

УДК 543.422.5 : 54-41

## РЕАКЦИИ МЕЖЛИГАНДНОГО ОБМЕНА ХЕЛАТОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

© 2011 А. В. Дрозд, Н. А. Леонова, А. В. Колисник

Исследованы равновесия обмена комплексов ионов d-элементов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом на 8-гидроксихиолин в водно-мицеллярной среде, содержащей натрия додецил-ди-(оксиэтилен)сульфат с массовой долей  $\omega=2\%$ . Оценены константы образования оксихинолинов и разнолигандных пиридилазонафтолат-оксинатных комплексов. Показана возможность использования реакций обмена лигандами при спектрофотометрическом микротитровании раствором конкурирующего лиганда.

**Ключевые слова:** 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 8-гидроксихиолин, реакции межлигандного обмена, водно-мицеллярная среда.

Реакции межлигандного и межметалльного обмена в нейтральных хелатах известны и находят применение в экстракционно-фотометрическом анализе. Общеизвестен вариант экстракционно-фотометрического определения  $\text{Cu}^{2+}$  с диэтилдитиокарбаматом  $\text{Pb}^{2+}$ , детально проанализированный в [1, 2].

В работах [3, 4] приведены примеры эффективного использования реакций замены нехромогенного лиганда, используемого при экстракции и концентрировании, на хромогенный, с последующим фотометрическим определением в экстракте.

Замена окрашенного комплекса на непоглощающий в исследуемой спектральной области использована при одновременном спектрофотометрическом определении ионов в многокомпонентных смесях [5].

Такой подход при анализе многокомпонентных систем можно реализовать и в водно-мицеллярной среде.

Цель настоящей работы: изучить реакции обмена 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на 8-гидроксихиолин в комплексах ионов  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  в водно-мицеллярной среде на основе поверхностно-активного вещества анионного типа додецил-ди-(оксиэтилен)сульфата, и опробовать вариант микротитрования в кювете раствором конкурирующего лиганда.

### Теоретическая часть

Межлигандный обмен в псевдоэкстрактах комплексов металлов с ПАН можно представить в виде следующих уравнений:



$M(PAN)_2$ ,  $MOx_2$  – комплексные формы катиона металла ( $M^{2+}$ ) с ПАН и 8-гидроксихиолином;  $M(PAN)Ox$  – смешаннолигандный комплекс.

Константы равновесий (1, 2) имеют вид:

$$K = \frac{[MOx_2] \cdot [HPAN]^2}{[M(PAN)_2] \cdot [HOx]^2} \quad (3)$$

$$K = \frac{[M(PAN)Ox] \cdot [HPAN]}{[M(PAN)_2] \cdot [HOx]} \quad (4)$$

При известных введенных концентрациях ПАН –  $C_0(HPAN)$ , иона металла –  $C_0(M^{2+})$ , 8-гидроксихиолина –  $C_0(HOx)$ , равновесные концентрации всех форм для равновесий вида (1) рассчитывали по уравнениям (5–8), для равновесий вида (2) – по уравнениям (9–12):

$$[M(PAN)_2] = \frac{A_j}{\varepsilon_{M(PAN)_2}} = \frac{A_j}{A_0} c_0 (M^{2+}) \quad (5)$$

$$[M(Ox)_2] = C_0(M^{2+}) - [M(PAN)_2] \quad (6)$$

$$[HPAN] = C_0(HPAN) - 2[M(PAN)_2] \quad (7)$$

$$[HOx] = C_0(HOx) - 2[M(Ox)_2] \quad (8)$$

$$[M(PAN)_2] = \frac{A_j - A_{lim}}{A_0 - A_{lim}} c_0 (M^{2+}) \quad (9)$$

$$[M(PAN)(Ox)] = C_0(M^{2+}) - [M(PAN)_2] \quad (10)$$

$$[HPAN] = C_0(HPAN) - [M(PAN)(Ox)] \quad (11)$$

$$[HOx] = C_0(HOx) - [M(PAN)(Ox)] \quad (12)$$

где,

$A_0, A_{lim}, A_j$  – соответственно светопоглощение раствора комплексов ионов металла с ПАН без гидроксидинолина; после введения избытка НОх, и при частичном разрушении комплексов гидроксидинолином.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, Reanal, для комплексонометрии, дополнительно перекристаллизованный из изопропилового спирта, раствор в этиловом спирте,  $c(\text{ПАН}) = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л;

8-гидроксидинолин, чда, дополнительно очищен возгонкой; водно-мицеллярный раствор,  $c(\text{НОх}) = 1 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, растворением навесок и последующим разбавлением;

додецил-ди-(оксиэтилен)сульфат натрия (коммерческий реагент SLES-ME 70, Flexible Solutions) использовался без дополнительной очистки;

растворы ионов металлов ( $1 \cdot 10^{-2}, 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) готовили растворением навесок металлов особой чистоты и последующим разбавлением;

раствор аскорбиновой кислоты ( $\omega = 10\%$ ) готовили из препарата *фарм.* растворением навески в воде;

буферный раствор с  $\text{pH} = 3.5$  готовили смешиванием растворов 0.1 моль/л хлоридной кислоты и 0.2 моль/л гидрофталата калия в соотношении 1:4;

буферный раствор с  $\text{pH} = 9.2$  готовили растворением навески тетрабората натрия в воде.

**Приборы.** Спектрофотометр (СФ-46, ЛОМО), иономер с рабочим стеклянным и вспомогательным хлоридсеребряным электродами (ЭВ-74, Гомельский завод измерительных приборов), дозатор пипеточный П1 (0.05 мл).

### Методики исследования.

#### 1. При определении констант ЗДМ реакций обмена.

В мерную колбу, вместимостью 50 мл, последовательно вводят: аликвоту ( $V_1 = 5-10$  мл) раствора ионов металла ( $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л), фиксированный объем (2 мл) раствора аскорбиновой кислоты, 4.0 мл раствора ПАН с концентрацией  $4.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 20 мл буферного раствора, 10 мл раствора додецил-ди-(оксиэтилен)сульфата натрия ( $\omega = 10\%$ ). Раствор перемешивают до однородного состояния (до растворения хелата).

Вводят аликвоту (1–10 мл) раствора 8-гидроксидинолина ( $c = 5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л), перемешивают, доводят до метки в мерной колбе и перемешивают еще раз. Спектр поглощения полученного псевдоэкстракта измеряют относительно раствора из холостого опыта в диапазоне 520–650 нм.

#### 2. При спектрофотометрическом микротитровании.

В мерную колбу, вместимостью 25 мл, вводят: аликвоту ( $V_1 = 1.0-2.5$  мл) раствора смеси ионов металлов, фиксированный объем (1 мл) раствора аскорбиновой кислоты, 1.6 мл раствора ПАН с концентрацией  $4.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 10 мл буферного раствора, 5 мл раствора додецил-ди-(оксиэтилен)сульфата натрия ( $\omega = 10\%$ ). Раствор перемешивают до однородного состояния (до

растворения хелата), доводят до метки в мерной колбе и перемешивают еще раз. В кювету для спектрофотометрических измерений вводят 3 мл полученного водно-мицеллярного раствора, в кювету сравнения вводят водно-мицеллярный раствор, полученный из контрольного опыта. С помощью дозатора пипеточного (П1-0.05) в обе кюветы вводят раствор 8-гидроксихинолина ( $c = (0.5-2.0) \cdot 10^{-4}$  моль/л). После каждой введенной дозы измеряют светопоглощение в диапазоне 520–580 нм.

### Результаты и их обсуждение.

Ранее [6] установлено, что в диапазоне массовых долей ПАВ 1,5–3 %. изменение в спектрах поглощения комплексов ионов с ПАН не происходит. По этой причине использовался додецил-ди-(оксиэтилен)сульфат натрия с массовой долей  $\omega = 2\%$ . Изучены равновесия обмена пиридилазонафтола на гидроксихинолин в водно-мицеллярной среде на основе додецил-ди-(оксиэтилен)сульфата натрия в нейтральных хелатах для катионов:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ . Все эти двухзарядные катионы образуют комплексы с ПАН в стехиометрии 1:2, за исключением  $Cu^{2+}$ , для которого известно образование комплексов и в стехиометрии 1:1. В целом, стехиометрия комплексов в водно-мицеллярных средах соответствует стехиометрии в двухфазных вода-органический растворитель системах.

Коэффициенты поглощения комплексов с ПАН приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Молярные коэффициенты поглощения комплексов ионов с ПАН в максимуме длинноволновой полосы для водно-мицеллярного раствора (массовая доля додецил-ди-этиленоксид-сульфата натрия  $\omega = 2.0\%$ ) при pH = 9.18

Комплекс	$\lambda_{max}$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\Delta\varepsilon \cdot 10^{-6}$
$Mn(PAN)_2$	560	5.02	5
$Fe(PAN)_2$	770	2.03	2
$Co(PAN)_2$	550	2.30	3
$Ni(PAN)_2$	570	4.60	4
$Cu(PAN)_2$	560	4.48	5
$Zn(PAN)_2$	555	5.67	5
$Cd(PAN)_2$	555	4.55	4

Среди изучаемых комплексов при pH = 3.5 с ПАН образуют комплексы только  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . При этом pH ни один из них не разрушается 8-гидроксихинолином.

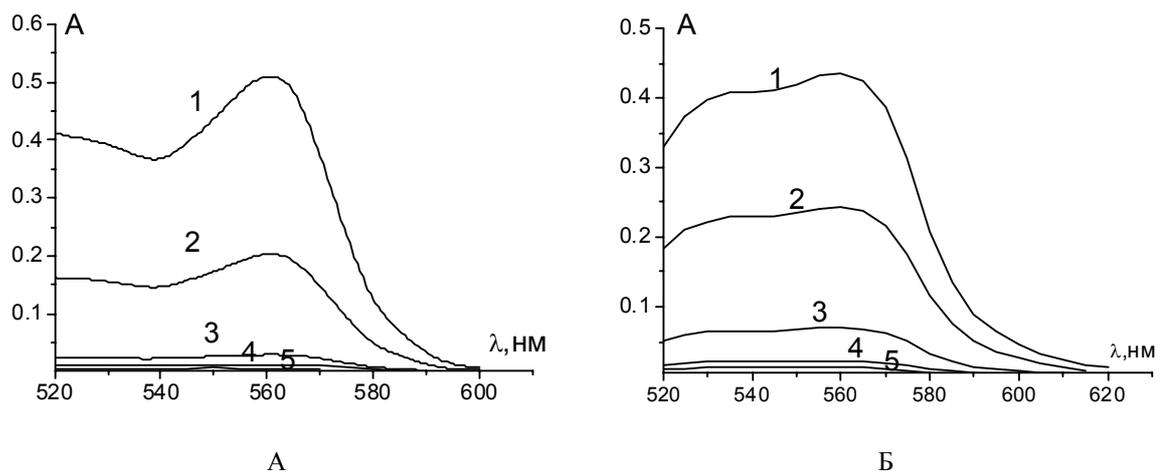
Используя отличия в реакциях взаимодействия комплексов металлов с ПАН и 8-гидроксихинолина в водно-мицеллярной среде при pH = 9.18, ионы металлов можно поделить на три группы:

комплексы ионов металлов с ПАН, которые разрушаются полностью с образованием комплексов с 8-гидроксихинолином, поглощающие в другой спектральной области; это ионы  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$

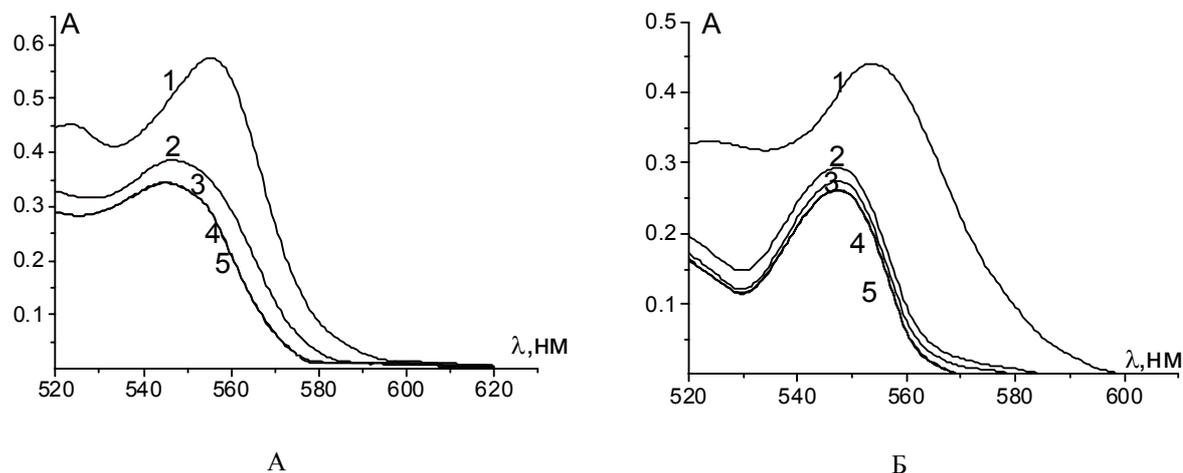
комплексы ионов металлов с ПАН, которые разрушаются с образованием разнолигандных пиридилазонафтолат-оксихинолилатных комплексов; это ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$

комплексы ионов металлов с ПАН, которые не разрушаются; это ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

Примеры спектров поглощения при образовании оксихинолилатных и смешанных пиридилазонафтолат-оксихинолилатных комплексов приведены на рис. 1, 2.



**Рис. 1.** Спектры поглощения комплексов  $Mn^{2+}$  (А) и  $Cu^{2+}$  (Б) с ПАН, в присутствии разных концентраций 8-гидроксихинолина. Водно-мицеллярная среда при  $pH = 9.2$ .  
 1 –  $c(НОХ) = 0$ ; 2 –  $c(НОХ) = 1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3 –  $c(НОХ) = 3.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 4 –  $c(НОХ) = 5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 5 –  $c(НОХ) = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $c(ПАН) = 3.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $c(Mn^{2+}) = c(Cu^{2+}) = 1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;



**Рис. 2.** Спектры поглощения комплексов  $Zn^{2+}$  (А) и  $Cd^{2+}$  (Б) с ПАН в присутствии разных концентраций 8-гидроксихинолина при  $pH = 9.2$  в водно-мицеллярной среде. Концентрации ПАН и 8-гидроксихинолина см. в подписи к рис. 1.  $c(Zn^{2+}) = c(Cd^{2+}) = 1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

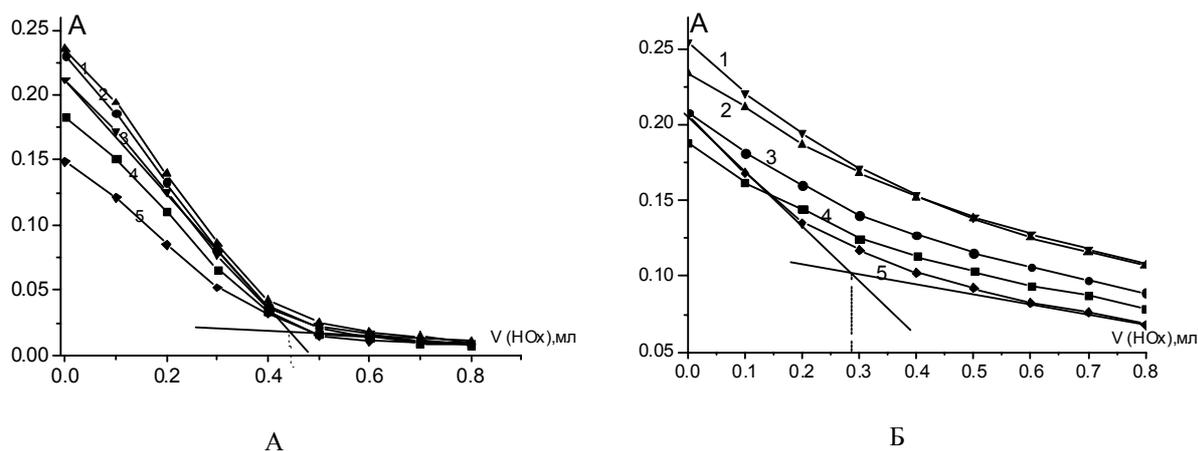
**Таблица 2.** Логарифмы констант обмена пиридилазонафтаола на 8-гидроксихинолин для хелатов в водно-мицеллярной среде

Ион	$lg\beta_{обм}$
Mn(II)	$3.94 \pm 0.17$
Cu(II)	$3.87 \pm 0.15$
Zn(II)	$2.36 \pm 0.19$
Cd(II)	$2.62 \pm 0.05$

В табл.2. приведены оценки логарифмов констант обмена ПАН на гидроксихинолин в комплексах. Такие константы наибольшие для комплексов  $Mn(PAN)_2$  и  $Cu(PAN)_2$ . Поскольку в спектрах поглощения этих комплексов в присутствии 8-гидроксихинолина не наблюдаются

смещения полос и их деформация, можно утверждать, что первая ступенчатая константа замены одной молекулы ПАН на оксихинолин в этих комплексах меньше второй ступенчатой константы. И эта (вторая) ступенчатая константа выше константы образования смешанно-лигандных комплексов.

Достаточно высокие значения констант обмена создают условия возможного использования 8-гидроксихинолина в качестве титранта при спектрофотометрическом микротитровании комплексов в кювете. На рис.3 приведены зависимости светопоглощения растворов комплексов  $\text{Cu}(\text{PAN})_2$  и  $\text{Cd}(\text{PAN})_2$  при введении в кювету микродоз 8-гидроксихинолина, концентрация которого в 10–20 раз выше концентрации комплексов.



**Рис. 3.** Спектрофотометрическое микротитрование пиридилазонафтолатных комплексов ионов меди (А) и кадмия (Б) раствором 8-гидроксихинолина.

А –  $\lambda = 560$  нм (1),  $\lambda = 550$  нм (2),  $\lambda = 570$  нм (3),  $\lambda = 530$  нм (4),  $\lambda = 580$  нм (5);

$c(\text{Cu}(\text{PAN})_2) = 5.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $c(\text{HOx}) = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH = 10

Б –  $\lambda = 550$  нм (1),  $\lambda = 540$  нм (2),  $\lambda = 530$  нм (3),  $\lambda = 520$  нм (4),  $\lambda = 560$  нм (5);

$c(\text{Cd}(\text{PAN})_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $c(\text{HOx}) = 2.14 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 9.18

Для комплексов  $\text{Cu}(\text{PAN})_2$  стехиометрическая точка титрования выражена четко, что согласуется с величиной константы обмена для  $\text{Cu}(\text{PAN})_2$ . Можно ожидать успешного микротитрования и для комплексов  $\text{Mn}(\text{PAN})_2$ . Микротитриметрическое определение этих двух комплексов удачно дополняет многокомпонентную спектрофотометрию комплексов с ПАН. Исследуемая группа комплексов ионов может быть разделена на две группы [7]: образующиеся в кислой среде –  $\text{Fe}(\text{PAN})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PAN})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{PAN})_2$  и образующиеся в щелочной среде –  $\text{Zn}(\text{PAN})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{PAN})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{PAN})_2$ . Спектры поглощения комплексов  $\text{Cu}(\text{PAN})$  и  $\text{Mn}(\text{PAN})_2$  сильно перекрываются спектрами других ионов. Поэтому определение их микротитрованием в кювете обуславливает уменьшение числа компонентов определяемых одновременно и естественно уменьшает погрешности одновременных определений.

**Заключение.** Комплексы ионов меди (II) и марганца (II) с пиридилазонафтолом в водно-мицеллярной среде разрушаются 8-гидроксихинолином, константа обмена лигандами обуславливает возможность спектрофотометрического микротитриметрического определения этих комплексов непосредственно в кювете для спектрофотометрических измерений.

### Литература

1. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. – Москва. – Наука, 1968, 295 с.
2. Спиваков Б.Я, Золотов Ю.А. Обменная экстракция внутрикомплексных соединений// Журн. аналитической химии. – 1970. – Т. 25, № 4. – с.616 – 633.
3. Holf R.F. Extraction of zirconium with Di-n-butyl Phosphate and direct Determination in the Organic Phase with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. - Anal. Chem. – 1961. - V. 33, №1. - P. 125-128.

4. Чарыков А.К., Птушкина М.Н., Ключкова Е.А. Экстракционно-фотометрическое определение германия с использованием реакции обмена лигандов в органической фазе// Журн. аналитической химии. – 1986. – Т. 41, № 9. – с.1569 – 1600.
5. Перьков И.Г., Дрозд А.В., Массуд М., Арцебашев Г.В. Использование межлигандного обмена в экстрактах хелатов металлов при их одновременном фотометрическом определении// Журн. аналитической химии. – 1990. – Т. 45, № 8. – с.1537 – 1547.
6. Дрозд А.В., Леонова Н.А. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в объектах растительного происхождения// Вестник ХНУ. Химия. – 2010 – № 932, вып. 19 (42). – с. 182 – 187.
7. Перьков И.Г., Арцебашев Г.В., Дрозд А.В., Сирова Е.Г. К оптимизации спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем. Одновременное определение пиридилазонафтолом легирующих компонентов и примесей в алюминиевых и магниевых сплавах// Журн. аналитической химии. – 1987. – Т. 42, № 11. – с.1950 – 1962.

### References

1. Zolotov YU.A. Extraction of Chelate Compounds. John Wiley & Sons, Incorporated, 1972 - 310 pages
2. Spivakov B.YA, Zolotov YU.A. Obmennaya e'kstrakciya vnutrikompleksny'h soedineniy// Journ. analiticheskoy himii. - 1970. - T. 25, № 4. - s.616 - 633.
3. Holf R.F. Extraction of zirconium with Di-n-butyl Phospate and direct Determination in the Organic Phase with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol. - Anal. Chem. - 1961. - V. 33, №1. - P. 125-128.
4. Chary'kov A.K., Ptushkina M.N., Klochkova E.A. E'kstrakcionno-fotometrisheskoe opredelenie germaniya s ispol'zovaniem reakcii obmena ligandov v organicheskoy faze// Journ. analiticheskoy himii. - 1986. - T. 41, № 9. - s.1569 - 1600.
5. Per'kov I.G, Drozd A.V., Massud M., Arcebashev G.V. Ispol'zovanie mejligandnogo obmena v e'kstraktah helatov metallov pri ih odnovremennom fotometrisheskom opredelenii// Journ. analiticheskoy himii. - 1990. - T. 45, № 8. - s.1537 - 1547.
6. Drozd A.V., Leonova N.A. Spektrofotometrisheskoe opredelenie vanadiya (V) s 1-(2-piridilazo)-2-naftolom v ob'ektah rastitel'nogo proishojdeniya.// Visn. Hark. nac. univ., № 932, Ser. Him., issue 19(42), P. 182-187 [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), [in Russian]. [http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/files/22\\_2010%282%29.pdf](http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/files/22_2010%282%29.pdf)
7. Per'kov I.G, Arcebashev G.V., Drozd A.V., Sirova E.G. K optimizacii spektrofotometrisheskogo analiza mnogokomponentny'h sistem. Odnovremenne opredelenie piridilazonaftolom legiruyusch'ih komponentov i primesey v alyuminievy'h i magnievy'h splavah// Journ. analiticheskoy himii. - 1987. - T. 42, № 11. - s.1950 - 1962.

*Поступила в редакцию 30 июня 2011 г.*

А. В. Дрозд, Н. О. Леонова, О. В. Колісник. Реакції міжлігандного обміну хелатів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у водно-міцелярному середовищі і використання їх в багатокомпонентному спектрофотометричному аналізі.

Досліджено рівноваги обміну комплексів іонів d-елементів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом на 8-гідроксигінолін у водно-міцелярному середовищі, що містить натрію додецил-ди-(оксипропіл)сульфат з масовою часткою  $\omega = 2\%$ . Оцінені константи утворення оксигінолілатів і різнолігандних піридилазонафтолат-оксигінолілатних комплексів. Показана можливість використання реакцій обміну лігандами при спектрофотометричному мікротитруванні розчином конкуруючого ліганда.

**Ключові слова:** 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, 8-гідроксигінолін, реакції міжлігандного обміну, водно-міцелярне середовище.

A. V. Drozd, N. A. Leonova, A. V. Kolisnyk. Ligand chelate exchange reactions of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol chelates in the micellar aqueous medium and their use in multicomponent spectrophotometric analysis.

Exchange reactions of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and d-element complexes of 8-hydroxyquinoline were investigated in the aqueous micellar medium containing 2% of sodium dodecyl-bis(oxyethylene)sulfate. The constants of formation of hydroxyquinolate and mixed-ligand piridilazonaftolat-hydroxyquinolate complexes were estimated. The possibility of using the ligand exchange reactions for the spectrophotometric microtitration by the solution of the competing ligand was shown.

**Key words:** 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, 8-hydroxyquinoline, the reaction interligand exchange, aque-micellar media.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).