

УДК 543.422.3:544.351.3

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

А. В. Дрозд, Н. А. Леонова

Исследовано образование нейтральных хелатов Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде при pH=1,5-6 экстракционно-спектрофотометрическим методом. С использованием программы Clnp рассчитаны константы растворимости комплексов Fe(PAN)₂ и Ni(PAN)₂, CuPANCl, Co(PAN)₂Cl и константы образования комплексных ионов CuPAN⁺ и Co(PAN)₂⁺.

Ключевые слова: произведение растворимости, растворимость, комплекс, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол.

Измерение растворимости труднорастворимых веществ в зависимости от pH в водных растворах – один из классических методов изучения равновесий в растворе. Такие исследования позволяют оценить произведение растворимости веществ, и в результате обуславливает возможность решения обратной задачи. По величине произведения растворимости комплекса определяют концентрацию комплексообразователя или лиганда в растворе. Знание состава комплекса и величины произведения растворимости позволяют выбрать условия экстракционно-спектрофотометрического определения металлов.

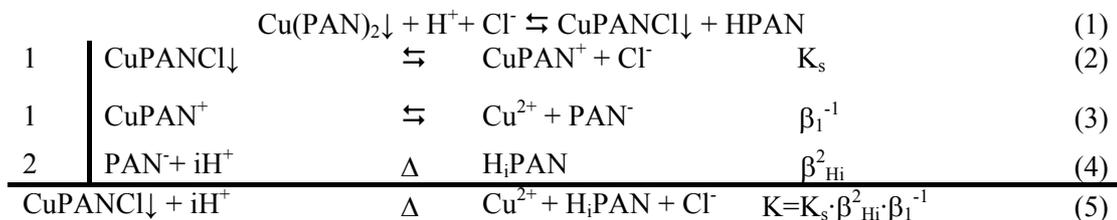
Зависимости растворимости от pH можно использовать для оценки произведения растворимости нейтральных хелатов только в тех случаях, когда ход ступенчатых констант комплексообразования подчиняется инверсии вследствие хелатного эффекта. С таким подходом были определены произведения растворимости оксихинолинов [1] и дитиокарбаматов [2]. В работах [3-6] оценивали влияние природы лигандов на комплексообразование с тяжелыми металлами на их растворимость. В качестве лигандов использовали этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и [S,S]-этилендиаминдисукуцинат.

Целью настоящей работы является изучение растворимости комплексов Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (PAN) в кислой среде в зависимости от pH среды диапазоне 1.5-6.0 и на основании полученных результатов оценить произведение растворимости.

Теоретическая часть

В связи с тем, что комплексы Cu(PAN)₂ и Co(PAN)₂ в кислой среде превращаются в следующие формы CuPANCl и Co(PAN)₂Cl для них используется следующий подход:

для комплекса купрума: константы изменяются закономерно (K₁ > K₂). В результате в кислой среде образуется комплекс состава 1:1, а в осадок выпадает комплексная соль с противоионом.



где

β_{Hi} – общие константы протонирования PAN⁻, i = 1,2

$\beta_{H1} = 11,08$

$\beta_{H2} = 3,29$ [3]

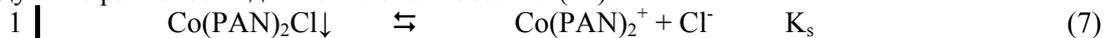
β_1 – общая константа образования комплекса CuPAN⁺

K_s – константа растворимости

Комплексное соединение Co(PAN)_2 в кислой среде подвергается окислению:



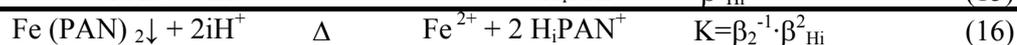
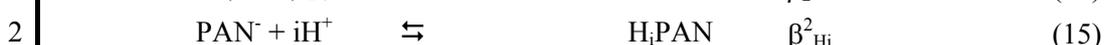
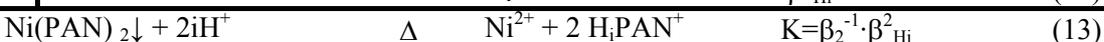
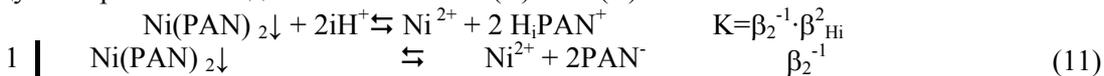
Исследуемые равновесия для комплекса кобальта (III):



где

β_2 – вторая общая константа образования комплекса Co(PAN)_2^+

Исследуемые равновесия для комплексов Fe (II) и Ni (II):



Как для разнолигандного комплекса купрума (II), так и для комплекса кобальта (III), отщепление хлорид-иона происходит легче, чем диссоциация комплексной частички Co(PAN)_2^+ . Чтобы уменьшить вклад отщепления хлорид-иона в общее равновесие растворения и диссоциации комплексного иона, систему исследовали в присутствии постоянной концентрации хлорид-иона в растворе $c(\text{Cl}^-) = 0,1$ моль/л).

Экспериментальная часть

При выполнении экспериментальной части использовались следующие реактивы:

железо порошок (металлический), восстановленный водородом; кобальт марки К0; никель первичный марки н-1у; медь электролитическая; этанол ректифицированный технический; четыреххлористый углерод, чда; натрия гидроксид, чда; натрий тетраборнокислый 10-водный (бура), чда; кислота хлоридная, осч; 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, фирмы Reanal, очищенный перекристаллизацией из этанола; калия бифталат, чда; аскорбиновая кислота мед., чда; натрия хлорид, чда.

При выполнении работы использовали дистиллированную воду.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-46 в кюветах $l = 1$ см.

Значение рН измеряли иономером ЭВ-74 со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Градуировку цепи проводили по стандартным буферным растворам.

Стандартные растворы катионов металлов готовили в соответствии с [7].

Для приготовления раствора использовали дополнительно калиброванную [8, с.18] мерную посуду.

Рабочий раствор очищенного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) готовили растворением необходимой навески (0,1 г) ПАН в 100 мл этилового спирта ($c = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Фталатный буферный раствор (рН $\approx 3,5$) готовили смешиванием растворов хлоридной кислоты 0,1 моль/л и 0,2 моль/л гидрофталата калия в соотношении 1:4.

Боратный буферный раствор (рН $\approx 9,2$) готовили растворением $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ в воде (19,07 г на 1 л раствора).

Использовали 10 % раствор аскорбиновой кислоты.

Четыреххлористый углерод был дважды перегнанный.

pH водного раствора регулировали добавлением хлоридной кислоты (0,5 моль/л), рабочий раствор готовили разбавлением HCl (конц.) марки хч.

Методика определения растворимости комплексов металлов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде при разных значениях pH

Пиридилазонафтолаты металлов получали осаждением при pH = 9,18 при небольшом избытке ионов металлов. Осадок с раствором выдерживали не менее суток. Осадки фильтровали, промывали раствором хлоридной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л и дистиллированной водой, равномерно распределяли между параллельными опытами, добавляя разные количества HCl и NaCl – получали растворы с одинаковой ионной силой ($I = 0,1$). Насыщенные водные фазы центрифугировали и фильтровали. Концентрацию ионов металлов в виде пиридилазонафтолатов определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом в CCl_4 .

Спектры поглощения пиридилазонафтолатов Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) в CCl_4 приведены на рисунке 1.

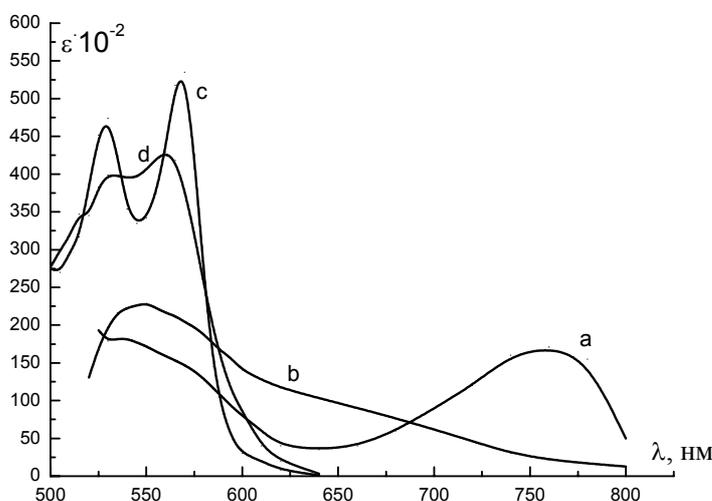


Рис. 1. Спектры поглощения пиридилазонафтолатов Fe (II) (a), Co (III) (b), Ni (II) (c), Cu (II) (d) в CCl_4 , экстракция при pH = 9,18

Расчет констант растворимости комплексов проводили с использованием программы Clinp [9].

Обсуждение результатов

Комплексная частица $CuPANCl_4$ разрушается с образованием комплексного иона $CuPAN^+$ и Cl^- . Произведение растворимости (уравнение 2) рассчитали по программе Clinp и получили значение:

$$\lg K_s = -6,05.$$

Для общего равновесия разложения нейтрального хелата по уравнению $CuPANCl_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + PAN^- + Cl^-$

получили значение константы:

$$\lg K_s \cdot \beta_1^{-1} = -26,70.$$

Равновесие диссоциации комплексного иона $CuPAN^+$ характеризуется константой

$$\lg \beta_1^{-1} = \lg K_s \cdot \beta_1^{-1} - \lg K_s = -20,65.$$

Как видно, отщепление хлорид-иона более чем на 10 порядков выше константы диссоциации комплексного иона.

Из значения $\lg K_s = -6,05$ следует, что количественное осаждение комплексной частицы $CuPANCl_4$ проблематично из слабых кислотных сред.

Аналогично ведет себя комплекс $\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}\downarrow$. Для равновесия (уравнение 7) рассчитана константа $\lg K_s = -5,99$. Равновесия диссоциации нейтральной комплексной частицы с образованием четырех частиц (Co^{3+} , 2PAN^- , Cl^-) характеризуется константой $\lg K_s \cdot \beta_2^{-1} = -42,90$, а константа диссоциации комплексной частицы Co(PAN)_2^+ :

$$\lg \beta_2^{-1} = \lg K_s \cdot \beta_2^{-1} - \lg K_s = -36,61.$$

На рисунке 2 (а, б, в, г) представлены зависимости растворимости комплексных соединений CuPANCl , $\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}$, Ni(PAN)_2 и Fe(PAN)_2

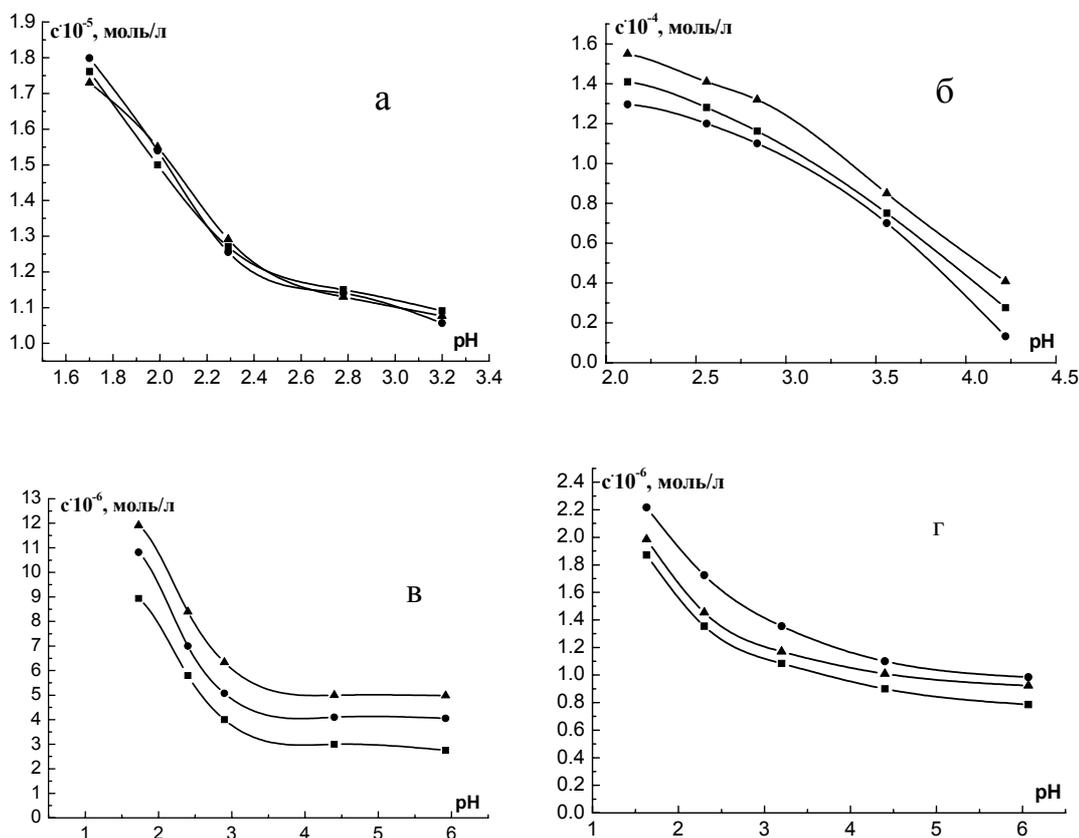


Рис. 2. Зависимости растворимости комплексных соединений CuPANCl (а), $\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}$ (б), Ni(PAN)_2 (в) и Fe(PAN)_2 (г) от рН

Общая растворимость рассчитана из равновесия водной системы экстракционно-фотометрическим методом при указанных рН с использованием избытка НРАП и CCl_4 .

В таблице приведены результаты расчета констант из параллельных опытов.

Таблица. Рассчитанные значения констант из параллельных (i) опытов, σ – стандартное отклонение значений констант

М	Уравнение	$\lg K_i$				
		$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_{\text{средн}}$	σ
Ni	$\text{Ni(PAN)}_2\downarrow \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{PAN}^-$	-44.77	-43.49	-44.10	-44.12	0.64
Fe	$\text{Fe(PAN)}_2\downarrow \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{PAN}^-$	-43.48	-43.28	-43.66	-43.47	0.19
Cu	$\text{CuPANCl}\downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{PAN}^- + \text{Cl}^-$	-26.7	-26.48	-26.27	-27.48	0.22
	$\text{CuPANCl}\downarrow \rightleftharpoons \text{CuPAN}^+ + \text{Cl}^-$	-6.20	-5.90	-6.05	-6.05	0.15
Co	$\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}\downarrow \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 2\text{PAN}^- + \text{Cl}^-$	-42.90	-42.67	-42.23	-42.60	0.34
	$\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}\downarrow \rightleftharpoons \text{Co(PAN)}_2^+ + \text{Cl}^-$	-5.98	-5.86	-6.12	-5.99	0.13

При расчете константы диссоциации нейтральных хелатов $\text{Fe}(\text{PAN})_2$ и $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ получили следующие значения констант:



Попытка оценить константы растворимости нейтральных частиц $\text{M}(\text{PAN})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{M}(\text{PAN})_2^*$ привела к значению $\lg K_s \approx -14$. Так как концентрация нейтральных хелатов равна константе растворимости, видно, что выделить вклад нейтральной частицы 10^{-14} моль/л на фоне общей растворимости $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л нельзя. Поэтому следует принять величины констант растворимости незначимыми в данной системе.

Литература

1. А. В. Виноградов, С. В. Елинсон. 8-оксихинолин – М. : Наука, 1979. – 329 с.
2. Бьрько В. М. Дитиокарбаматы. – М. : Наука, 1984. – 342 с.
3. Kari Y. Effects of iron (III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. Environmental Pollution. – 2010. – N 158. – P. 3194-3200.
4. L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science and Technology. – 2005. – N 39. – P. 6819-6824.
5. S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller [et. al]. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environmental Science and Technology. – 2004. – N 38. – P. 937-944.
6. S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, B. Nowack. Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing. Environmental Pollution. – 2006. – N 142. – P. 191-199.
7. Анализ металлов: справочник / А. И. Лазарев, И. П. Харламов. – М. : Metallurgia, 1987. – 320 с.
8. Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Науменко В. А., Юрченко О. І. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. / Під ред. О. А. Бугаєвського і А. В. Дрозда. – Х. : ХДУ, 1999. – 140 с.
9. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / [Ю. В. Холин]. – Х. : Фолио, 2000. – 288 с.

References

1. A. V. Vinogradov, S. V. Elinson. 8-oksihinolin - M. : Nauka, 1979. - 329 s.
2. By'r'ko V. M. Ditiokarbamaty'. - M. : Nauka, 1984. - 342 s.
3. Kari Y. Effects of iron (III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. Environmental Pollution. - 2010. - N 158. - P. 3194-3200.
4. L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science and Technology. - 2005. - N 39. - P. 6819-6824.
5. S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller [et. al]. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environmental Science and Technology. - 2004. - N 38. - P. 937-944.
6. S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, B. Nowack. Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing. Environmental Pollution. - 2006. - N 142. - P. 191-199.
7. Analiz metallovo: spravochnik / A. I. Lazarev, I. P. Harlamov. - M. : Metallurgiya, 1987. - 320 s.
8. Bugae"vs"kiy O. A., Drozd A. V., Naumenko V. A., Yurchenko O. I. Laboratorniy praktikum z anali'tichnoi' hi'mi'i' / pi'd red. O. A. Bugae"vs"kogo i' A. V. Drozda. - H. : HDU, 1999. - 140 s.
9. Kolichestvenny'y fiziko-himicheskiy analiz kompleksobrazovaniya v rastvorah i na poverhnosti himicheski modifitsirovanny'h kremnezemov: soderjatel'ny'e modeli, matematicheskie metody' i ih prilozheniya / [Yu. V. Holin]. - H. : Folio, 2000. - 288 s.

Поступила в редакцію 21 юня 2012 г.

А. В. Дрозд, Н. О. Леонова. Спектрофотометричне визначення розчинності комплексів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у водному середовищі при різних значеннях рН.

Досліджено утворення нейтральних хелатів Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у водному середовищі при рН=1,5-6 екстракційно-спектрофотометричним методом. З використанням програми Clinp розраховані константи розчинності комплексів Fe(PAN)₂ і Ni(PAN)₂, CuPANCl, Co(PAN)₂Cl і константи утворення комплексних іонів CuPAN⁺ і Co(PAN)₂⁺.

Ключові слова: добуток розчинності, розчинність, комплекс, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол.

A. V. Drozd, N. A. Leonova. Spectrophotometric determination of soluble complexes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in water at different pH.

The formation of neutral chelates of Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in water at pH=1.5÷6 by the extraction-spectrophotometric method was investigated. The solubility constants of complexes Fe(PAN)₂ and Ni(PAN)₂, CuPANCl, Co(PAN)₂Cl as well as the formation constants of the complex ions CuPAN⁺ and Co(PAN)₂⁺ were calculated using the program Clinp.

Key words: the solubility product, solubility, complex, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).