

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II)
С АЗОПРОИЗВОДНЫМ ЭТИЛАЦЕТОАЦЕТАТА

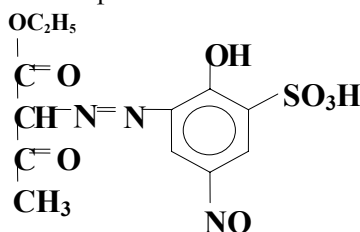
К.Т.МАХМУДОВ

На основе этилацетоацетата синтезирован 1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] бутадиион-1,3 (R). Определены константы диссоциации реагента: $pK_1=5,50\pm 0,01$; $pK_2=8,63\pm 0,02$. Изучена устойчивость комплексов некоторых металлов с этим реагентом методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. Полученные результаты показывают, что устойчивость комплексов меняется в следующей последовательности: $Fe > Cu > UO_2 > Ni > Co > Zn > Cd > Mn > Mg > Ca$. Система CuR исследована фотометрическим методом. CuR: pH 2,5, $\lambda=423$ нм; R: pH 2,5, $\lambda=361$ нм; $\epsilon_{CuR} = 16000$; Cu:R=1:2. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций меди 0,18-3,07 мкг/мл. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработана методика фотометрического определения меди(II) в сплавах на алюминиевой основе.

Для определения меди предложено много эффективных органических реагентов. Одним из наиболее избирательных реагентов на медь является пикрамин-эпсилон [1]. Однако, определению мешают молибден, цирконий и ванадий. Ранее [2] отмечали перспективность применения азопроизводных β -дикетонных в аналитической химии меди. Как продолжение этих работ, исследовано комплексообразование меди(II) с 1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] бутадиионом-1,3 (R).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] бутадиион-1,3 был получен азосочетанием диазотированного 2-амино-4-нитро-6-сульфофениламина с этилацетоацетатом в слабощелочной среде [3], его состав и строение установлены различными физико-химическими методами:



В качестве исходных солей металлов использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ марки - «х.ч» и водный раствор реагента R. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества KCl. В работе использовали 1×10^{-3} М раствор меди(II), который готовили из металлической меди (99,9%) по методике [5]. Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (PERKIN ELMER) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения константы диссоциации реагента использовали рН-метрическое титрование в водной среде. Объем 2×10^{-3} М титруемых растворов составлял 50 мл. Титрантом служил 4×10^{-2} М раствор KOH. Для расчета константы диссоциации реагента использовали алгебраический метод Шварценбаха [4]:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \{ \alpha \cdot C_{\text{H}_2\text{R}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \}}{(1 - \alpha) \cdot C_{\text{H}_2\text{R}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \{ (\alpha - 1) \cdot C_{\text{H}_2\text{R}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \}}{(2 - \alpha) \cdot C_{\text{H}_2\text{R}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

где $C_{\text{H}_2\text{R}}$ -общая концентрация (всех частиц) кислоты, которая титруется; α -точка нейтрализации. Рассчитанные константы диссоциации реагента $pK_1 = 5,50 \pm 0,01$; $pK_2 = 8,63 \pm 0,02$. В работе [5] показано, что азопроизводные ацетилацетона наиболее предпочтительны вследствие гидразонного строения, стабилизированного за счёт внутримолекулярной водородной связи. Поэтому, мы предполагаем, что pK_1 характеризует отщепление иона водорода от -ОН группы фенила, а pK_2 – от гидразонной формы.

рН-метрическое титрование смесей реагента и солей соответствующих металлов проводили в водной среде при соотношении Me : R = 1 : 2 и температуре 25 °С. Объем титруемых растворов составлял 50 мл с содержанием 2×10^{-3} М R и 1×10^{-3} М Me. Титрантом служил 4×10^{-2} М раствор едкого калия. При вычислении констант устойчивости комплексов использовали метод Бьеррума [6, 7]:

$$[L] = \frac{(2 - \alpha) \cdot C_R - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] \cdot K_1 + 2[\text{H}^+]^2 \cdot K_1 K_2}, \quad \alpha_{L(\text{H})} = 1 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + [\text{H}^+]^2 \cdot K_1 K_2,$$

$$\bar{n} = \frac{C_R - [L] \cdot \alpha_{L(H)}}{C_{Me}}$$

$C_R = 2 \times 10^{-3}$ М, $C_{Me} = 1 \times 10^{-3}$ М, Me:R=1:2, K_1 и K_2 константы протонизации реагента, α - точка нейтрализации.

Построены графические зависимости в координатах $\bar{n} - pL$, при этом обратные концентрации лигандов ($-lgL = pL$) в точках $\bar{n} = 0,5$; $\bar{n} = 1,5$ равны логарифмам констант устойчивости (табл. 1).

Таблица 1
Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с 1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] бутацион-1,3

Me	Fe(III)	Cu(II)	UO ₂ (II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)
lgK ₁	9,57±0,05	9,44±0,04	9,20±0,06	9,04±0,07	8,85±0,05	8,82±0,02	8,77±0,03	8,66±0,06	8,53±0,02	8,45±0,04
lgβ ₂	16,82±0,06	16,54±0,08	16,22±0,05	15,90±0,04	15,62±0,08	15,47±0,04	15,37±0,05	15,16±0,07	14,89±0,06	14,76±0,05

Константы устойчивости комплексов также определяли методом наименьших квадратов (МНК) [8]:

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)[L]}, \quad K_2 = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(\bar{n}-1)}$$

$$y = \frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)[L]}, \quad x = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(\bar{n}-1)}$$

$$\begin{cases} \sum y = na + b \sum x \\ \sum xy = a \sum x + b \sum x^2 \end{cases} \quad (1)$$

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)[L]} = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(\bar{n}-1)} \beta_2 - K_1$$

где n-число наблюдений. В данном случае коэффициент a есть K_1 , а коэффициент $b - \beta_2$. Результаты расчетов показаны в табл. 2.

Таблица 2
Определение констант устойчивости комплекса меди(II)
с 1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] бутадионом-1,3 МНК

$V_{\text{кон}},$ мл	α	pH	[L]	\bar{n}	$y = \frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)}[L]$	$x = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(\bar{n}-1)}$	x^2	xy	$\lg K_1$	$\lg \beta_2$
0,5	0,20	3,46	$3,975 \cdot 10^{-10}$	0,366	$-1,452 \cdot 10^9$	$-1,024 \cdot 10^{-9}$	$1,048 \cdot 10^{-18}$	1,487	**	**
1,0	0,40	3,51	$4,445 \cdot 10^{-10}$	0,547	$-2,716 \cdot 10^9$	$-1,426 \cdot 10^{-9}$	$2,032 \cdot 10^{-18}$	3,372	9,43	**
1,5	0,60	3,70	$9,564 \cdot 10^{-10}$	0,690	$-2,327 \cdot 10^9$	$-4,042 \cdot 10^{-9}$	$1,633 \cdot 10^{-17}$	9,405	**	**
2,0	0,80	3,89	$1,995 \cdot 10^{-9}$	0,851	$-2,862 \cdot 10^9$	$-1,538 \cdot 10^{-8}$	$2,367 \cdot 10^{-16}$	44,029	9,45	**
2,5	1,00	4,03	*	*	*	*	*	*	*	*
3,0	1,20	4,16	$5,820 \cdot 10^{-9}$	1,013	$+13,38 \cdot 10^9$	$+4,410 \cdot 10^{-7}$	$1,945 \cdot 10^{-13}$	5900	**	16,56
3,5	1,40	4,59	$3,313 \cdot 10^{-8}$	1,167	$+2,190 \cdot 10^8$	$+1,652 \cdot 10^{-7}$	$2,729 \cdot 10^{-14}$	36,17	**	16,49
4,0	1,60	4,75	$5,068 \cdot 10^{-8}$	1,361	$-1,452 \cdot 10^8$	$+8,970 \cdot 10^{-8}$	$8,040 \cdot 10^{-15}$	6,664	9,48	16,59
4,5	1,80	4,98	$9,233 \cdot 10^{-8}$	1,553	$-1,452 \cdot 10^8$	$+7,463 \cdot 10^{-8}$	$5,570 \cdot 10^{-15}$	2,269	9,41	16,62
5,0	2,00	5,31								
				*** Сумма	$\Sigma y = +4,347 \cdot 10^9$	$\Sigma x = +7,700 \cdot 10^{-7}$	$\Sigma x^2 = 2,354 \cdot 10^{-13}$	$\Sigma xy = 6004$		

* Половина эквивалента щелочи.

** Данные значения опущены.

*** При использовании этих значений для решения уравнения (1) МНК получено $a = -2,787 \cdot 10^9$ и $b = 3,461 \cdot 10^{16}$, тогда как $\lg K_1 = 9,44$, $\lg \beta_2 = 16,54$.

Результаты: $\lg K_1 = 9,44 \pm 0,04$, $\lg \beta_2 = 16,54 \pm 0,08$.

Полученные комплексные соединения также исследованы методом кондуктометрического титрования [9]. 50 мл 1×10^{-3} М водных растворов указанных солей металлов титруются 2×10^{-2} М водным раствором реагента, при $T=298$ К. Полученные результаты показаны в табл. 3.

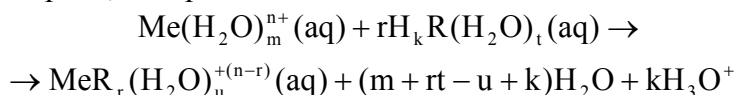
Таблица 3
Данные кондуктометрического титрования солей некоторых металлов 1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитро-фенилазо]бутадионом-1,3 ($m \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)

V_R , мл	Fe(III)	Cu(II)	UO ₂ (II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)
0,5	6,5	5,6	5,0	4,7	4,4	3,9	3,3	2,7	2,3	1,9
1,0	6,8	6,0	5,5	5,0	4,6	4,1	3,5	3,1	2,7	2,2
1,5	7,0	6,5	5,9	5,5	5,0	4,4	3,8	3,4	2,9	2,6
2,0	7,4	6,7	6,1	5,8	5,4	4,7	4,1	3,5	3,1	2,7
2,5	7,7	6,9	6,3	6,0	5,6	5,0	4,3	3,8	3,3	3,1
3,0	7,7	7,0	6,4	6,3	5,9	5,3	4,6	4,0	3,5	3,2
3,5	8,2	7,5	6,6	6,5	6,3	5,6	4,8	4,4	3,9	3,6
4,0	8,6	8,0	7,1	7,1	6,7	5,9	5,4	4,8	4,4	3,9
4,5	9,1	8,5	7,6	7,5	7,1	6,4	5,7	5,2	4,8	4,3
5,0	9,6	9,1	8,0	8,0	7,5	6,8	6,2	5,6	5,2	4,7
5,5	9,1	8,7	7,7	7,6	7,3	6,5	5,8	5,2	5,1	4,4
6,0	8,5	8,2	7,5	7,3	7,0	6,1	5,7	4,9	4,8	4,2

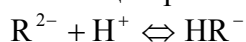
Результаты потенциометрического титрования (табл. 1) показывают, что устойчивость комплексов изменяется в следующей последовательности: Fe>Cu>UO₂>Ni>Co>Zn>Cd>Mn> Mg>Ca. Расчеты функции образования исследуемых комплексов показали, что они изменяются в пределах $0 \leq \bar{n} \leq 2$ (табл. 2). Сравнение значений констант устойчивости (табл. 1) комплексов металлов показывает, что с возрастанием ионного радиуса металлов значения

констант устойчивости и удельной электропроводности уменьшаются (табл. 3).

При комплексообразовании увеличение удельной электропроводности (табл. 3) раствора зависит от выделения ионов водорода, которые являются более подвижными ионами:



После точки эквивалентности значения удельной электропроводности уменьшаются. Это связано с процессом протонизации реагента:



Опыт показывает, что этот реагент образует с ионами меди(II) окрашенное соединение, пригодное для ее фотометрического определения. Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса CuR максимален при pH 2,5 ($\lambda_{\text{max}}=423$ нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 361 нм. Видно, что комплексы меди(II) имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются bathochromно по отношению к максимуму поглощения реагента. Система CuR образуется через 15 мин. Установлено, что с введением электродонорных групп ($-\text{CH}_3$) в R, скорость реакции комплексообразования уменьшается, т. е. комплекс меди(II) с 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]пентадионом-2,4 образуется в течение 20 мин [10]. Соотношение реагирующих компонентов в комплексе установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярный коэффициент поглощения комплекса вычислен из кривых насыщения [11]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл. 4).

Таблица 4

Основные фотометрические характеристики реакции меди(II) с 1-этоксид-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитро-фенилазо]бутадионом-1,3

pH	λ_{max} , нм	$\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$	Cu:R	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
2,5	423	1,60±0,02	1:2	0,18-3,07

Влияние посторонних катионов охарактеризовано предельно допустимыми весовыми отношениями «элемент-медь», которые при некоторых ошибках определения не превышали 5%. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5
Допустимые соотношения посторонних веществ к меди(II)
при её определении в виде CuR (погрешность 5%)

Ион или вещество	R	Пикрамин-эпсилон [1]
Na(I)	1797	
K(I)	3047	
Mg(II)	1:75	
Ca(II)	1:312	
Ba(II)	1:642	
Zn(II)	1:305	
Cd(II)	1:875	
Mn(II)	1:257	
Ni(II)	1:46	
Co(II)	1:277	
Al(III)	*	
Sm(III)	*	
Fe(III)	1:44	
Ga(III)	1:109	1:60
Bi(III)	1:163	
In(III)	1:90	
Zr(IV)	1:142	1:0,1
Sn(IV)	1:93	
Hf(IV)	1:139	
Ti(IV)	1:75	
V(V)	1:48	1:1
Mo(VI)	1:75	1:3
W(VI)	1:29	1:100
C ₂ O ₄ ²⁻	1:204	
ЭДТА	1:58	
Мочевина	*	
Тиомочевина	1:119	
Лимонная кислота	1:328	
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	1:559	
Винная кислота	1:117	
F ⁻	1:562	

* не мешают

Из табл. 5 видно, что по избирательности R превосходит такой известный реагент, как пикрамин-эпсилон [1].

Определение меди в сплавах
на алюминиевой основе

0,1 г образца [А 241-4 (Si 2,0%; Mn 0,07%; Fe 0,3%; Zn 5,9%; Cu 0,7%; Mg 0,16%; Al ост.), А 241-5х (Si 1,4%; Mn 0,2%; Fe 0,6%; Zn 5,0%; Cu 1,3%; Mg 0,45%; Al ост.)] в химическом стакане растворяют в смеси 10 мл водного раствора 1 мл HCl + 1-2 капли HNO₃ при 50 °С, переводят в колбу емк. 50 мл и разбавляют водой до метки.

1 мл из полученного раствора вводится в колбу на 25 мл, добавляют 2 мл 1×10⁻³ М раствора R, 1 мл 1×10⁻¹ М раствора NH₄F и разбавляют до метки буферным раствором (рН 2,5). Оптическую плотность растворов измеряют через 15 мин при 440 нм в кювете с $l=1$ см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

**РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ
В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ (N=3; P=0,95)**

Стандартный образец	Содержание Cu по паспорту, %	Фотометрической метод	
		Cu, мкг/мл	$\bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$, %
А 241-4	0,70	0,56	0,68±0,03
А 241-5х	1,30	1,04	1,29±0,02

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М.: Наука, 1990. 280 с.
2. Чырагов Ф.М. Комплексные соединения металлов с производными β-дикетоннов: синтез, строение, свойства и аналитическое применение. Дисс. док. хим. наук. – Баку, 2003. 264 с.
3. Дедков Ю.М. В. сб.: «Методы получения химических реактивов и препаратов». В. 22. М. ИРЕА, 1970. 56 с.
4. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R.O. // Helv. chim. acta, 1947. Bd. 30. S. 1303.
5. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Бабанлы И.М., Махмудов К.Т., Бабанлы М.Б. // Журн. Вестник БУ, 2003. № 3. С. 21.
6. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии М.: Мир, 1979. 368 с.
7. Бьеррум Я. Образование аминов металла в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций М.: ИЛ, 1961. 308 с.

8. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Хим. лит., 1963. 638 с.
9. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.
10. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. // Журн. завод. лабор. 2004. Т. 70. № 9. С. 22.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.

***МИСИН(ЫЙ) ЕТИЛАСЕТОАСЕТАТЫН АЗОТЮРЯМЯСИ ИЛЯ
КОМПЛЕКС ЯМЯЛЯ ЭЯТИРМЯСИНИН ТЯДГИГИ***

К.Т.МАЩМУДОВ

АННОТАСИЙА

Етиласетоасетат ясасында 1-етокси-[2-щидрокси-3-сулфо-5-нитрофенилазо] бутадион-1,3 (Р) синтез едилмишдир. Реактивин диссоциация сабити тийин едилмишдир: $pK_1=5,50\pm 0,01$; $pK_2=8,63\pm 0,02$. Бу реактивин бир сыра металлларла комплекс ямяля эятирмяси потенциометрик вя кондуктометрик титрлямя методлары иля тядгиги эюстярир ки, комплекслярин давамлылыгы ашаыдакы сыра цзря дыйишир: $Fe>Cu>UO_2>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca$. БуР системи фотометрик методла тядгиг едилмишдир: pH 2,5, $\lambda=423$ нм; R: pH 2,5, $\lambda=361$ нм; $\epsilon_{CuR} = 16000$; Cu:R=1:2. Бер гануну мисин 0,18-3,07 мкг/мг гатылыг интервалында юдянилер. Комплекс ямяляэялмяйя кянар ионларын вя пярдяляйиы маддяларин тясир юйрянилмишдир. Мисин алцминиум ясаслы яринтилярдя фотометрик тийини методикасы ишлянмишдир.

***A STUDY OF COMPLEXFORMATION COPPER(II)
WITH AZODERIVATIVE ETHYLASETOASETATE***

К.Т.МАХМУДОВ

ABSTRACT

It has been synthesized 1-ethoxy-[2-hydroxy-3-sulpho-5-nitrophenylazo] buthadiene-1,3 (P). The constant dissociation of reagent R has been determined: $pK_1=5,50\pm 0,01$; $pK_2=8,63\pm 0,02$. It has been studied stability complexes some metals with this reagent by the potentiometric and conductometric titration method. The result showed that the stability complexes exchanges in following line: $Fe>Cu>UO_2>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca$. The system CuR has been investigated by

the photometric method: pH 2,5, $\lambda=423$ нм; R: pH 2,5, $\lambda=361$ нм; $\epsilon_{CuR} = 16000$;
Cu:R=1:2. Obeyth Beers Law observes in interval of concentration Cu(II) 0,18-3,07
мкг/мл. It has been studied the influence of foreign ions and masking compounds to
complexformation. The method photometric determination of Cu(II) in alows on the
basis of aluminium has been elaborated.