

мя для ионов никеля и меди их концентрация в растворе при pH ниже 6 меньше расчетной, что может быть вызвано выпадением осадка комплексов альгина с ионами этих металлов в кислой среде. Полагая, что разница между экспериментально полученной растворимостью ионов металлов в присутствии альгина и теоретически рассчитанной для ионов металлов в присутствии иона аммония обусловлена образованием комплексов металлов с альгином, а концентрации аквакомплексов металлов в растворе, находящимся в равновесии с аммиачными, гидроксо- и альгинатными комплексами, равны полученным по уравнению (9), были рассчитаны величины $K_p[H^+]$ для образования комплексов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) при различных pH среды. Как видно из рис. 6, наблюдается линейная убывающая зависимость между величиной $\lg(K_p[H^+])$ и величиной pH среды, что свидетельствует о справедливости выражения (2).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив pH середовища на розчинність комплексів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) в присутності йонів амонію і альгіну. Показано, що йони цих металів утворюють комплекси як з амоніаком, так і з альгіном при pH вище 7. Розчинність йонів металів зменшується із зростанням pH до 7—7.5, а згодом збільшується. Знайдено константи нестійкості комплексів йонів цих металів з альгіном при pH 2. Розраховано теоретичні криві концентрації комплексів йонів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) з гідроксильним йоном і амоніаком та їх розчинність у воді при різних pH середовища. За різницею між експериментально знайденими і теоре-

тично одержаними концентраціями йонів металів у розчині в присутності альгіну розраховано константи нестійкості комплексів йонів металів з альгіном при різних pH середовища.

SUMMARY. An influence of the medium pH on the solubility of the complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) in the presence of ammonium ions and algin was investigated. Ions of these metals form complexes with ammonium and algin at medium pH higher than 7. The constants of complex instability of these metal ions with algin at pH 2 were found. The theoretical curves of complex concentrations of these metals with hydroxide ions and ammonium and their stability in water at different pH were calculated. Using the difference between the concentrations of ions in water solution of algin in experiment and calculated concentrations, the constants of instability of complexes of these ions with algin at different pH were calculated.

1. *Esumi K., Ogihara K., Meguro K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**, № 3. -P. 1202—1207.
2. *Olinikova M., Muraviev D., Valiente M.* // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 4866—4873.
3. *Mandel M., Leyte J.C.* // J. Polym. Sci. Pt. A. -1964. -**2**, № 6. -P. 2883—2899.
4. *Kolawole E.G., Bello M.A.* // Eue. Polym. J. -1980. -**16**, № 4. -P. 325—332.
5. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. -1979. -**17**, № 9. -P. 573—578.
6. *Кисленко В.Н., Олійник Л.П.* // Журн. прикл. химии. -2002. -**75**, вып. 9. -С. 1529—1532.
7. *Marinsky J.A., Ansapach W.M.* // J. Phys. Chem. -1975. -**5**. -P. 439—444.
8. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971. -С. 255.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 15.10.2004

УДК 546.562:541.49:547.556.3

И.Е. Калиниченко, И.В. Выщеревич

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu (II) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ

Методами спектрофотометрии и растворимости изучено комплексообразование Cu (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в водных растворах при 20 °С и ионной силе 0.1. Определены константы ионизации лиганда, устойчивости комплексов состава $CuHR^+$, CuR , $Cu(HR)_2$, $CuRHR^+$, CuR_2^{2-} и образования осадка $Cu(HR)_2$.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР, H_2R) широко применяется в анализе для определения меди и других металлов в виде их интенсивно окрашенных комплексов. Комплексы металлов с этим

реагентом были предметом многих исследований [1—3], однако и в настоящее время система Cu (II)—ПАР не достаточно полно охарактеризована. В водных растворах обнаружены только комплексы

© И.Е. Калиниченко, И.В. Выщеревич, 2006

CuHR^+ , CuR , и CuR_2^{2-} [4, 5], в то время как для других металлов, например, цинка (II) [6], известны также комплексы состава $\text{M}(\text{HR})_2$ и MRHR^- . Образование комплекса CuRHR^- установлено в водно-органических средах [7]. Отметим также, что константы устойчивости комплексов CuHR^+ и CuR_2^{2-} по данным работ [4, 5] различаются на несколько порядков. Комплексообразование Cu (II) с ПАР нами подробно изучено методами спектрофотометрии и растворимости.

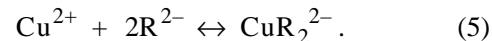
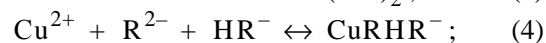
Применяли препарат ПАР производства фирмы Chemapol, очищенный перекристаллизацией из этанола [1], готовили по навеске $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор. Его точную концентрацию устанавливали видоизмененным нами методом фотометрического титрования [7]. В стеклянную кювету шириной 1.8 см с толщиной слоя (l) 2 см помещали 1 мл раствора ПАР и добавляли 8.9 мл воды и 0.1 мл 0.1 М HCl. Из микропипетки добавляли порциями $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор соли Cu (II), измеряли оптическую плотность при 580 нм и фиксировали излом на кривой титрования, соответствующий эквимольному соотношению Cu (II) : ПАР. Перхлорат меди (II) получали обработкой основного карбоната хлорной кислотой. Концентрацию Cu (II) устанавливали комплексонометрическим методом. В опытах по изучению растворимости малые количества Cu (II) определяли в виде комплексов с ПАР при его концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ М и pH 10 по светопоглощению при 530 нм, а малые количества ПАР — при pH 9 по собственному светопоглощению при 415 нм. Комплексы Cu (II) с ПАР при этом предварительно разлагали добавлением $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА.

Оптическую плотность и спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах СФ-16 и Specord UV Vis. Раствором сравнения служила вода. В опытах с использованием высоких концентраций ПАР при pH < 8 кюветы предварительно промывали 2 М HCl для удаления адсорбированных на стенках комплексов Cu (II) (см. ниже). Значения pH измеряли на pH-метре ЛПУ-01. Для регулирования pH в интервале 4—10 применяли $1 \cdot 10^{-3}$ М ацетатные, фосфатные или боратные буферные растворы. Опыты проводили при 20 ± 0.2 °С, ионную силу, равную 0.1, поддерживали постоянной с помощью добавок HClO_4 и NaClO_4 .

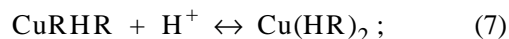
Опыты показали, что в соответствии с данными [5] при pH 2—4 основной формой Cu (II) является комплекс состава CuHR^+ , при pH 5—10 и избытке Cu (II) доминирует комплекс CuR . При pH > 8 и избытке ПАР образуется комплекс

CuR_2^{2-} . Состав указанных комплексов подтвержден методом молярных отношений. Молярное соотношение металл : лиганд в комплексах составило соответственно 1:1 (pH 3), 1:1 (pH 7) и 1:2 (pH 10). В интервале pH 4—10 и высоких концентрациях ПАР ($\geq 1 \cdot 10^{-4}$ М) приведенные ниже результаты измерений оптической плотности отнесены нами к переходам $\text{Cu}(\text{HR})_2 \rightarrow \text{CuRHR}^- \rightarrow \text{CuR}_2^{2-}$.

Процессы комплексообразования Cu (II) охарактеризованы равновесиями:



В связи с расчетами констант этих равновесий были определены также константы равновесий (6)—(9) и уточнены значения констант ионизации ПАР [3]:



Константы ионизации определяли известным методом [8, 9] по данным зависимости оптической плотности растворов $4 \cdot 10^{-5}$ М ПАР от pH при 470 (K_{a1}), 435 (K_{a2}), 500 нм (K_{a3}). Найдено: $pK_{a1} = 2.97 \pm 0.03$, $pK_{a2} = 5.49 \pm 0.03$, $pK_{a3} = 12.15 \pm 0.05$. Спектры поглощения основных форм ПАР показаны на рис. 1. Молярные коэффициенты светопоглощения (ϵ) отдельных форм при 530 нм составляют ($\cdot 10^{-3}$): H_3R^+ — 1.30, H_2R — 1.10, HR^- — 0.44, R^{2-} — 18.2.

Константы равновесий (1)—(9) рассчитывали по данным измерений оптической плотности смесей растворов соли меди и ПАР при 530 нм. Решали известную систему уравнений баланса оптической плотности и материального баланса по меди (II) и ПАР (в аналитической форме либо методом последовательных приближений). В расчетах использовали следующие значения ϵ комплексов Cu (II) ($\cdot 10^{-3}$): CuHR^+ — 1.88, CuR — 3.17, $\text{Cu}(\text{HR})_2$ — 2.30, CuRHR^- — 3.60, CuR_2^{2-} — 5.30. Эти значения определены в условиях доминирования соответствующих комплексов (см. ниже, рис. 2). Исключение составляет комплекс $\text{Cu}(\text{HR})_2$, для которого величина ϵ рассчитана методом наименьших квадратов вместе с константами K_7 и K_9 .

Спектры поглощения исследуемых комплексов приведены на рис. 1.

В условиях определения константы равновесия (1) получены следующие значения оптической плотности при $l = 1$ см:

$[Cu(II)] \cdot 10^6, M$	50	100	200	20	20	20	20	20
$[ПАР] \cdot 10^6, M$	36	36	36	18	36	58	36	18
pH	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.57	2.05
$A \cdot 10^3$	228	349	453	74	133	184	282	275

По этим данным найдено: $\lg K_1 = 10.29 \pm 0.03$; известные величины $\lg K_1$ составляют 17.5 [4] и 9.92 [5].

В условиях перехода $CuHR^+ \rightarrow CuR$ при концентрации $Cu(II)$ $4 \cdot 10^{-5}$ М, ПАР — $2 \cdot 10^{-5}$ М и $l = 1$ см получена следующая зависимость оптической плотности от pH:

pH	3.52	4.14	4.36	4.60	4.84	5.15	5.45	5.77	7.02
$A \cdot 10^3$	380	402	421	440	470	511	559	590	635

Найдено: $\lg K_6 = 5.07 \pm 0.03$. Отсюда, с учетом констант K_1 и K_{a3} , $\lg K_2 = 17.36$; известная величина $\lg K_2$ составляет 17.22 [5].

В условиях перехода $Cu(HR)_2 \rightarrow CuRHR^- \rightarrow CuR_2^{2-}$ измеряли зависимость оптической плотности от pH смеси растворов $5 \cdot 10^{-6}$ М $Cu(II)$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М ПАР при $l = 1$ см, а также раство-

ров ПАР в отсутствие $Cu(II)$. С учетом поправки на светопоглощение избыточным ПАР получены следующие результаты (среднее из трех серий опытов):

pH	3.71	4.66	4.87	5.02	5.26	5.56	5.81	6.77
$\Delta A \cdot 10^3$	105	118	125	130	140	151	158	180
pH	7.63	7.84	7.96	8.18	8.39	8.75	9.80	
$\Delta A \cdot 10^3$	200	210	218	230	239	245	260	

Найдено: $\lg K_7 = 5.52 \pm 0.06$, $\lg K_8 = 8.10 \pm 0.08$.

Для определения константы K_9 изучали зависимость оптической плотности от концентрации ПАР при pH 7.92 ± 0.01 , концентрации $Cu(II)$ $5 \cdot 10^{-6}$ М и $l = 2$ см. Оптическая плотность изменялась следующим образом:

$[ПАР] \cdot 10^6, M$	8.10	9.54	11.3	13.5	18.0	27.0
$A \cdot 10^3$	359	370	383	396	415	439

Найдено: $\lg K_9 = 5.39 \pm 0.03$. Отсюда с учетом констант K_2 , K_7 , K_8 и K_{a3} получим: $\lg K_3 = 16.13$, $\lg K_4 = 22.76$, $\lg K_5 = 26.81$. Известные значения $\lg K_5$ в воде составляют 38.2 [4] и 26.3 [5]; в 10 %-м ацетоне $\lg K_4 = 21.71$, $\lg K_5 = 26.17$ [7].

Диаграмма распределения $Cu(II)$ между разными формами комплексов представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что при низкой равновесной концентрации ПАР выход комплексов $Cu(HR)_2$ и $CuRHR^-$ незначителен. При высокой концентрации, в условиях применения ПАР в фотометрическом анализе, указанные комплексы при pH 4–8 являются основными формами $Cu(II)$, а комплекс CuR образуется с низким выходом.

Комплекс $Cu(HR)_2$, как показали опыты, является малорастворимым, причем при концентрациях $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ М он выпадает в осадок довольно медленно, в течение нескольких часов. Для определения произведения растворимости этого комплекса готовили серию растворов, содержащих разные количества ПАР при постоянной концентрации $Cu(II)$, равной $2 \cdot 10^{-5}$ М, и pH 5.95 ± 0.01 . Растворы периодически перемешивали в течение 48 ч, отделяли выпавшие осадки на центрифуге и определяли в растворах $Cu(II)$ и ПАР. С использованием приведенных выше констант равновесий вычисляли концентрацию ионов Cu^{2+} и HR^- и произведение растворимости осадка:

$$PP = [Cu^{2+}][HR^-]^2. \quad (10)$$

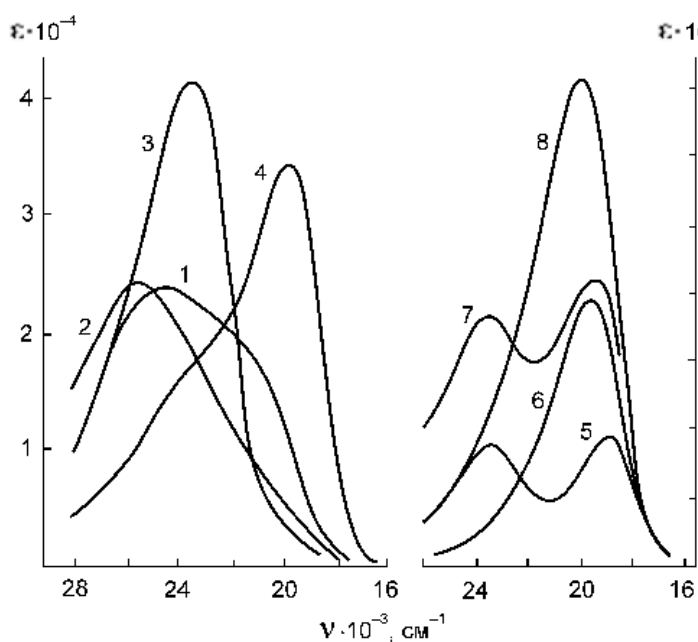


Рис. 1. Спектры поглощения разных форм ПАР и комплексов $Cu(II)$ —ПАР: 1 — H_3R^+ ; 2 — H_2R ; 3 — HR^- ; 4 — R^{2-} ; 5 — $CuHR^+$; 6 — CuR ; 7 — $CuRHR^-$; 8 — CuR_2^{2-} .

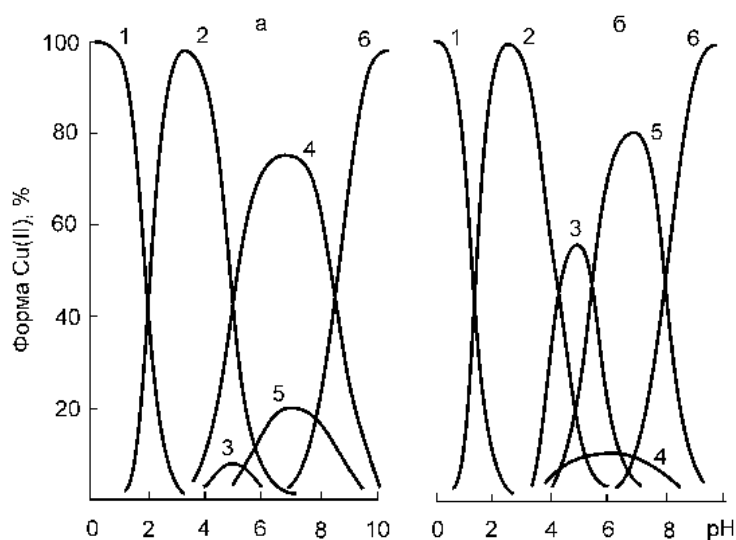


Рис. 2. Распределение Cu (II) между разными формами комплексов при избыточной концентрации ПАР $1 \cdot 10^{-6}$ М (а) и $3 \cdot 10^{-5}$ М (б): 1 — Cu^{2+} ; 2 — CuHR^+ ; 3 — $\text{Cu}(\text{HR})_2$; 4 — CuR ; 5 — CuRHR^- ; 6 — CuR_2^{2-} .

Зависимость растворимости Cu(II) и ПАР от исходной концентрации ПАР

Введено ПАР, $\text{M} \cdot 10^5$	Найдено над осадком, $\text{M} \cdot 10^6$		$-\lg[\text{Cu}^{2+}]$	$-\lg[\text{HR}^-]$	$-\lg \text{PP}$
	Cu (II)	ПАР			
4.50	3.65	8.64	11.31	5.60	22.51
6.30	1.50	14.70	12.56	5.05	22.66
9.00	1.40	31.40	13.27	4.67	22.61
10.80	1.30	48.70	13.70	4.47	22.64

Полученные результаты приведены в таблице. Среднее значение $\lg \text{PP} = -22.6 \pm 0.1$. Собственная растворимость комплекса $\text{Cu}(\text{HR})_2$, равная произведению величины PP и K_3 , должна составлять $3.3 \cdot 10^{-7}$ М.

Константы устойчивости комплексов CuHR^+ , CuR и CuR_2^{2-} , полученные нами и авторами [5], хорошо совпадают. В результате выполненной работы сведения о системе Cu (II)—ПАР нами дополнены данными о комплексах $\text{Cu}(\text{HR})_2$ и CuRHR^- . Образование этих комплексов и низкую растворимость одного из них необходимо учиты-

вать при разработке и применении методик фотометрического определения меди и других металлов с ПАР. В частности, сорбция комплекса $\text{Cu}(\text{HR})_2$ на стенках кюветы при $\text{pH} < 8$ является источником значительных ошибок при измерениях оптической плотности. Полученные результаты должны также представлять интерес в связи с проблемой строения комплексов металлов с ПАР. Наличие двух максимумов в спектрах поглощения протонированных комплексов Cu (II) может свидетельствовать о существовании этих комплексов в виде двух структурных изомеров.

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрії та розчинності вивчено комплексотворення Cu (II) з 4-(2-піридилазо)-резорцином в водних розчинах при 20°C і йонній силі 0.1. Визначено константи йонізації ліганду, константи стійкості комплексів складу CuHR^+ , CuR , $\text{Cu}(\text{HR})_2$, CuRHR^- , CuR_2^{2-} та утворення осаду $\text{Cu}(\text{HR})_2$.

SUMMARY. The spectrophotometric and solubility methods are used to study the complex formation of Cu (II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol in aqueous solutions at 20°C and ionic strength 0.1. The ligand ionisation constants, the stability constants for the CuHR^+ , CuR , $\text{Cu}(\text{HR})_2$, CuRHR^- , CuR_2^{2-} complexes and for the $\text{Cu}(\text{HR})_2$ precipitation are determined.

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. - М.: Наука, 1982.
2. Подчайнова В.М., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. -М.: Наука, 1990.
3. Stability Constants of Metall-Ion Complexes / Ed. by A.E. Martell, L.G. Sillen. -London: The Chemical Soc., 1971.
4. Hnilickova M., Sommer L. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1961. -26, № 9. -S. 2189—2205.
5. Funahashi Sh., Yamada Sh., Tanaka M. // Inorg. Chem. -1971. -10, № 2. -P. 257—263.
6. Tanaka M., Funahashi Sh., Shirai K. // Ibid. -1968. -7, № 3. -P. 573—578.
7. Hrdlicka A., Langova M. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1980. -45, № 5. -P. 1502—1524.
8. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.;Л.: Химия, 1964.
9. Калиниченко И.Е. // Журн. общ. химии. -1984. -54, № 5. -С. 998—1001.