

И.Е.Калининченко, И.В.Выщеревич

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Ni(II) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методами спектрофотометрии и растворимости изучено образование комплексов Ni(II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином при 20 °С и ионной силе 0.1. Определены константы устойчивости комплексов состава NiH_2R^{2+} , $NiHR^+$, NiR , $Ni(HR)_2$, $NiRHR^-$, NiR_2^{2-} , а также константы образования осадка $Ni(HR)_2$.

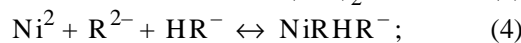
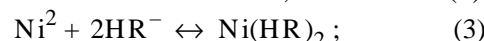
Интенсивно окрашенные комплексы Ni(II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР, H_2R) известны давно и применяются для фотометрического определения никеля в разных объектах, в том числе в водных растворах [1, 2]. В интервале pH 1–10 идентифицированы комплексы следующего состава: $NiHR^+$, NiR , $Ni(HR)_2$, $NiRHR^-$ и NiR_2^{2-} [3–5].

Комплекс состава $Ni(HR)_2$, который доминирует при pH 3–6, имеет ограниченную растворимость в воде [4]. Поэтому равновесия комплексообразования изучали в водно-органических средах. В 50 %-м диоксане методом pH-потенциометрии определены константы устойчивости комплексов $NiHR^+$ и $Ni(HR)_2$ [3], а в 30 %-м этаноле — всех перечисленных выше комплексов [5]. В последней работе применяли компьютерное моделирование равновесий по данным измерений спектров поглощения смесей растворов ПАР и соли никеля. Мы попытались охарактеризовать методом спектрофотометрии равновесия в водной среде, в том числе в условиях образования пересыщенных растворов комплекса $Ni(HR)_2$, а константы образования этого комплекса как осадка определить методом растворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Препарат ПАР фирмы Chemapol очищали, а его водные растворы стандартизировали, как описано ранее [6]. Концентрацию ПАР в процессе хранения растворов контролировали по светопоглощению при 415 нм ($\epsilon = 2.95 \cdot 10^4$). Хлорид никеля (х.ч.) растворяли в воде, осаждали никель в виде карбоната, переводили в перхлорат обработкой осадка хлорной кислотой (х.ч.) и кипятили полученный раствор для удаления углекислого газа. Концентрацию металла опре-

деляли комплексонометрическим методом, а избыточной хлорной кислоты — титрованием гидроксидом натрия. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометрах Specord UV Vis и СФ-16. Измерительные кюветы для предотвращения их загрязнения вследствие адсорбции ПАР и комплексов никеля периодически промывали 2 М HCl. Фиксировали постоянное значение оптической плотности, которое достигалось через 5–10 мин после смешивания растворов ПАР и соли никеля. Значения pH растворов измеряли pH-метром ЛПУ-01. При pH > 4 применяли ацетатные или боратные буферные растворы с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М. Опыты проводили при температуре 20 ± 0.2 °С. Постоянную ионную силу растворов (0.1) регулировали с помощью $NaClO_4$ и $NaClO_4$.

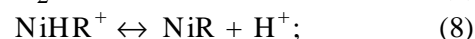
Исходя из данных литературы, процессы комплексообразования Ni(II) могут быть охарактеризованы равновесиями:

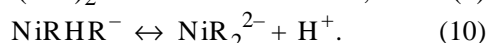


Дополнительно нами был выявлен комплекс состава NiH_2R^{2+} (см. ниже):



Были охарактеризованы также константы протонирования перечисленных выше комплексов.





Константы этих равновесий связаны известными соотношениями с константами равновесий (1)–(6) и константами ионизации ПАР ($pK_{a1}=2.97$, $pK_{a2}=5.49$, $pK_{a3}=12.15$ [6]).

Материальный баланс изучаемой системы рассчитывали методом последовательных приближений. Задавали определенные значения констант равновесий (1)–(10), вычисляли концентрацию ионов Ni^{2+} при избытке ПАР по сравнению с солью никеля или концентрацию ионов HR^- при избытке соли никеля. По этим данным вычисляли концентрацию каждого комплекса никеля, ионов Ni^{2+} , разных форм ПАР, а также баланс по оптической плотности исследованного раствора (A_p). Полученное значение A_p сравнивали с экспериментально найденным (A_3). Молярные коэффициенты светопоглощения (ϵ) комплексов NiR , $\text{Ni}(\text{HR})_2$ и NiR_2^{2-} определяли экспериментально в условиях практически полного связывания ПАР или соли никеля в соответствующую форму комплексов (см. далее). Спектры поглощения этих комплексов приведены на рис. 1, а. Значения ϵ для других комплексов определяли методом последовательных приближений вместе с константами соответствующих равновесий. Оптическую плотность измеряли в интервале длины волны 500–550 нм. Наиболее удовлетворительные результаты расчета констант равновесий получены при 530 нм. Значения ϵ ионов Ni^{2+} , разных форм ПАР и комплексов никеля приведены ниже.

Частица:	Ni^{2+}	H_3R^+	H_2R	HR^-	R^{2-}	$\text{NiH}_2\text{R}^{2+}$
$\epsilon \cdot 10^{-2}$:	0.002	16.0	11.0	4.40	182	60.0
Частица:	NiHR^+	NiR	$\text{Ni}(\text{HR})_2$	NiRHR^-	NiR_2^{2-}	
$\epsilon \cdot 10^{-2}$:	168	272	287	380	500	

Расчеты показали также, что при высокой концентрации соли никеля и $\text{pH} < 2$ в условиях доминирования комплекса NiHR^+ подбором величин ϵ для NiHR^+ и константы равновесия (1) невозможно достигнуть совпадения A_p и A_3 . Мы предположили, что в этих условиях частично образуется комплекс состава $\text{NiH}_2\text{R}^{2+}$. Действительно, было установлено, что спектр поглощения ПАР в сильноокислой среде при избытке соли никеля заметно изменяется (рис. 1, б). По видимому, такого же типа комплексы дают с

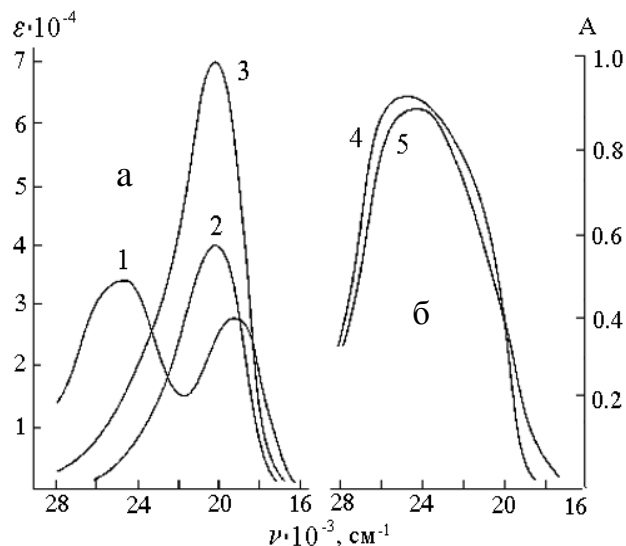


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ с ПАР: 1 — $\text{Ni}(\text{HR})_2$, 2 — NiR , 3 — NiR_2^{2-} , 4 — $1 \cdot 10^{-5}$ М ПАР при pH 1 и толщине слоя 2 см; 5 — ПАР + 0.01 М $\text{Ni}(\text{II})$ в тех же условиях.

ПАР и другие металлы. Еще более выраженные изменения спектра поглощения ПАР нами наблюдались при замене соли никеля перхлоратом меди (0.1 М) в 2 М HClO_4 . В этих условиях, как установлено ранее [6], выход комплекса CuHR^+ должен быть предельно низким, и речь может идти лишь о комплексе, содержащем в координационной сфере неионизированный ПАР.

При концентрации соли никеля $2 \cdot 10^{-6}$ М, ПАР $1 \cdot 10^{-5}$ М и толщине слоя 5 см была получена следующая зависимость оптической плотности от pH :

pH	$A_3 \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$	pH	$A_3 \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$
2.02	77	79	5.40	335	337
2.30	84	83	5.66	347	349
2.50	90	89	5.85	362	362
2.77	129	131	6.05	380	381
2.93	180	178	6.27	401	404
3.12	235	235	6.50	432	429
3.40	287	290	6.71	451	450
3.65	309	310	6.90	468	466
3.86	314	316	7.11	483	482
5.16	328	329	7.37	498	495

В другой серии опытов, при концентрации соли никеля $5 \cdot 10^{-3}$ М, ПАР $1 \cdot 10^{-5}$ М и толщине слоя 2 см оптическая плотность зависела от pH следующим образом:

pH	$A_{\Sigma} \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$	pH	$A_{\Sigma} \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$
1.45	98	96	5.13	353	351
1.60	130	132	5.37	364	363
1.75	173	175	5.65	384	383
1.89	216	216	5.99	416	418
2.05	258	256	6.26	450	452
2.21	284	285	6.40	465	465
2.34	298	300	6.68	494	494
2.51	312	314	6.87	506	508
2.77	322	324	7.15	519	521
3.33	332	333	7.50	533	534

Получены следующие значения констант приведенных выше равновесий (в скобках — данные для 30 % этанола [5]).

Константа	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
lgK	7.28 (7.45)	13.28 (13.59)	15.75 (16.27)	21.90 (22.61)	27.35 (27.29)
Константа	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}
lgK	3.00	-1.21	-6.15	-6.00	-6.70

Для того, чтобы количественно охарактеризовать растворимость комплекса $Ni(HR)_2$, смешивали растворы соли никеля ($2 \cdot 10^{-5}$ М) с избытком ПАР при pH 4.55 ± 0.02 . Полученные смеси периодически перемешивали в течение 24 ч, осадки отделяли центрифугированием, а в растворах определяли содержание Ni(II) и ПАР. Для этого добавляли боратный буфер с pH 9 и измеряли оптическую плотность при 530 (определение никеля) и 415 нм (определение ПАР). Результаты анализа растворов и расчетов величины произведения растворимости осадка приведены в таблице.

Зависимость растворимости Ni(II) и ПАР при pH 4.55 от исходной концентрации $PAР_0$ при постоянной концентрации Ni(II) $2 \cdot 10^{-5}$ М

$[PAР_0],$ М · 10 ⁵	Растворимость, М · 10 ⁷		pNi ²⁺	pHR ⁻	-lg(ПР)
	Ni(II)	ПАР			
4.30	5.75	34.8	8.75	6.62	21.99
4.50	4.60	52.3	9.38	6.35	22.08
4.90	6.09	55.8	9.27	6.36	21.97
5.50	4.55	109	10.11	5.99	22.09
6.00	5.20	180	10.52	5.76	22.04

Среднее значение произведения растворимости составляет $9.3 \cdot 10^{-23}$, а собственная растворимость осадка, равная отношению ПР/ K_3 , — $5.2 \cdot 10^{-7}$ М.

На рис. 2 показано распределение Ni(II) между разными формами комплексов при избытке ПАР, а также распределение ПАР между этими комплексами при избытке Ni(II). Как видно, добавки этанола мало влияют на устойчи-

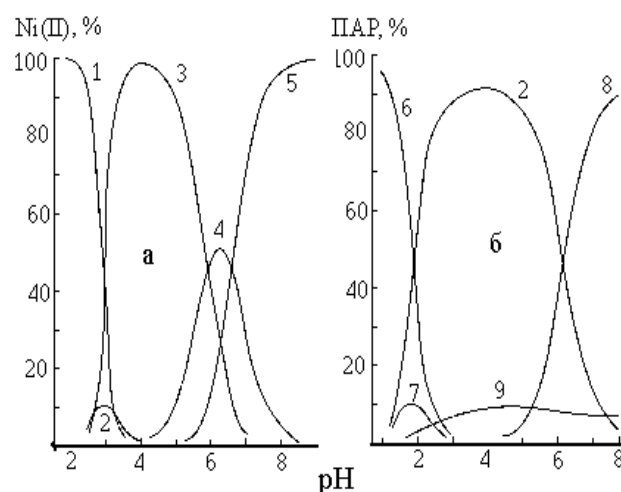


Рис. 2. Распределение Ni(II) между комплексами при избыточной концентрации ПАР $3 \cdot 10^{-5}$ М (а) и $1 \cdot 10^{-5}$ М ПАР при концентрации Ni(II) $3 \cdot 10^{-3}$ М (б): 1 — Ni²⁺; 2 — NiHR⁺; 3 — Ni(HR)₂; 4 — NiRHR⁻; 5 — NiR₂²⁻; 6 — ПАР; 7 — NiH₂R²⁺; 8 — NiR; 9 — Ni(HR)₂ + NiRHR⁻ + NiR₂²⁻.

вость исследованных комплексов к диссоциации. В то же время в большинстве подобных систем при переходе от водных растворов к водно-органическим устойчиво комплексов возрастает, поскольку при комплексообразовании из аквакомплексов металла вытесняется вода [7]. В 50 %-м диоксане устойчивость комплексов NiHR⁺ и Ni(HR)₂ также возрастает — lgK₁ = 13.2, lgK₃ = 26.0 [3]. По-видимому, в нашем случае положительный эффект этанола компенсируется неблагоприятным сдвигом равновесий между анионными формами ПАР и их оксазо- и хинонгидразонными таутомерами, в виде которых осуществляется координация ПАР [3, 8].

Результаты проведенного исследования дают возможность оптимизировать условия фотометрического определения никеля в водных средах [9]. Они могут быть полезными также при

изучении строения комплексов никеля с азосоединениями [8] и механизма реакций замещения лигандов в координационной сфере этих комплексов [10, 11].

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрії та розчинності вивчено комплексоутворення Ni(II) з 4-(2-піридилазо)-резорцином у водних розчинах при 20 °С та іонній силі 0.1. Визначено константи стійкості комплексів складу NiH_2R^{2+} , $NiHR^+$, $Ni(HR)_2$, NiR , $NiRHR^-$, NiR_2^{2-} та константи утворення осаду $Ni(HR)_2$.

SUMMARY. The spectrophotometric and solubility methods are used to study the complex formation of Ni(II) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol in aqueous solutions at 20 °C and ionic strength 0.1. The stability constants for the NiH_2R^{2+} , $NiHR^+$, $Ni(HR)_2$, NiR , $NiRHR^-$, NiR_2^{2-} complexes and formation constants for the $Ni(HR)_2$ precipitation are determined.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
2. *Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 4. -С. 645—674.
3. *Corsini A., Yin I.M., Fernando Q., Freiser H.* // *Analyt. Chem.* -1962. -**34**, № 9. -Р. 1090—1093.
4. *Nonova D., Evtimova V.* // *Anal. Chim. Acta.* -1970. -**49**, № 1. -Р. 103—108.
5. *Langova D., Simek Z., Chroma J., Sommer L.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* -1987. -**52**, № 5. -Р. 878—912.
6. *Калиниченко И.Е., Выщеревич И.В.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 6. -С. 71—74.
7. *Бек М., Надьял И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. -М.: Мир, 1989.
8. *Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Скороход Е.Г.* // Журн. аналит. химии. -1972. -**27**, № 6. -С. 1080—1086.
9. *Калиниченко И.Е., Выщеревич И.В.* // Химия и технол. воды. -2010. -**32**, № 1. -С. 57—66.
10. *Vajaj H.C., Phul M., Nigam P.C.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* -1984. -**57**, № 12. -Р. 564—570.
11. *Пилипенко А.Т., Дьяченко Н.А., Фалендыш Н.Ф.* // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 2. -С. 115—118.

Поступила 04.07.2012