

K İ M Y A

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ

Р.А.АЛИЕВА, В.И.МАРДАНОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ
 Бакинский Государственный Университет
 Vusala_chem@mail.ru

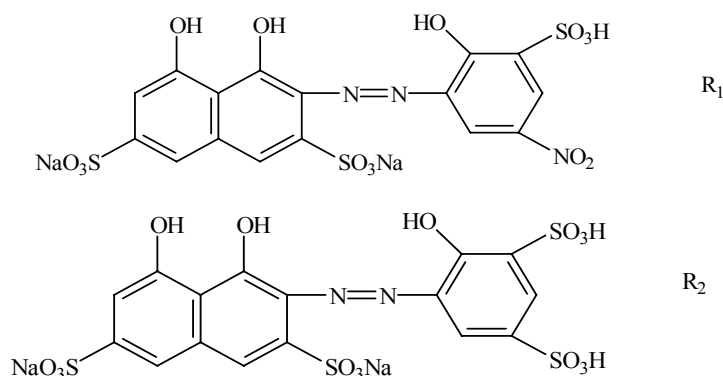
Изучено комплексообразование никеля(II) с двумя азопроизводными хромотроповой кислоты -2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) нафталин 1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатрия (R_1) и 2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо) нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатрия (R_2). Найдены оптимальные условия образования комплексов. Определены молярные коэффициенты поглощения 10000 и 17500, константы устойчивости $\lg K_1 = 4,06 \pm 0,09$ и $\lg K_2 = 4,59 \pm 0,07$ комплексов никеля(II) соответственные $Ni(R_1)_2$ и NiR_2 . Установлен интервал подчинения закону Бера 0,37-2,78 мкг/мл $Ni(R_1)_2$ и 0,46-1,86 мкг/мл NiR_2 .

В связи с развитием методов комплексонометрического титрования никеля изучен ряд азосоединений как реагенты для определения его спектрофотометрическими методами [1-4].

Цель настоящей работы – изучение комплексообразования никеля(II) с двумя азопроизводными хромотроповой кислоты -2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) нафталин 1,8-дигидрокси-3,6-дисульфо натрия (R_1) и 2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо) нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатрия (R_2).

Экспериментальная часть

Реагенты синтезированы по методике, описанном в [5]. Они имеют следующие состав и строение. Индивидуальность нами синтезированных соединений R_1 и R_2 подтверждены методом ЯМР и химическим анализом.



В работе использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М (R_1) и $1 \cdot 10^{-3}$ М (R_2) водные растворы реагентов и $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор сульфата никеля(II), приготовленные по методике [6].

Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1 и 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.

Результаты и их обсуждение

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход однородных комплексов максимален при pH=6, $\lambda=488$ нм Ni(R₁)₂ и pH=7, $\lambda=484$ нм NiR₂, реагенты R₁ и R₂ имеют максимум светопоглощения при 559 и 556 нм, соответственно. По сравнению с реагентом максимум поглощения бинарного комплекса никеля(II) Ni(R₁)₂ сдвигается гипсохромно, в комплексе NiR₂ батохромно. При переходе от однородного комплекса к смешанолигандному наблюдается также батохромный эффект.

Соотношение реагирующих компонентов в комплексах и ассоциатах установлено методом изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [7]. Установлены интервалы концентраций, в которых соблюдается закон Бера (табл.1).

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики реакций никеля(II) с органическими реагентами

Реагент	pH	λ_{\max} нм	ϵ_{\max}	Соотношение компонентов в комплексе Ni:R	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
NiR ₁	6	488	10000	1:2	0,37-2,78
NiR ₂	7	484	17500	1:1	0,46-1,86

Из табл.1 видно, что в связи с отрицательным индуктивным эффектом группы -NO₂ оптимальные условия комплексообразования сдвигаются в более кислую среду. Это обеспечивает определение более низких содержаний никеля (II).

Вычислены константы устойчивости бинарных комплексов никеля(II). Для расчета констант устойчивости комплексов использовали метод пересечения кривых, описанный в [7]. С использованием кривой насыщения 4·10⁻⁵ М раствора комплекса NiR (где R=R₁,R₂) пересечением кривых, определена константа устойчивости бинарного комплекса. Концентрацию комплекса рассчитывали из выражения

$$C_k = C_{Ni} \left(\frac{\Delta A_x}{\Delta A_0} \right),$$

где A_x и A₀-оптические плотности растворов комплекса при текущем значении C_R и при насыщении, соответственно. Затем по уравнению, где C_K - молярная концентрация комплексов, n-молярные соответствующие компонентов в комплексе,

$$K = \frac{C_k}{(C_{Ni} - C_k)(C_R - nC_k)^n}$$

при молярном соотношении 1:2 рассчитывали константу устойчивости. Согласно расчетам $\lg K_f=4,06 \pm 0,09$, $\lg K_f=4,59 \pm 0,07$.

Для определения констант диссоциации реагентов проводили pH-метрическое титрование в водной среде. Объем 1·10⁻³ М титруемых растворов со-

ставлял 50 мл. Ионную силу ($\mu=0.1$) поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KCl. Титрантом служил $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор KOH, свободный от уголекислоты. Для расчета константы диссоциации реагента использовали уравнения, описанные в [8]: и определения для реагента R₁ - $pK_1=3.22\pm 0.02$, $pK_2=5.02\pm 0.03$, $pK_3=8.25\pm 0.03$; для R₂ - $pK_1=4.14\pm 0.08$, $pK_2=6.21\pm 0.06$, $pK_3=9.19\pm 0.07$. На основе этих данных построена диаграмма распределения реагента в растворе (рис. 1,2) [9].

Сравнение констант диссоциации реагентов показывает, что R₁ проявляет более кислые свойства, чем R₂. Вероятно, что это связано с индуктивным эффектом введенных функциональных групп в мета-положение ароматической части молекулы: $-\text{NO}_2 > -\text{SO}_3\text{H}$.

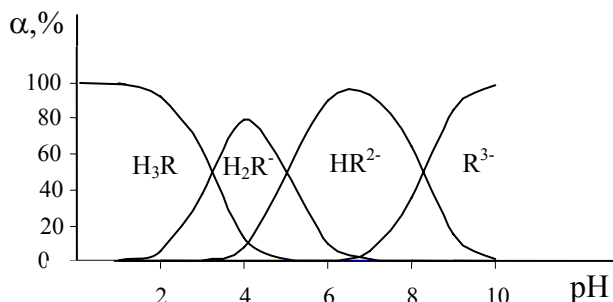


Рис. 1. Диаграмма распределения форм продуктов диссоциации реагента R₁ в растворе

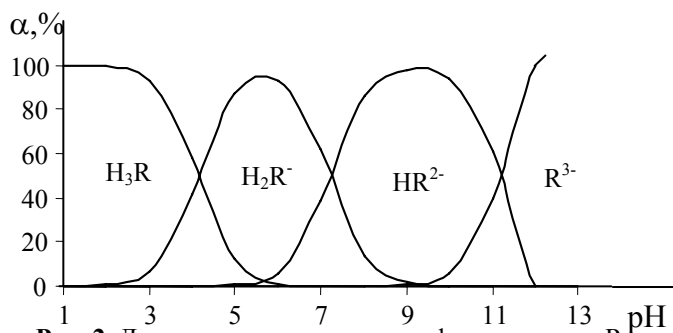


Рис. 2. Диаграмма распределения форм реагента R₂ в растворе

Из рис. 1 и 2 видно, что реакционноспособной формой реагента в условиях комплексообразования Ni(R₁)₂ является HR²⁻, содержание которой при pH 6 составляет $\alpha_{HR^{2-}} = 90,05\%$, а NiR₂ является H₂R⁻, содержание которой при pH 7 составляет $\alpha_{H_2R^-} = 61,79\%$. Методом Астахова [10] установлено, что для обоих комплексов зависимость $\lg(\Delta A / \Delta A_{np} - \Delta A)$ от pH в области pH 5-6 имеет тангенс угла наклона равный 2, а в области pH 6-7 имеет тангенс угла наклона равный 1. Это показывает, что при взаимодействии никеля(II) с реагентом вытесняется два и один протон, соответственно.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование никеля (II). Установлено, что определению никеля не мешают большие количества ионов металлов (табл. 2).

Таблица 2

Допустимые соотношения по массе посторонних веществ к никелю(II) при его определении с погрешностью $\leq 5\%$

Ион или вещество	Ni(R ₁) ₂	NiR ₂	2-(5-бром-2-фенилазо)-5-диэтиламинофенол [11]
Na(I)	Не мешает	Не мешает	Нет данных
K(I)	Не мешает	Не мешает	Нет данных
Mg(II)	1:2	1:4	Нет данных
Ca(II)	1:345	1:690	Нет данных
Ba(II)	1:24	1:147	*
Zn(II)	1:56	1:22	*
Cd(II)	1:153	1:119	*
Mn(II)	1:95	1:20	*
Cu(II)	1:17	1:221	*
Co(II)	1:54	1:610	Нет данных
Fe(III)	1:1	1:97	*
Al(III)	1:47	1:93	*
Zr(IV)	1:8	1:94	*
V(V)	1:1	1:2	Нет данных
Mo(VI)	1:186	1:124	*
W(VI)	1:317	1:635	Нет данных
C ₂ O ₄ ²⁻	1:4	1:43	Нет данных
EDTA	1:13	1:128	Нет данных
Тиомочевина	1:13	1:1310	Нет данных
Мочевина	1:52	1:1035	Нет данных
Лимонная кис	1:924	1:2310	Нет данных
HPO ₄ ²⁻	1:307	1:370	*
F ⁻	1:314	1:6378	Нет данных

* мешает

По избирательности R₁ и R₂ превосходит реагента 2-(5-бром-2-фенилазо)-5-диэтиламинофенол [11].

Определение никеля в горных породах. Для анализа взяли стандартный образец (трап I A) 519-84 П, (% вес.) (В- 0,0015; Ва- 0,023; Ве- 0,00009; S- 0,04; V- 0,032; Cr- 0,014; Cs- 0,00009; Cu- 0,022; Zr- 0,013; H₂O- 0,97; Nb- 0,0008; Th- 0,0025; U- 0,00008; Co- 0,0046; Zn- 0,015; F- 0,025; Ga- 0,0046; Ge- 0,00016; Li- 0,0014; Mo- 0,00017; Sc- 0,0043; Pb- 0,0005; Sn- 0,00035; SiO₂- 49,1; TiO₂- 1,85; Ni- 0,0090; Pd- 0,005; La- 0,0014; Ce- 0,0026; Pr- 0,00027; Yb- 0,00038; Al₂O₃- 14,23; Fe₂O₃- 15,22; FeO- 10,26; MnO- 0,21; CaO- 10,20; MgO- 5,74; Na₂O- 2,49; K₂O- 0,7; P₂O₅- 0,21; Sr- 0,027; Ta- 0,00012; Nd- 0,0015; Sm- 0,0005; W- 0,00007; Eu- 0,00023).

Ход анализа. 5г образца в чашке из стеклоуглерода растворяют в смеси 10 мл HF+9 мл HCl+3 мл HNO₃. Полученную пасту обрабатывают 5-6 мл HNO₃ при 70-80° С до полной отгонки HF. Полученный осадок растворяют в воде, фильтруют в колбу емк. 50 мл и разбавляют водой до метки. При определении никеля(II) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу емк. 25 мл, добавляют 2 мл 1×10⁻³ М раствора R₁ до метки раствором pH 6. Оптическую плотность растворов измеряют при 540 нм в кювете с l=1 см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Найдено Ni (9,01±0,02)·10⁻³ %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prasad N. B., Reddy K. Hussain // J. Indian Chem. Soc. 2004, v. 81, № 9, p. 794
2. Banjare R.K., Thakur M, Deb M.K. // J. Indian Chem. Soc. 2004, v. 81, № 8, p. 709
3. Shu-Lin Zao, Xin-Quan Xia, Hou-Rong Ma, Hong-Jie Xi // Talanta 1994, v. 8, № 5, p. 1353
4. Sazgen K, Tutem E. // Talanta 2004, v. 62, № 5, p. 971
5. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972, 245 с.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964, 386 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.
8. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 417 с.
9. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.
10. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверева А.Д. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 6, с. 2069
11. Fan X.Z., Zhang G.F., Zhu. C.H. // Analyt 1998, № 123, p.109

NIKELİN(II) XROMOTROP TURŞUSUNUN AZOTÖRƏMƏLƏRİ İLƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN TƏDQIQI

R.Ə.ƏLİYEVƏ, V.İ.MƏRDANOVA, F.M. ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Nikelin(II) xromotrop turşusunun azotörəmələri - 2-[2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo] naftalin-1,8-dihidroksi-3,6-disulfo natrium- (R_1) və 2-[2-hidroksi-3,5-disulfofenilazo] naftalin-1,8-dihidroksi-3,6-disulfonatiumla (R_2) kompleksəmələgətməsi tədqiq edilmiş, kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti öyrənilmişdir. Molyar udma əmsalları 10000 $Ni(R_1)_2$ və 17500-ə NiR_2 bərabərdir. Komplekslərin davamlıq sabitləri uyğun olaraq $lgK_1=4,06\pm 0,19$ $Ni(R_1)_2$; $lgK_1=4,59\pm 0,17$ NiR_2 . Komplekslərin tərkibi 1:2 (NiR_1) və 1:1 (NiR_2) kimidir. Nikelin(II) hər iki reaktivlə təyini zamanı Ber qanununa tabeçilik 0,37-2,78 mkq/ml $Ni(R_1)_2$ və 0,46-1,86 mkq/ml NiR_2 qatılıq intervalında ödənilir.

COMPLEX FORMATION OF NICKEL(II) WITH AZODERIVATIVES OF CHROMOTROPIC ACID

R.A.ALIYEVA, V.I.MARDANOVA, F.M.CHIRAQOV

SUMMARY

The article investigates complex formation of nickel with azoderivatives of chromotropic acid – 2-[2-hydroxy-3-sulpho-5-nitrophenylazo] naphthalene-1,8-dihydroxy-3,6-disulpho sodium- (R_1) and 2-[2-hydroxy-3,5-disulphophenylazo] naphthalene-1,8-dihydroxy-3,6-disulpho sodium- (R_2). Optimum conditions for complex formation medium of the given complexes are studied. Molar absorptivities of the complexes are 10000 and 17500, respectively. Stability constants of the complexes have been determined as: $lgK_1=4,06\pm 0,19$ and $lgK_1=4,59\pm 0,17$. The composition proportions of binar systems are 1:2 (NiR_1) and 1:1 (NiR_2). The concentration intervals of nickel obeying Beer law are $Ni(R_1)_2$ 0,37-2,78 mkq/ml, and NiR_2 is 0,46-1,86 mkq/ml.