

15. Альбога Л. А., Заверач М. М. Применение метода переменноточковой полярографии для определения критической концентрации мицеллообразования сульфанола, ОП-7 и N-цетилпиридиний бромиды.— Коллоид. журн., 1974, 36, № 5, с. 1022—1023.
16. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства.— М.: Химия, 1965.—488 с.

Черновицкий
государственный университет

Поступила
14 декабря 1981 г.

УДК 543.412:546,732:661.185

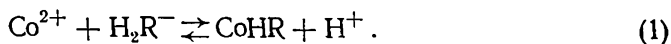
РЕАКЦИЯ КОБАЛЬТА С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ И ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ

М. М. Тананайко, Г. А. Тодрадзе

Фенилфлуорон (ФФ) — реагент, применяющийся для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения ряда металлов [1]. Цель настоящего исследования — изучить условия взаимодействия кобальта с ФФ в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Введение этих соединений в ряде случаев повышает аналитическую значимость флуоронатов металлов, обуславливая рост чувствительности и контрастности фотометрических реакций [2—4].

Исходные $1 \cdot 10^{-3}$ М спиртовые растворы ФФ квалификации «ч. д. а.» в 6 М HCl готовили из предварительно дважды перекристаллизованного препарата по методике [1], $1 \cdot 10^{-2}$ М водный раствор хлорида цетилпиридиния (ЦП) (с содержанием 96 % основного вещества) — по навескам реагента, $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор нитрата кобальта приготавливали из металлического кобальта [5]. Необходимое значение pH создавали 0,1 н. HCl или 0,1 н. NaOH либо боратным буфером [6]. Более разбавленные растворы перечисленных реагентов готовили разбавлением исходных непосредственно перед работой. Значение pH контролировали pH-метром pH-340 со стеклянным электродом. Оптическую плотность измеряли спектрофотометрами СФ-10, СФ-26 при $l = 1$ см.

Сведений об условиях взаимодействия кобальта с ФФ в литературе нами не обнаружено. Опыты показали, что при $\text{pH} > 6$ образуется соединение с максимумом поглощения при $\lambda = 540$ нм (рис. 1, кривая 3); область максимального связывания соответствует pH 8,8—9,8. Окраска комплекса развивается через 5 мин после смешивания компонентов и устойчива в течение двух часов. Состав комплекса был установлен методами изолярических серий, молярных отношений и Старики-Барбанеля [7]. Полученные результаты совпадают, что указывает на образование комплекса со стехиометрией 1:1. В условиях максимального выхода комплекса (pH 9,0—9,5) кобальт приблизительно на 55 % находится в форме иона Co^{2+} [6], а реагент — в форме H_2R^- [1]; реакцию образования комплекса можно представить схемой



Образовавшийся хелат CoHR не экстрагируется бензолом, хлороформом, дихлорэтаном, четыреххлористым углеродом, изобутанолом, бутанолом, а также смесями бутанола с хлороформом в различных соотношениях. Реакция образования фенилфлуороната кобальта характеризуется невысокой чувствительностью $(18,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$ и контрастностью ($\Delta\lambda = 40$ нм). Для улучшения химико-аналитических характеристик комплекса вводили второй реагент.

В качестве дополнительных реагентов нами были изучены поверхностно-активные вещества различной природы: катионоактивный — хлорид цетилпиридиния, анионоактивный — додецилсульфат натрия и неионогенное ПАВ-ОП-10. Опыты показали, что последние два реагента при широком варьировании концентрационных условий и pH растворов

не влияют на реакцию кобальта с фенилфлуороном. Введение ЦП батохромно смещает полосу поглощения комплекса до $\lambda=620$ нм с одновременным ростом интенсивности окраски (рис. 1, кривая 4), что указывает на образование нового соединения. Таким образом, химическое взаимодействие является главным условием влияния вводимых ПАВ. В то же время способность длинноцепочечных четвертичных аммониевых солей солюбилизировать соединения в растворе обуславливает стабильность исследуемых комплексов кобальта. При использовании катионных реагентов другой природы, например дифенилгуанидина, выпадает осадок трехкомпонентного соединения.

Образование разнолигандного комплекса $\text{Co}-\text{ФФ}-\text{ЦП}$ наблюдается при небольших, примерно соизмеримых с кобальтом концентраци-

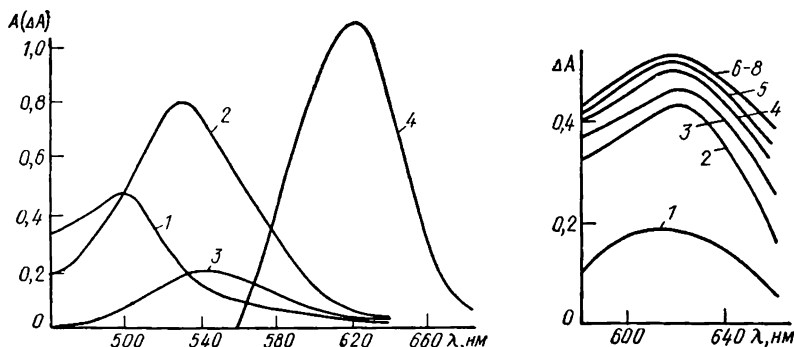


Рис. 1. Спектры светопоглощения ФФ (1) и его ассоциата с ЦП (2), дифференциальные спектры поглощения $\text{Co}-\text{ФФ}$ (3) и $\text{Co}-\text{ФФ}-\text{ЦП}$ (4). $C_{\text{ФФ}}=2,5 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ЦП}}=5 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Co}^{2+}}=1 \times 10^{-5}$ М; этанола 1 об. %; рН 9,2. $l=1$ см; $V=25$ мл.

Рис. 2. Дифференциальные спектры комплекса $\text{Co}-\text{ФФ}-\text{ЦП}$ в зависимости от концентрации ЦП, М: 1 — $1 \cdot 10^{-5}$; 2 — $2,5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1 \cdot 10^{-4}$; 5 — $2,5 \cdot 10^{-4}$; 6 — $5 \cdot 10^{-4}$; 7 — $7,5 \cdot 10^{-4}$; 8 — $1 \cdot 10^{-3}$. $C_{\text{Co}^{2+}}=5 \cdot 10^{-6}$; $C_{\text{ФФ}}=2 \cdot 10^{-5}$ М; этанола 1 об. %; рН 9,2; $l=1$ см.

ях реагентов, но стабильность этих растворов, а также интенсивность их окраски возрастает при использовании избытка цетилпиридиния (рис. 2).

Соединение кобальта с ФФ и ЦП образуется при рН 6,5—13,0; $\text{pH}_{\text{опт}}=9,0-9,8$. В этой области рН ЦП образует ассоциат HRЦП_2 с $\lambda_{\text{макс}}=530$ нм (рис. 1, кривая 2), состав которого был установлен методом изомольярных серий (рис. 4, кривая 1). Ассоциат хорошо извлекается органическими растворителями, в частности хлороформом, без изменения состава и оптических характеристик. При эквивалентных соотношениях компонентов в водных растворах ассоциат выпадает в осадок, и для его стабилизации, как и в случае комплекса, необходим избыток цетилпиридиния. В оптимальных концентрационных условиях (примерно 5-кратный избыток ФФ и 50-кратный — хлорида цетилпиридиния) комплекс кобальта устойчив в растворе в течение трех часов. Соединение не экстрагируется неводными растворителями, а добавление кобальта к экстракту реагентов приводит к их реэкстракции и образованию в водных растворах трехкомпонентного соединения, флотирующегося на поверхности раздела фаз. Эти данные показывают высокую стабильность соединения в водной фазе. Спирты при концентрациях свыше 5 % по объему значительно влияют на образование комплекса и его окраску, в связи с чем в наших опытах концентрация этанола не превышала 2 %. Введение этанола было обусловлено использованием спиртового раствора ФФ. На образование разнолигандного соединения большое влияние оказывает последовательность сливания компонентов реакции. Оптимальным является введение кобальта в раствор, содержащий реагенты. При нагревании раствора комплекса

на водяной бане он образует осадок, который при кипячении разрушается. Следовательно, в исследуемых системах наблюдается стабилизация комплекса и ассоциата реагентов избытком хлорида цетилпиридиния.

Для более четкого представления о природе стабилизации были поставлены опыты по определению порога мицеллообразования (ККМ) хлорида цетилпиридиния в водных растворах, а также в условиях образования ассоциатов и разнолигандного комплекса. Для определения ККМ измеряли зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации ЦП по методу наибольшего давления пузырьков [8].

Условия опытов и полученные данные иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что значение ККМ водных растворов хлорида цетилпи-

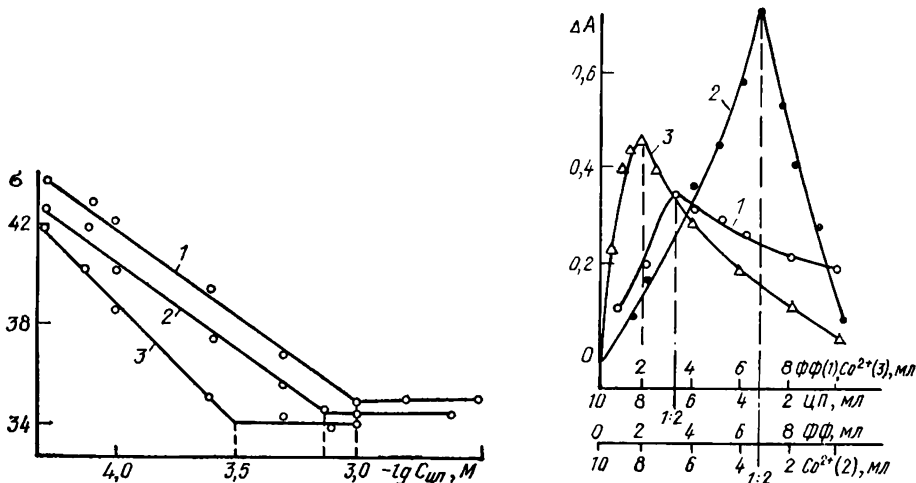


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации хлорида цетилпиридиния: 1 — водный раствор; 2, 3 — pH 9,2. $C_{\text{ФФ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ (2, 3); $C_{\text{Со}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (2); этанола 1 об. %.

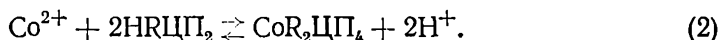
Рис. 4. Соотношения ФФ : ЦП (1); $\text{Со}^{2+} : \text{ФФ}$ (2); $\text{Со}^{2+} : \text{ЦП}$ (3), установленные методом изомолярных серий. $C_{\text{ФФ}} = C_{\text{ЦП}} = 6 \cdot 10^{-5}$ М (1); $C_{\text{Со}^{2+}} = C_{\text{ФФ}} = 2 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ЦП}} = 5 \times 10^{-4}$ (2); $C_{\text{Со}^{2+}} = C_{\text{ЦП}} = 1 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ФФ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М (3); этанола 1 об. %; pH 9,2; $l = 1$ см.

ридиния $1 \cdot 10^{-3}$ М (кривая 1) в условиях образования ассоциата и комплекса снижается до $3,3 \cdot 10^{-4}$ и $7,5 \cdot 10^{-4}$ М соответственно. Оптимальные условия образования ассоциата ($C_{\text{ФФ}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ЦП}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М) и комплекса ($C_{\text{Со}^{2+}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ФФ}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ЦП}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М) отвечают концентрации ЦП, лежащей вблизи ККМ.

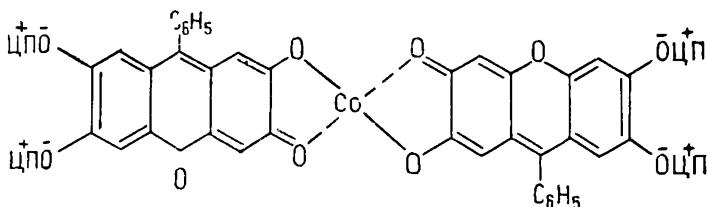
Очевидно, в данном случае имеет значение предмицеллярная агрегация, а также возможно образование смешанных мицелл реагентов, отмеченное в литературе [9]. Наличие смешанных мицелл может обусловить также большее снижение ККМ в условиях образования ассоциата в сравнении с влиянием комплекса.

Для установления соотношения компонентов Со : ФФ в комплексе Со—ФФ—ЦП использовали методы изомолярных серий (рис. 4, кривая 2), молярных отношений и Старика—Барбанеля. Поскольку результаты совпадают, можно заключить, что это соотношение равно 1:2. Для установления числа групп ЦП использовали метод сдвига равновесия и изомолярных серий (рис. 4, кривая 3). Были получены совпадающие результаты, отвечающие соотношению $\text{Со}^{2+} : \text{ЦП} = 1 : 4$. На основании этих данных можно сделать вывод об образовании соединения с соотношением компонентов Со : ФФ : ЦП = 1 : 2 : 4. Исходя из полученных значений, а также учитывая образование ассоциата реагентов и со-

стояние кобальта, схему образования трехкомпонентного соединения ($\text{pH} \sim 9,0$) можно представить реакцией



Степень окисления кобальта в комплексе подтверждается методом ЭПР. Графическую формулу образовавшегося комплексного соединения можно представить следующим образом:



Реакция отличается достаточной стабильностью, высокой интенсивностью окраски $\epsilon_{\text{макс}} = (11,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$ ($n=6$, $\alpha=0,95$) и может быть использована для фотометрического определения кобальта. В пределах содержания кобальта 0,2—15 мкг/25 мл окраска пропорциональна его содержанию. Для построения градуировочного графика в колбы емкостью 25 мл вводили 3 мл боратного буфера при $\text{pH} 9,5$ [6], 2 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЦП, 0,4 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора ФФ, раствор нитрата кобальта с концентрацией последнего 0,2—15 мкг; доводили водой до метки, перемешивали и фотометрировали против раствора холостого опыта при $\lambda = 620$ нм.

Определению кобальта с помощью ФФ и ЦП практически не мешают Cl^- , Br^- , I^- , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ($1 \cdot 10^5$); CH_3COO^- ($3 \cdot 10^4$); NO_3^- ($2 \cdot 10^3$); CNS^- , PO_4^{3-} (10^2), тиомочевина, аскорбиновая кислота, гидроксилламин солянокислый, гидразин сернокислый, тартраты ($5 \cdot 10^3$), цитраты ($2 \cdot 10^2$)*. Значительно влияют этилендиаминтетраацетат, гликолевая и тиогликолевая кислоты. В условиях опытов взаимодействуют ионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , однако полосы поглощения их соединений с ФФ и ЦП лежат в более коротковолновой области ($\lambda = 540 - 590$ нм). Мешающее влияние Fe^{3+} (10), Al^{3+} (30) можно устранить добавлением NaF ; Cu^{2+} (5) — введением $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Мешающее влияние равного количества Ni^{2+} ($\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм) можно устранить увеличением концентрации реагента и измерением оптической плотности при $\lambda = 620$ нм.

1. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны.— М.: Наука, 1973.—181 с.
2. Тихонов В. В. Разнолигандные комплексы металлов с трифенилметановыми красителями и четвертичными солями аммония.— Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 7, с. 1435—1447.
3. Взаимодействие молибдена (VI) с триоксифлуоронами в присутствии поверхностно-активных веществ / В. А. Назаренко, М. М. Новоселова, Ю. М. Чернобережский и др.— Там же, 1980, 35, № 12, с. 2331—2340.
4. Эффект депротонирования реагентов трифенилметанового класса в присутствии катионных поверхностно-активных веществ и его влияние на комплексообразование дисульфоглуорона и бромпирогаллового красного с ионами металлов / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, И. В. Лобачева, Г. М. Белолищева.— Там же, 1981, 36, № 8, с. 1471—1476.
5. Справочник химика-аналитика.— М.: Металлургия, 1976.—184 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—480 с.
7. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— Л.: Химия, 1972.—408 с.
8. Путилова И. Н. Руководство практическим занятием по коллоидной химии.— М.: Высш. школа, 1961.—341 с.
9. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттеля.— М.: Мир, 1980.—597 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
15 июля 1982 г.

* В скобках даны допустимые кратные избытки.