

УДК 513.4:546.732:542.61

## ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ НА РЕАКЦИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА С СУЛЬФАРСАЗЕНОМ

М. М. Тананайко, Г. А. Тодрадзе

Для комплексов металлов с хромофорными реагентами большое значение имеет чувствительность реакций. Одним из путей ее повышения является введение в качестве дополнительных реагентов длинноцепочечных четвертичных аммониевых оснований. При этом образуются разнолигандные соединения, полосы поглощения которых возрастают и батохромно смещаются в сравнении с полосами обычного хелата, а также по отношению к спектру поглощения ассоциатов реагентов [1, 2]. Реакции такого типа изучали главным образом в кислых средах, когда спектрофотометрические характеристики реагентов и комплексов максимально различаются. Вместе с тем выполнение реакций в нейтральных или слабощелочных средах в ряде случаев также может приводить к значительному повышению чувствительности и контрастности. Одна из таких систем нами была изучена на примере реакции кобальта с сульфарсазеном и хлоридом цетилпиридиния.

Сульфарсазен (СА) — известный фотометрический реагент, применяющийся для определения ряда металлов при  $\text{pH} > 7$ , а также в качестве металлохромного реагента при комплексонометрическом титровании  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  [3—6]. Взаимодействие СА с кобальтом в водных растворах изучалось в работах [7—9]. Предварительными опытами нами было установлено, что введение хлорида цетилпиридиния (ЦП) значительно улучшает спектрофотометрические характеристики соединения, в частности, при использовании экстракции неводными растворителями. В связи с этим реакция кобальта с СА и ЦП была изучена более подробно.

Исходные  $1 \cdot 10^{-3}$  М водные растворы СА квалификации «ч. д. а.», предварительно дважды перекристаллизованного из водно-ацетонового раствора, и  $1 \cdot 10^{-2}$  М водные, а также бутанольно-хлороформные (1 : 5) растворы хлорида ЦП (с содержанием 96 % основного вещества) готовили по навескам реагентов.  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор нитрата кобальта готовили из металлического кобальта [10]. Необходимое значение pH создавали боратным буфером [11], который обуславливал также ионную силу растворов ( $\mu = 0,04$ ). Более разбавленные растворы кобальта, СА и ЦП готовили разбавлением исходных непосредственно перед работой. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-4А, СФ-18 и на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при  $l = 0,5$ ; 1 или 2 см.

В литературе о составе и оптических характеристиках соединения  $\text{Co}^{2+}$  с СА имеются разпоречивые сведения [7—9]. Нами было исследовано взаимодействие  $\text{Co}^{2+}$  с СА в интервале pH 3—11 и установлено, что оптимальная кислотность взаимодействия отвечает pH 9,2—9,5. В этой области pH в спектре СА (рис. 1, кривая 1) в присутствии кобальта наблюдается появление новой полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 515$  нм (рис. 1, кривая 4), соответствующей комплексу  $\text{Co}^{2+} : \text{СА} = 1 : 2$ . Состав хелата был установлен нами дополнительно методами Старика — Барбанеля, насыщения и изомолярных серий. Окраска комплекса устойчива в течение 3 ч.

В условиях реакции доминирующей формой СА является трехзарядный ион  $\text{HA}^{3-}$  ( $\text{p}K_3 = 8,61 \pm 0,09$ ) [12]; кобальт примерно на 55 %

находится в форме  $\text{Co}^{2+}$  [11]. Эмпирическую формулу образовавшегося соединения можно представить как  $\text{Co}(\text{CA})_2^{4-}$ . Комплекс не экстрагируется органическими растворителями.

Введение хлорида ЦП в водные растворы комплекса  $\text{CoSA}_2$  не приводит к существенному улучшению реакции, так как в условиях опытов реагенты образуют интенсивно окрашенный ассоциат (рис. 1, кривая 2), имеющий максимум поглощения при  $\lambda = 560$  нм, что характерно для аниона  $R^{4-}$ , образующегося в отсутствие ЦП в более щелочных средах ( $\text{pH} > 12$ ) [12]. Состав ассоциата реагентов был установлен

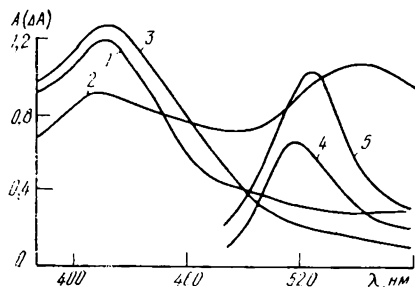


Рис. 1. Спектры светопоглощения СА (1) и его ассоциатов с ЦП (2, 3) и дифференциальные спектры комплексов  $\text{Co} - \text{CA}$  (4);  $\text{Co} - \text{CA} - \text{ЦП}$  (5): 1, 2, 4 — водные растворы; 3, 5 — экстракты,  $C_{\text{Co}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{CA}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{\text{ЦП}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH} 9,2$ ;  $l = 1$  см (1, 2, 3),  $l = 2$  см (4, 5).

нами методами физико-химического анализа. На рис. 2 (кривая 1) приведены данные изомолярной серии. Образование ассоциата  $\text{САЦП}_4$  значительно уменьшает контрастность реакции кобальта и снижает ее практическую ценность. Использование экстракции трехкомпонентного соединения неводными растворителями позволяет существенно улучшить взаимодействие кобальта с СА. В качестве экстрагента эффективной оказалась смесь хлороформа с *n*-бутанолом (5 : 1).

Спектры поглощения комплекса и реагентов в водных растворах и в экстрактах показаны на рис. 1. При экстракции полоса поглощения ассоциата реагентов гипсохромно смещается до 415 нм (кривая 3), в то время как у комплекса наблюдается bathochromное смещение спектра поглощения до 530 нм (кривая 5) с одновременным ростом интенсивности поглощения. Таким образом, использование экстракции повышает контрастность и чувствительность реакции кобальта с СА и хлоридом ЦП.

Оптимальное извлечение трехкомпонентного соединения наблюдается при  $\text{pH} 9,0 - 9,5$ . Для создания этой кислотности удобно использовать боратный буфер. Окраска экстрактов устойчива в течение 12 ч. При образовании и извлечении разнолигандного соединения кобальта наиболее эффективным является прибавление кобальта к экстракту реагентов, образующих в условиях опытов ассоциат —  $\text{САЦП}_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 415$  нм), состав которого был установлен методом изомолярных серий (рис. 2, кривая 2). Полноту извлечения кобальта, а также практически полную экстракцию СА в виде ассоциата проверяли повторной экстракцией. При извлечении кобальта в виде разнолигандного соединения необходим больший избыток реагентов в сравнении с выполнением реакций в водной среде — оптимальным является примерно двадцатикратный избыток СА и стократный хлорида ЦП. Стехиометрию трехкомпонентного соединения проверяли методами физико-химического анализа. Из соотношения  $\text{Co} : \text{CA}$ , установленного методом изомолярных серий (рис. 2, кривые 3—5), следует, что кобальт взаимодействует с тремя молекулами реагента. Аналогичные данные были получены методом сдвига равновесия. Для установления количества ЦП и подтверждения соотношения компонентов  $\text{Co} : \text{CA}$  в комплексе использовали метод треугольной диаграммы [13]. Были изучены две серии изомолярных растворов с суммарной концентрацией компонентов  $4 \cdot 10^{-4}$  М и  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Изохромы одной из таких серий, которые позволяют предположить соотношения  $\text{Co} : \text{CA} : \text{ЦП} = 1 : 3 : 9$ , показаны на рис. 3. Аналогичные данные получены для второй серии.

Переход в органическую фазу соединения со столь сложной стехиометрией обусловлен, вероятно, дополнительной сольватацией комплекса экстрагентами, проявляющими синергизм, поскольку каждый из них в отдельности — хлороформ и *n*-бутанол — практически не извлекает трехкомпонентное соединение. Использование смеси экстрагентов в соотношении  $\text{CHCl}_3 : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = 5 : 1$  создает условия для перехода в экстракт ассоциата  $\text{CAЦП}_3$ , который взаимодействует с кобальтом.

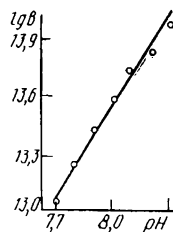
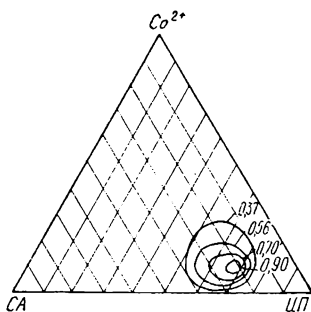
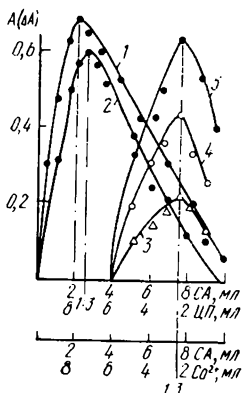


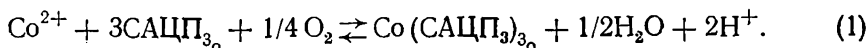
Рис. 2. Соотношения  $\text{CA} : \text{ЦП}$  (1, 2) и  $\text{Co} : \text{CA}$  (3, 5), установленные методом изомольных серий: 1 — водный раствор; 2 — 5 — экстракты.  $C_{\text{ЦП}} = C_{\text{CA}} = 2 \cdot 10^{-4}$  (1, 2);  $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{CA}} = 2 \cdot 10^{-5}$  (3),  $4 \cdot 10^{-5}$  (4),  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л (5);  $C_{\text{ЦП}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\lambda = 560$  (1), 415 (2), 530 нм (3 — 5).

Рис. 3. Соотношение компонентов в комплексе  $\text{Co} - \text{CA} - \text{ЦП}$ , установленное методом треугольной диаграммы.  $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{CA}} = C_{\text{ЦП}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH} = 9,2$ ;  $l = 0,5$  см;  $\lambda = 530$  нм;  $V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{O}} = 10$  мл. Цифры на диаграмме показывают значение  $A$ .

Рис. 4. Определение числа вытесненных протонов.  $C_{\text{Co}^{2+}} = 3 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{CA}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{ЦП}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{tg } \alpha = n = 1,8$ .

Следует отметить, что при изменении соотношения экстрагентов изменяется состав извлекающихся ассоциатов, и это существенно влияет на процесс комплексообразования. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в отдельном сообщении.

Исходя из полученной стехиометрии разнолигандного комплекса, а также учитывая способность кобальта легко изменять степень окисления особенно при переходе в органическую фазу в щелочной среде, можно предположить, что в процессе взаимодействия кобальт окисляется до трехвалентного. Это предположение подтверждается наблюдаемым эффектом уменьшения объема воздуха в реакционном сосуде, измеренного в изотермических условиях. Схема образования разнолигандного комплекса (при  $\text{pH} 9,2$ ) имеет следующий вид:



Условная константа равновесия такого процесса может быть представлена уравнением

$$K_p = \frac{[\text{Co}(\text{CAЦП}_3)_3]_0 [\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] [\text{CAЦП}_3]_0^3 [\text{O}_2]^{1/4}} \quad (2)$$

Для расчета  $K_p$  использовали зависимости

$$[\text{Co}(\text{CAЦП}_3)_3]_0 = C_K = C_{\text{Me}}^0 \frac{A_x}{A_0} \quad (3)$$

$$[\text{CAЦП}_3]_0 = C_{\text{ac}} = C_{\text{CA}}^0 - 3C_K \quad (4)$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{C_{\text{Me}}^0 - C_{\text{св}}}{1 + K_1[\text{OH}^-] + K_1K_2[\text{OH}^-]^2} = 0,553 (C_{\text{Me}}^0 - C_{\text{св}}) \quad (5)$$

где  $A_x$  и  $A_0$  — оптические плотности в условиях опытов и в области насыщения;  $C_{Me}^0$  и  $C_{CA}^0$  — исходные концентрации металла и лиганда;  $K_1$ ,  $K_2$  — константы устойчивости гидрокомплексов кобальта [11, с. 330].

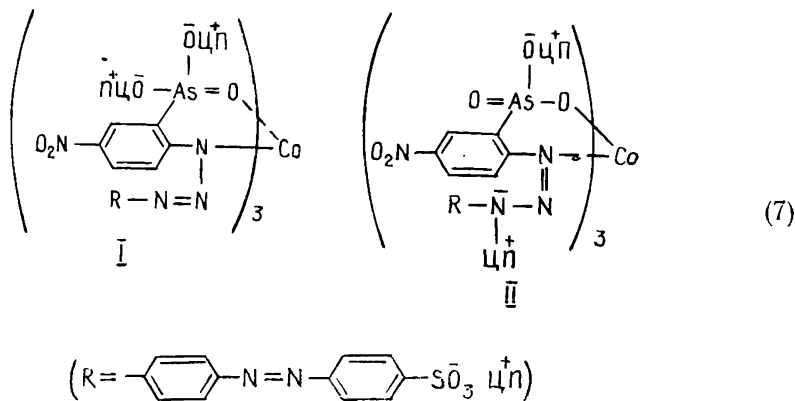
Концентрация  $O_2$  равна  $1,36 \cdot 10^{-3}$  моль/л и соответствует растворению кислорода в воде при  $20^\circ$  [11, с. 82]. В условиях опытов эта величина постоянна. Среднее значение условной константы равновесия  $pK_p$ , которое рассчитывали по кривой зависимости  $A=f(CA)$  ( $C_{Co^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ ;  $C_{CA} = (2-3,5) \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{ЦП} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; pH 9,2), составляет  $3,45 \pm 0,02$  ( $n=6$ ,  $\alpha=0,95$ ).

Статистическая обработка полученных результатов показывает достаточную сходимость данных (допустимое расхождение 4%). Это подтверждает правомочность выбранной схемы взаимодействия.

Аналогичные результаты ( $2,46 \pm 0,02$ ) получены при расчете  $K_p$  по кривой зависимости  $A=f[pH]$  в области pH 7,8—8,3. После преобразования уравнения (2) получим

$$K_p = B [H^+] \text{ или } \lg B = \lg K_p + n \text{ pH.} \quad (6)$$

Наклон кривой в координатах  $\lg B$ —pH дает возможность определить число выделяющихся ионов водорода  $n$ . Результаты расчетов (рис. 4) позволяют принять  $n=2$ , что согласуется со схемой взаимодействия (1). Формулу соединения кобальта с СА и хлоридом ЦП можно представить схемой



Нам представляется более вероятной первая схема, согласно которой кобальт взаимодействует с ассоциатом САЦП<sub>3</sub> и замещает водород иминогруппы, подвижность которой была установлена в работах [4, 5] и показана нами на примере образования ассоциата САЦП<sub>4</sub> в водных растворах (см. рис. 2, кривая 1). Согласно схеме (7), кобальт вытесняет ЦП из арсоновой группировки, который переходит в иминогруппу.

Экстракция трехкомпонентного соединения смесью хлороформа и *n*-бутанола (5:1) позволяет существенно улучшить условия взаимодействия кобальта с СА, при этом значительно возрастает чувствительность реакции  $\epsilon_{\text{макс}} = (6,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$  и  $(9,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$  соответственно. Реакцию можно использовать для аналитического определения и концентрирования кобальта. В силу специфики взаимодействия и присоединения к кобальту трех групп СА, рассматриваемая реакция превосходит по чувствительности соединения СА и ЦП с никелем (II), цинком (II), марганцем (II), кадмием (II), медью (II). Это также повышает ее прикладную значимость.

Полученные данные показывают также перспективность использования длинноцепочечных четвертичных аммониевых катионов в качестве дополнительных реагентов в реакциях металлов с хромофорными реагентами в щелочной среде, когда в водных растворах эти реакции

не эффективны. Тем самым расширяется диапазон рН и увеличивается число центральных ионов, участвующих в таких реакциях. Применение экстракции упрощает стехиометрию извлекающихся ассоциатов реагентов, что способствует повышению контрастности реакции.

Хлорид ЦП в водных растворах проявляет свойства поверхностно-активного вещества. Это обуславливает, в частности, его высокую степень ассоциации с анионами кислотных реагентов, связанную с проявлением электростатических и гидрофобных взаимодействий [14]. В условиях экстракции эти ассоциаты остаются основной реакционной формой, хорошо извлекаемой в органическую фазу. Совместное воздействие на молекулу кислотного красителя катионов ЦП и металла приводит к максимальному проявлению хромофорных свойств реагента, что повышает практическую значимость реакций.

1. *Тананайко М. М., Пилипенко А. Т.* Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
2. *Чернова Р. К.* Влияние некоторых коллоидных поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики хелатов с хромофорными органическими реагентами.— Там же, 1977, 32, № 8, с. 1477—1486.
3. *Лукин А. М., Петрова Г. С.* О новом реагенте на свинец.— Там же, 1960, 15, № 3, с. 295—298.
4. *Лукин А. М., Петрова Г. С.* О взаимодействии сульфарсазена со свинцом.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 4, с. 1254—1259.
5. *Исследование взаимодействия сульфарсазена с ионами свинца / А. М. Лукин, Ю. Н. Вайпштейн, Н. М. Дятлова, Г. С. Петрова.*— Журн. аналит. химии, 1962, 17, № 2, с. 212—217.
6. *Петрова Г. С., Ягодницын М. А., Лукина А. М.* Сульфарсазен и его применение в анализе.— Завод. лаб., 1970, 36, № 7, с. 776—778.
7. *Ягодницын М. А.* Фотометрическое и комплексометрическое определение кобальта с сульфарсазеном.— Там же, 1969, 35, № 7, с. 788.
8. *Баширов Э. А., Любова А. М.* Исследование взаимодействия кобальта с сульфарсазеном.— Азерб. хим. журн., 1970, № 4, с. 144.
9. *Баширов Э. А., Любова А. М.* Определение кобальта с сульфарсазеном дифференциальным методом.— Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1971, № 4, с. 28.
10. *Справочник химика-аналитика.*— М.: Металлургия, 1976.—184 с.
11. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—480 с.
12. *Адамович Л. П., Олейкин А. А.* Определение некоторых констант аналитического реагента — сульфарсазена.— Завод. лаб., 1966, 32, № 4, с. 387—391.
13. *Бабко А. К.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.— К.: Изд-во АН УССР, 1955.—328 с.
14. *Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами / С. Б. Саввин, И. Н. Маров, Р. К. Чернова и др.*— Журн. аналит. химии, 1981, 34, № 5, с. 850—859.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 02.11.82

УДК 542.61

## **ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ТЕТРААМИНАМИ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

**В. В. Сухан, В. Ф. Горлач, А. Ю. Назаренко, Л. Е. Пилипенко, Н. В. Кладь**

Макроциклические полиамины, координационная химия которых развивается весьма интенсивно [1], применяются и для экстракции ионов некоторых металлов. Комплексы последних с различными макроциклическими аминами экстрагируются в виде ионных ассоциатов с анионами многих кислот — пикриновой [2], роданистоводородной, хлорной, трихлоруксусной [3], салициловой [4] и др. Интересно было изучить экстракцию комплексов меди, никеля, кобальта с макроциклическими