

Концентрацию примеси рассчитывали по формуле $X = \frac{M(B-N)}{m}$,

где M — массовая доля концентрата, г; B — массовая доля примесей в концентрате, %; N — массовая доля примесей в холостом опыте, %; m — масса навески препарата, г.

Аналитические линии и предел обнаружения примесных элементов (он рассчитан с учетом коэффициента концентрирования K примесных элементов, равного 20) следующие: Fe — 3020,6 и 2718,0 Å ($5 \cdot 10^{-6}$ %), Co — 3044,0 ($5 \cdot 10^{-6}$), Ni — 3050,8 ($3 \cdot 10^{-6}$), Cu — 3247,5 и 3274,9 Å ($5 \cdot 10^{-7}$ %), то есть предел обнаружения определяемых примесей предлагаемым методом примерно на порядок ниже, чем заводские требования по чистоте сульфатов цинка и кадмия (Fe — $5 \cdot 10^{-5}$, Cu — $5 \cdot 10^{-6}$, Ni и Co — $1 \cdot 10^{-5}$ %).

Точность метода была проверена путем введения в пробы добавок примесных металлов и их определения. Добавки вводили в пределах $2,5 \cdot 10^{-5}$ — $5,0 \cdot 10^{-5}$ %. Как следует из таблицы, добавки найдены с ошибкой не более 20 %, что можно признать вполне удовлетворительным.

Для сравнения мы провели опыты по определению примесных элементов экстракционно-спектрофотометрическим методом, который базируется на групповом извлечении примесей, их разделении и определении спектрофотометрическим методом по известным индивидуальным цветным реакциям [6]. В пробы сульфатов цинка и кадмия, содержащие по 1 г основного вещества, вводили $5 \cdot 10^{-5}$ % каждого примесного элемента ($n=3 \div 10$). Экстракцию проводили так же, как описано выше. Введенные добавки найдены с относительной ошибкой 6—17 %. Примерно такие же ошибки дает предлагаемый нами химико-спектральный метод анализа (таблица), позволяющий в заводских условиях проводить анализ более быстро и с меньшим числом используемых реактивов, чем экстракционно-спектрофотометрический.

1. Гугель Б. М. Люминофоры для электровакуумной промышленности.— М.: Энергия, 1967.— 105 с.
2. Левитин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— М.: Гостехиздат, 1951.— 306 с.
3. Стары И. Экстракция хелатов.— М.: Мир, 1966.— 392 с.
4. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш.— М.: Мир, 1975.— 531 с.
5. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— 340 с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.— М.: Мир, 1971.— 501 с.
7. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование.— М.: Наука, 1971.— 272 с.

Физико-химический институт АН УССР, Одесса
ВНИИлюминофоров, Ставрополь

Поступила 18.01.83

УДК 541.49:546.73

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА (II) С *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭРИОХРОМАЗУРОЛА S И ТЕТРАБРОМФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА

Н. Л. Шестидесятная, Л. В. Гаевская

Разнолигандные комплексные соединения применяются широко в практике химического анализа [1]. Для Co (II) известны комплексные соединения с гетероциклическими аминами и анионами оксиксантеновых и 1,2-диоксидантрахиноновых красителей [2—5]. Представляло интерес исследовать взаимодействие кобальта в присутствии *o*-фенантролина с кислотными красителями трифенилметанового ряда, отличающихся по своей природе и наличию хелатообразующих групп.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия Co (II) с *o*-фенантролином, эриохромазуолом S и тетрабромфенолсульфоталенином и сравнительной оценке образующихся комплексов. Эриохромазуол S и тетрабромфенолсульфоталенин в изучаемых условиях не образуют бинарных комплексов с Co (II) .

Исходный раствор Co (II) готовили растворением точной навески металла «ос. ч.» в смеси HNO_3 и HCl с последующим упариванием ра-

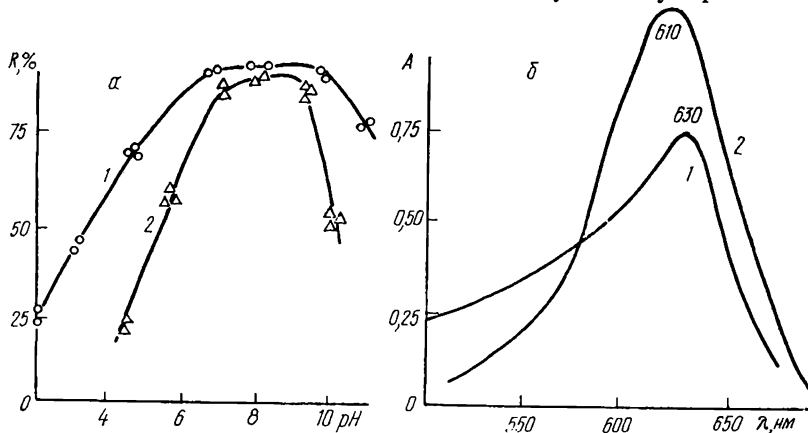


Рис. 1. Влияние pH на степень экстракции комплексов кобальта (а) и их спектры поглощения (б): 1 — $\text{Co-H}_n\text{XS-Фен}$; 2 — Co-TSФ-Фен .

створа для удаления HNO_3 . Сухой остаток растворяли в горячей воде и разбавляли до соответствующей концентрации. Раствор (1 %-ный) *o*-фенантролина (Фен) готовили по точной навеске реагента «Хемапол».

Растворы эриохромазуола S (H_nXS) «Флука» и тетрабромфенолсульфоталенина (TSФ) готовили растворением точной навески в бидистилляте. Очистку H_nXS и контроль чистоты проверяли по методике [6]. Кислотность среды создавали ацетатно-аммиачным буферным раствором или NaOH (pH 12—13). Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 и спектрофотометре СФ-10; величину pH контролировали на приборе pH-121. Экстрагент — хлороформ.

Влияние pH на экстракцию комплексов кобальта показано на рис. 1, а. Максимальный выход комплексов наблюдается при pH 6—10 для H_nXS и pH 8—9 для TSФ. Комплексы образуются при 3—4-кратном избытке красителей соответственно и 50-кратном Фен.

Спектры поглощения комплексных соединений приведены на рис. 1, б. Оптимальное светопоглощение H_nXS в водной среде наблюдается при 450 нм. В изучаемых условиях H_nXS не взаимодействуют с кобальтом. Введение *o*-фенантролина приводит к образованию комплексного соединения, которое хорошо экстрагируется хлороформом, о чем свидетельствует резкий батохромный сдвиг светопоглощения ($\Delta\lambda = \lambda_K - \lambda_R = 160$ нм, где λ_K и λ_R — длины волн максимумов поглощения комплекса и H_nXS с Фен в водной среде). Характер максимума светопоглощения не изменяется («холостой» в экстракции практически отсутствует) при избытке кобальта или H_nXS , что свидетельствует об образовании одного комплексного соединения. При измерении оптической плотности раствора комплекса во времени в оптимальных условиях (pH 7,8—9; 20°; $\lambda = 610$ нм), установлено, что окраска появляется мгновенно при экстракции, но развивается до постоянного значения в течение 5—6 мин.

Спектр поглощения водного раствора TSФ не изменяет свой характер при добавлении Co (II) . При введении Фен окраска незначительно изменяется до сине-фиолетовой. Образующееся в этих условиях соединение хорошо извлекается хлороформом. «Холостой» экстрагируется незначительно и имеет такую же окраску, как и комплекс.

Для определения соотношения, в котором Co (II) вступает в комплексобразование с реагентами, использованы методы изомольяр-

ных серий, сдвига равновесия и Асмуса [7]. Из рис. 2, а видно, что $\text{Co}(\text{II})$ реагирует с H_nXS в соотношении 1 : 2, а с $\text{TS}\Phi$ — 1 : 1. Эти соотношения подтверждены и при определении стехиометрических коэффициентов по данным измерения оптической плотности растворов с постоянной концентрацией $\text{Co}(\text{II})$ и $\Phi\text{ен}$ и переменной концентрацией H_nXS и $\text{TS}\Phi$. Из рис. 2, б видно, что зависимость $\lg D$ от $\lg[\text{H}_n\text{XS}]$ и $\lg[\text{TS}\Phi]$ линейна и выражается уравнением прямой $\lg D = n \lg[\text{H}_n\text{XS}]$

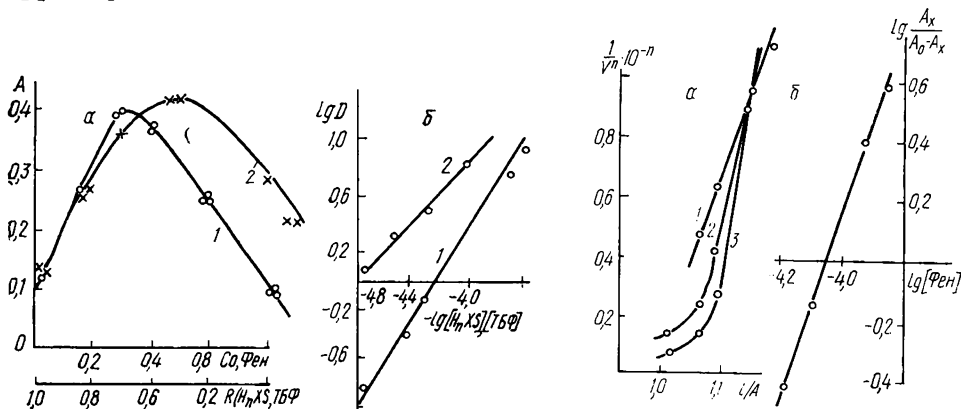
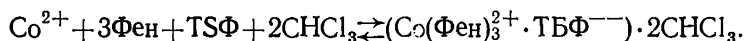
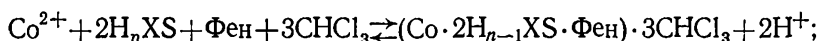


Рис. 2. Диаграмма изомолярных серий (а) и зависимость смешанных комплексов кобальта от концентрации H_nXS (1) и $\text{TS}\Phi$ (2); $[\text{Co}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 0,5 \text{ см}$ (б).

Рис. 3. Определение соотношения $\text{Co}-\Phi\text{ен}$ при постоянной концентрации H_nXS (а) и $\text{TS}\Phi$ (б) при n , равном: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3.

или $[\text{TS}\Phi]$, где D — коэффициент распределения кобальта между органической и водной фазой; $n=2$ и 1 для системы $\text{Co}-\text{H}_n\text{XS}$ и $\text{Co}-\text{TS}\Phi$ соответственно.

Количество вступающих в реакцию молекул $\Phi\text{ен}$ установлено методом Асмуса для $\text{Co}-\text{H}_n\text{XS}$ (рис. 3, а) и сдвига равновесия для $\text{Co}-\text{TS}\Phi$ (рис. 3, б). Для системы $\text{Co}-\text{H}_n\text{XS}$ количество молекул $\Phi\text{ен}$ равно 1, для $\text{Co}-\text{TS}\Phi$ — 3. В системе $\text{Co}-\text{H}_n\text{XS}-\Phi\text{ен}$ число ионов водорода, выделяющихся при образовании комплекса, определены по методу [7, с. 240]. Выразив концентрацию комплекса через равное ей значение $C_{\text{Co}} \cdot A / A_{\text{пр}}$ ($A_{\text{пр}}$ — предельное значение оптической плотности экстракта, когда ионы кобальта полностью переведены в комплекс), получали уравнение прямой в координатах $\lg \frac{A}{A_{\text{пр}} - A} - \text{pH}$. Тангенс угла наклона этой прямой равен двум: это указывает на то, что при комплексобразовании происходит вытеснение кобальтом по одному иону водорода из каждой молекулы H_nXS . Методом сдвига равновесия при использовании бензола в качестве инертного растворителя было определено число молекул хлороформа, сольватирующих одну молекулу комплекса. Концентрация хлороформа в смеси с бензолом изменялась от 1 до 12 моль/л; молярную концентрацию кобальта в органической фазе находили из расчета: $[\text{Co}^{2+}]_{\text{орг}} = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$, а водной — из соотношения $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}^{2+}]_{\text{общ}} - [\text{Co}^{2+}]_{\text{орг}}$. Число сольватирующих молекул для системы $\text{Co}-\text{H}_n\text{XS}-\Phi\text{ен}$ равно 3, для $\text{Co}-\text{TS}\Phi-\Phi\text{ен}$ — 2. Исходя из полученных данных состава комплексов, спектров поглощения, количества выделяющихся протонов, можно предположить следующие схемы образования комплексов:



Соединения кобальта с H_nXS — типично координационно-насыщенный разнолигандный комплекс, в котором молекула эриохромазуrola

С координируется кобальтом по оксихинонной группировке с вытеснением по одному протону от карбоксильной группы. Фен координируется за счет свободных электронных пар азота. С ТSФ кобальт образует ионный ассоциат, в котором ТSФ является противоионом, нейтрализующим заряд комплексного катиона, насыщенного тремя бидентатными лигандами *o*-фенантролина. Ионизация оксигруппы происходит при увеличении щелочности среды и заключается в удалении протона от кислорода. Этот процесс сопровождается появлением у атомов кислорода еще одной неподеленной пары электронов, постоянного, эффективного отрицательного заряда и превращением нейтральной молекулы красителя в анион. Возникновение эффективности отрицательного заряда значительно усиливает электронодонорность оксигруппы, что в свою очередь приводит к сдвигу $\lambda_{\text{макс}}$ в длинноволновую область спектра и к увеличению интенсивности поглощения красителя [8, 9]. Образующиеся комплексы представляют собой диамагнитные соединения, о чем свидетельствуют проведенные магнитные измерения свежеприготовленных образцов при комнатной температуре и температуре жидкого азота на спектрометре ЭПР марки РЭ-1301.

1. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
2. Лисицина Д. И., Щербов Д. П. Аналитическое использование флуоресценции катионных комплексов элементов с анионами оксиксантеновых красителей.— Там же, № 6, с. 1203—1205.
3. Тананайко М. М., Горенштейн Л. И. Исследование и аналитическое применение комплексов Ni и Co с фенантролином и ксантеновыми красителями.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, 18, № 6, с. 893—895.
4. Матвеец М. А., Ахметова С. Д., Щербов Д. П. Экстракционно-фотометрическое изучение взаимодействия кобальта с 1,10-фенантролином и оксиксантеновыми красителями.— Журн. аналит. химии, 1980, 35, № 8, с. 1640—1644.
5. Шестидесятная Н. Л., Милыева Н. М. Условия образования и состав экстрагирующихся комплексов кобальта (II) с 1,2-диоксикантрахинонами и *o*-фенантролином.— Координац. химия, 1981, 7, № 9, с. 1380—1383.
6. Мартынов А. П., Новак В. П., Резник Б. Е. Хромазуrol. Свойства. Метод очистки.— Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 3, с. 519—525.
7. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— 4-е изд. перераб. и доп.— Л.: Химия, 1976.— 375 с.
8. Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп.— М.: Мир, 1976.— Т. 1. 151 с.
9. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей.— М.: Химия, 1971.— 39 с.

Украинская сельскохозяйственная академия,
Киев

Поступила 14.04.83

УДК 546.289.04;547.815

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИЯ (IV) С ИЗОПРОПИЛКСАНТОГЕНАТОМ КАЛИЯ

И. И. Сейфуллина, А. И. Присяжнюк, Е. Л. Гужавина

Ранее было показано [1], что германий (IV) образует комплексные соединения с рядом нормальных (этил-, бутил-, амил-) ксантогенатов, существующих в растворе. Определен состав ксантогенатов германия (IV), соответствующий мольному соотношению германий : лиганд = 1 : 2, доказана их внутрикмплексная природа, рассчитаны константы устойчивости и получен ряд по устойчивости рассмотренных комплексов.

Развивая данные работы, интересно было проследить влияние разветвления цепи радикала в молекуле лиганда на состав и устойчивость образующихся комплексов. В настоящей работе исследовано взаимо-