

УДК 541.49:546.74

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ МЕДЬ (II) —  
ДИФЕНИЛКАРБАЗОН СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

А. Т. Пилипенко, Л. Л. Шевченко, В. В. Доманская

Комплекс, образуемый медью (II) с дифенилкарбазоном ( $H_2R$ ), применяется для фотометрического определения меди [1, 2]. Дополнительное введение аминов улучшает экстракционное разделение дифенилкарбазонатов металлов и позволяет проводить атомно-абсорбционное определение меди [3]. Интерес исследователей к поиску новых реагентов среди его производных обусловлен селективностью дифенилкарбазона [4].

Цель настоящей работы — изучить состав и строение комплекса меди (II) с дифенилкарбазоном, поскольку они исследованы недостаточно, часто без надежного контроля очистки реактива [5]. Известно, что комплекс меди с дифенилкарбазоном неустойчив во времени. Для подбора условий к 0,0004 М водному (или другому) раствору соли меди прибавляли двукратное эквимольное количество раствора реактива в испытуемом растворителе и экстрагировали комплекс. Из таблицы видно, что время обесцвечивания зависит от аниона исходной соли, а также от растворителя. По кинетической устойчивости комплекса их можно расположить соответственно в ряды  $Cl^- < SO_4^{2-} < NO_3^-$  и этанол < четыреххлористый углерод < диметилформамид < хлороформ < толуол < бензол. Для исследования состава комплекса были выбраны бензолные экстракты, скорости разложения — ацетоновые растворы.

**Время обесцвечивания (мин) в системе  $[Cu^{2+}]:[H_2R]=1:2$**

Растворитель	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Этанол	5	3,8	6
Ацетон	8	0	7,5
$CCl_4$	17	11	16
ДМФА	22	7	25
$CHCl_3$	46	34	45
Толуол	65	57	120
Бензол*	1,5	1	1

\* Время измерено в сутках.

Изучение кинетики разложения комплекса в ацетоне (рис. 1) позволило определить константу скорости реакции  $K = (3,0 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

В отличие от реакции разложения комплекса в водно-этанольной среде [4] в ацетоне порядок реакции не равен единице, что следует из непостоянства времени полураспада (см. рис. 1) и нелинейной зависимости логарифма оптической плотности комплекса от времени. Реакция не подчиняется также уравнению второго порядка. Она не является мономолекулярной, на что указывает влияние аниона и растворителя.

Для исследования состава и прочности комплекса в бензольных экстрактах применяли бензол марки «х. ч.» без дополнительной очистки. Дифенилкарбазон получали и очищали, как описано ранее [6]. 0,002 М раствор дифенилкарбазона в бензоле готовили в день проведения эксперимента, 0,002 М водный раствор соли меди (II) приготавливали из  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «х. ч.» на бидистилляте. Так как комплекс светоустойчивее, использовали посуду из коричневого стекла. Перед экспериментом ее мыли хромовой смесью и трижды споласкивали бидистиллятом.

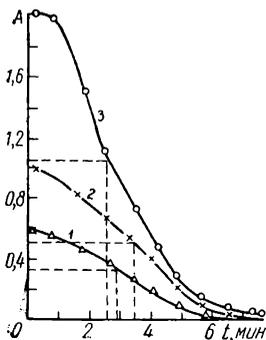


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ацетоновых растворов  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] : [\text{H}_2\text{R}] = 1 : 2$  от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , М: 1— $4 \cdot 10^{-4}$ ; 2— $2 \cdot 10^{-4}$ ; 3— $1 \cdot 10^{-4}$ . (ФЭК-Н-57;  $l = 0,3$  см;  $\lambda = 536$  нм.)

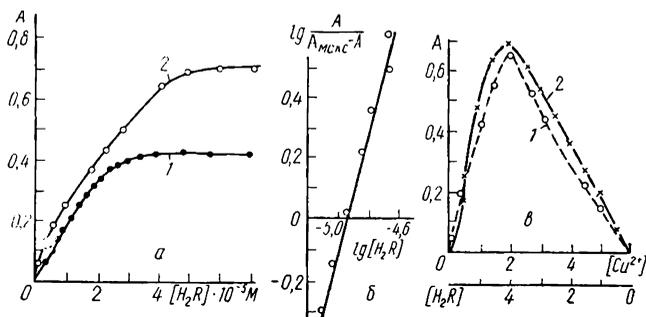


Рис. 2. Спектрофотометрическое исследование состава комплекса меди с дифенилкарбазоном в бензольных экстрактах. а. Метод сдвига равновесия при различной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , М: 1— $1 \cdot 10^{-5}$ ; 2— $2 \cdot 10^{-5}$ . ( $l = 0,5$  см; рН 6.) б. Логарифмическая обработка кривой 2 (рис. 2, а). в. Изомольные серии при  $[\text{H}_2\text{R}] = [\text{Cu}^{2+}]$ , М: 1— $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $l = 0,5$  см; 2— $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $l = 0,3$  см. (рН 6.)

Для определения соотношения медь (II) : дифенилкарбазон использовали метод сдвига равновесия и изомольных серий. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-5 или ФЭК-Н-57 с зеленым светофильтром ( $\lambda = 536$  нм,  $\varepsilon = 8,0 \cdot 10^4$ , что превышает значение  $\varepsilon = 6,8 \cdot 10^4$  в толуоле [7]).

Перегиб кривой насыщения наблюдался при соотношении  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{H}_2\text{R}] = 1 : 2$  (рис. 2, а), при логарифмической обработке этих данных получен тангенс угла наклона 1,98 (рис. 2, б) и 1,86 (не приведен). В изомольных сериях максимум оптической плотности наблюдался при том же соотношении (рис. 2, в).

При длительном стоянии бензольного экстрагента в темноте выделяются почти черные кристаллы. В них были определены медь (иодометрией) и азот (микрометодом по Дюма), что также соответствует соотношению  $\text{Cu} : \text{H}_2\text{R} = 1 : 2$ . Найдено, %:  $\text{Cu}$  11,61;  $\text{N}$  20,48. Вычислено, %:  $\text{Cu}$  11,69;  $\text{N}$  20,68.

По данным методов изомольных серий и сдвига равновесия (см. рис. 2, а, в) рассчитали константы устойчивости

$$\beta_{\text{к}} = \frac{[\text{Cu}(\text{HR})_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HR}^-]^2}$$

В методе изомольных серий принимали

$$[\text{Cu}(\text{HR})_2]_{\text{равн}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{общ}} \cdot \frac{A}{A_{\text{макс}}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{общ}} - [\text{Cu}(\text{HR})_2]_{\text{равн}}$$

$$[\text{HR}^-]_{\text{равн}} = \frac{\{[\text{H}_2\text{R}]_{\text{общ}} - 2[\text{Cu}(\text{HR})_2]_{\text{равн}}\} K_{\text{H}_2\text{R}}}{[\text{H}^+]}$$

где константа диссоциации реактива  $K_{\text{II}2\text{R}} = 1 \cdot 10^{-8}$  [8];  $A_{\text{макс}}$  — максимальное значение оптической плотности;  $A$  — наблюдаемое в данных условиях значение. Значения, полученные по данным метода сдвига равновесия  $\beta_{\text{K}} = (2,22 \pm 0,02) \cdot 10^{17}$ , удовлетворительно совпадают с  $\beta_{\text{K}} = 2,63 \cdot 10^{17}$  (метод изомолярных серий) и превышают значения для толуольных экстрактов [7].

Чтобы определить число протонов, вытесняемых медью из молекулы дифенилкарбазона, использовали, согласно [9], спектрофотомет-

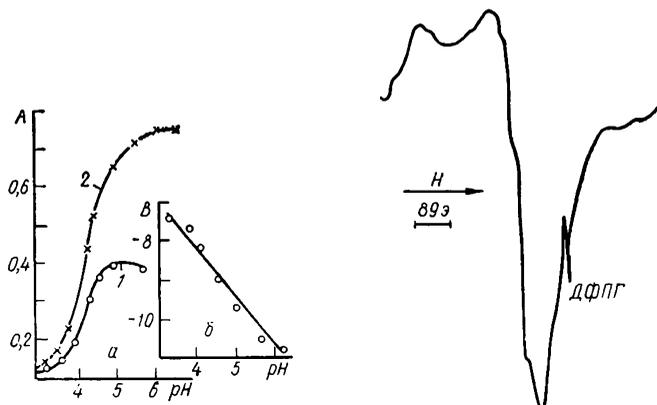


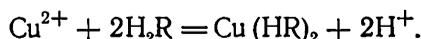
Рис. 3. Зависимость оптической плотности бензольного экстракта системы  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{H}_2\text{R}] = 1 : 2$  от рН водной фазы (а) при различной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , М: 1— $2 \cdot 10^{-5}$ ; 2— $8 \cdot 10^{-5}$  ( $l = 0,5$  см) и зависимость  $B$  от рН при  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$  М (б).

Рис. 4. Спектр ЭПР поликристаллического образца  $\text{Cu}(\text{HR})_2$  при комнатной температуре.

рическую зависимость бензольных экстрактов с соотношением  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{H}_2\text{R}] = 1 : 2$  от рН (рис. 3, а). Затем находили зависимость  $\lg B$  от рН (рис. 3, б), где

$$B = \frac{A_{\text{макс}} \left( [\text{H}_2\text{R}]_{\text{общ}} - 2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{общ}} \frac{A}{A_{\text{макс}}} \right)^2}{A}$$

Найденные значения тангенса угла наклона 1,16 и 1,30 соответствуют вытеснению одного протона из молекулы:



Для комплекса  $\text{Cu}(\text{HR})_2$  в твердом состоянии (суспензия в вазелиновом масле) в ИК-спектре, измеренном на спектрофотометре UR-10, исчезает полоса валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$ , наблюдаемая в дифенилкарбазоне при  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о переходе реактива при комплексообразовании в енольную форму. Для этого же образца в спектре ЭПР, измеренном на радиоспектрометре РЭ 1301 ( $\nu = 9320$  МГц), наблюдается сигнал, характерный для аксиальной симметрии  $g$ -тензора (рис. 4). Значения  $g_{\parallel} = 2,25$ ,  $g_{\perp} = 2,05$ , рассчитанные методом характеристических точек, и вычисленное по ним  $g_0 = 2,12$ , характерны для атомов меди (II) в координации кислорода и азота.

1. Лапин Л. Н. Применение дифенилкарбазона для фотометрического микроопределения меди в крови, моче и тканях.— Биохим. журн., 1957, 22, № 5, с. 825—829.
2. Лапин Л. Н., Рейс Н. В. Применение дифенилкарбазона для определения меди в железе и стали.— Журн. аналит. химии, 1958, 13, № 2, с. 426—429.
3. Бровко И. А., Назаров Ш. Н., Риш М. А. Атомно-абсорбционное определение Zn, Cd, Co Cu и Ni после экстракционного концентрирования в системе дифенилкарбазон — пиридин — толуол.— Там же, 1974, 23, № 12, с. 2387—2390.
4. Czeek N., Friese B., Umland F. Asymmetrically substituted diphenylcarbazones as chelate formers.— Anal. chim. acta, 1980, 121, N 2, p. 275—279.

5. *Balt S., van Dalen E.* The reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with cations. Pt IV. Cations of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn and Pb.—Anal. chim. acta, 1963, 29, N 5, p. 466—471.
6. *Пилипенко А. Т., Шевченко Л. Л., Волосович С. П.* Исследование системы ртуть (II) — дифенилкарбазон спектроскопическими методами.—Укр. хим. журн., 1978, 43, № 12, с. 1316—1319.
7. *Balt S., van Dalen E.* Extraction dissociation constants of the carbazone complexes.—Anal. chim. acta, 1964, 30, N 5, p. 434—442.
8. *Бабко А. К., Гетьман Т. Е.* Изучение реакции молибдена с дифенилкарбазидом и дифенилкарбазоном.—Укр. хим. журн., 1966, 27, № 6, с. 807—811.
9. *Назаренко В. А., Антонович В. П.* Триоксифлуороны.—М.: Наука, 1973.—181 с.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила  
7 июня 1982 г.

УДК 543+511.49+546.92

## МОНОЯДЕРНЫЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (IV)

Л. В. Калабина

Методом растворимости нами было изучено состояние платины (IV) в перхлоратных растворах [1, 2]. По данным влияния pH на растворимость гидроксида платины с использованием некоторых соотношений, лежащих в основе метода Бьеррума, рассчитаны константы устойчивости гидроксокомплексов платины (IV) [3]. Однако эти данные получены при определенных допущениях и нуждаются в экспериментальной проверке.

В настоящей работе методом сравнительного электролиза определили величину среднего заряда ионов платины (IV) в перхлоратных растворах при различных значениях pH и на основании полученных данных рассчитали константы диссоциации гидроксокомплексов платины. Исследования проводили в интервале кислотности среды 4 н. HClO<sub>4</sub> — pH 12 при концентрации платины  $1,44 \cdot 10^{-8}$  —  $6,12 \cdot 10^{-8}$  моль/л; при таких условиях платина не образует гидролитических полимеров [1]. Раствор платины получали растворением гидроксида Pt(OH)<sub>4</sub> в 10 н. HClO<sub>4</sub> [2]. В качестве исходных использовали растворы платины концентрацией  $7,20 \cdot 10^{-6}$  и  $3,06 \cdot 10^{-5}$  моль/л в 6 н. HClO<sub>4</sub>.

Таблица 1

Сравнительный электролиз перхлоратных растворов платины (IV) ( $\mu \geq 1,0$ )

		Ион сравнения—кобальт* (Co <sup>2+</sup> )									
[HClO <sub>4</sub> ], н.	pH	Кобальт, г-ион/л			Платина (IV), г-ион/л			Средний +Z <sub>Pt</sub>	D <sub>Pt</sub>	pI	
		до диализа (×10 <sup>4</sup> )	n <sub>ст</sub> ·10 <sup>5</sup>	Э <sub>ст</sub> ·10 <sup>5</sup>	до диализа (×10 <sup>3</sup> )	n <sub>х</sub> ·10 <sup>6</sup>	Э <sub>х</sub> ·10 <sup>6</sup>				
4,0	—1,20	6,55	2,00	2,49	1,44	0,47	0,69	3,9	1,1	5,	
3,0	—0,91	6,55	1,45	2,52	1,44	0,35	0,77	3,3	1,1	5,	
2,0	—0,20	6,55	0,75	4,17	1,44	0,15	1,54	2,6	0,9	7,	
1,0	0,22	6,55	1,19	4,56	6,12	1,15	4,56	2,1	1,0	8,	
0,5	0,50	6,55	2,46	5,59	6,12	2,42	5,37	1,9	1,1	9,	
0,1	1,15	6,55	1,70	5,01	6,12	1,54	3,54	1,4	1,0	9,	
—	1,98	3,28	2,68	5,49	6,12	5,22	7,25	0,8	1,0	11,	
—	3,02	3,28	1,40	5,01	6,12	2,95	5,23	0,5	1,1	12,	
—	4,20	4,16	1,58	5,65	6,12	2,37	2,49	0,0	1,1	12,	

\* Перенос ионов кобальта и платины к катоду; \*\* перенос ионов платины и хромата к аноду\*\*\* до