сравнению с водными. Увеличение селективности определения платины с ПАР в водно-органических средах авторы [3] связывают с лабилизацией ее аквокомплекса органическими растворителями. Данные по исследованию комплексообразования никеля с ПАР в водно-органических растворителях в литературе отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия Ni (II) с ПАР в водно-органических средах.

В работе использовали дважды перекристаллизованный из этанола ПАР марки «геапал». Раствор никеля готовили растворением сульфата металла. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56, спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Spesord». Необходимое значение pH создавали добавлением 0,1 М раствора HCl и KOH и контролировали на pH-метре pH-262.

Никель с ПАР в водно-этанольном, водно-ацетоновом и водно-диметилформамидном растворах образует два вида комплексов в зависимости от кислотности среды. В кислой области в интервале pH 4,0—5,5 образуется комплекс, характеризующийся двумя максимумами поглощения при 415 и 520 нм. Зависимость оптической плотности от pH для комплекса Ni (II) с ПАР в 50 %-ном водно-ацетоновом растворе приведена на рис. 1. В щелочной области при pH 8,0—9,5 происходит образование комплекса, поглощающего при 500 нм. Для установления стехиометрии комплексов использовали методы изомольных серий и Бента — Френча. Данные определения состава комплексов Ni (II) с ПАР в 50 %-ном водно-диметилформамидном растворе по методу Бента — Френча приведены на рис. 2.

Рис. 1. Влияние pH на образование комплекса Ni с ПАР в 50 %-ном водно-ацетоновом растворе. $C_{Ni} = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $C_{ПАР} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ М; светофильтр № 6, $l = 1$ см.



Установлено, что в водно-органических растворах (этанол, ацетон, диметилформамид) в кислой и щелочной среде происходит образование комплексов с одинаковым соотношением компонентов, равным 1:2. Опытами по электромиграции показано, что первые из них электронейтральны, а вторые заряжены отрицательно. Очевидно, в кислой среде происходит образование комплексов никеля с однократно диссоциированным анионом реагента, а в щелочной — с анионом, диссоциированным по обеим OH-группам.

Исследовано влияние концентрации органической добавки (этанола, ацетона, диметилформаида) на спектры поглощения комплексов никеля с ПАР. В кислой среде при увеличении концентрации органического растворителя до 40 % происходит увеличение оптической плотности в максимуме светопоглощения, обусловленное увеличением растворимости комплекса в этих условиях. Дальнейшее увеличение концентрации органического растворителя приводит к незначительному

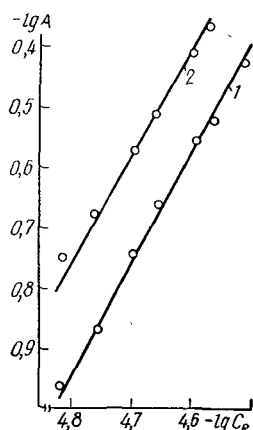


Рис. 2. Логарифмическая зависимость оптической плотности комплексов Ni с ПАР от концентрации ПАР в 50 %-ном водно-диметилформамидном растворе: 1 — pH 5 (светофильтр № 6, $l=1$ см); 2 — pH 9 (светофильтр № 5, $l=0,5$ см). $C_{Ni}=1,5 \cdot 10^{-5}$ М.

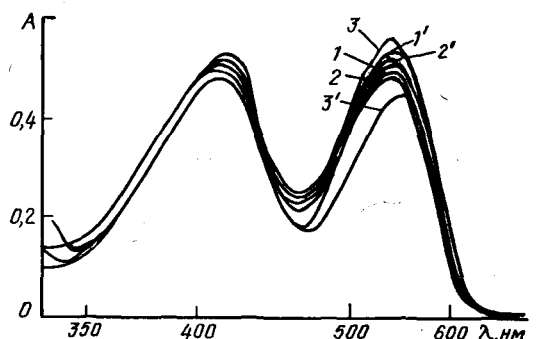


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов Ni с ПАР в водно-органических растворах: 1—3—50 % этанола, ацетона и диметилформаида соответственно; 1'—3'—70 % органического растворителя соответственно. pH 4,5; $C_{Ni}=1,5 \cdot 10^{-5}$, $C_{ПАР}=3 \cdot 10^{-5}$ М.

повышению интенсивности длинноволновой полосы поглощения комплекса и смещению ее максимума поглощения на 10—15 нм в длинноволновую область (рис. 3). Для диметилформамидных растворов с увеличением концентрации органического растворителя наблюдается сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область и появление плеча при 540 нм. Интенсивность поглощения при этом уменьшается. Известно, что в водно-органических смесях с различным содержанием воды происходит сольватация катионов металлов и реагентов [4]. Возможно, в водно-диметилформамидных растворах сольватационный эффект проявляется в большей степени.

В щелочной области увеличение концентрации органического растворителя до 70 % оказывает аналогичное действие на спектры поглощения, что и в кислой среде.

Комплекс никеля с ПАР, образующийся в кислой среде в 40 %-ном водно-ацетоновом растворе, использован для фотометрического определения никеля. Реакция достаточно чувствительна ($\epsilon=3,2 \cdot 10^4$) и контрастна ($\Delta\lambda=130$ нм). Предел обнаружения составляет 2,4 мкг Ni в 25 мл. Применение водно-органической среды приводит к повышению селективности реакции по сравнению с водными растворами. Определению никеля не мешают Zn, Pb, Mn (II), In, которые в этих условиях не взаимодействуют с ПАР. Мешают — железо, медь и кобальт. Небольшие количества меди (до 100 мкг) могут быть замаскированы 1 %-ным раствором тиомочевины при pH 4,0. Железо маскируется лимоннокислым натрием при pH 4,5—5,0. Исследовано влияние железа на определение никеля с ПАР в 40 %-ном водно-ацетоновом растворе. Результаты определения никеля в присутствии различных количеств железа при маскировании последнего 2 мл 10 %-ного раствора лимоннокислого натрия приведены в табл. 1. Разработанная методика применена для определения никеля в чугунах и низколегированной стали.

Для определения никеля в чугунах навеску образца 0,1 г растворяли при нагревании в 10 мл разбавленной (1 : 4) H_2SO_4 . После прекра-

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