

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ МУРЕКСИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОМ НИКЕЛЯ (II)

И. В. Пятницкий, А. Х. Клибус, Л. М. Глушенко

Комплексонометрический индикатор мурексид недостаточно устойчив при хранении, особенно в водных растворах. Степень чистоты препаратов реагента, а также концентрацию его растворов трудно контролировать из-за отсутствия надежного и удобного метода определения мурексида. Гравиметрический метод [1] требует затраты времени и имеет

большую погрешность, так как комплекс кальция, в виде которого мурексид переводят в осадок, довольно хорошо растворим в воде. Определение мурексида титриметрическими методами [2] с применением в качестве рабочих растворов дитионита или хлорида титана (III) осуществляется в

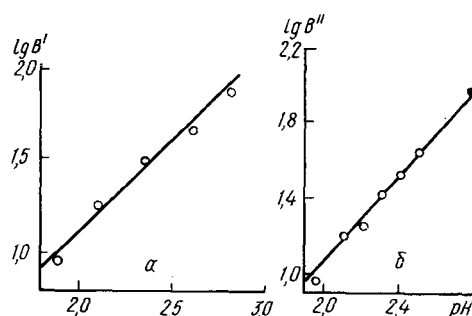
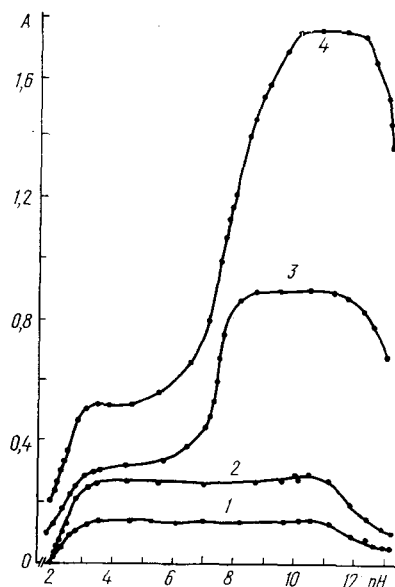


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплексов никеля с мурексидом от pH с общей концентрацией реагента  $1 \cdot 10^{-4}$  (1, 3) и  $2 \cdot 10^{-4}$  М (2, 4), хлорида никеля  $1 \cdot 10^{-4}$  М (3, 4). ФЭК-56,  $l=1$  см,  $\lambda_{\text{эф}}=440$  нм.

Рис. 2. Определение количества водородных ионов, вытесняемых ионами никеля из мурексида при комплексообразовании с общей концентрацией реагента  $1 \cdot 10^{-4}$  (а) и  $2 \cdot 10^{-4}$  М (б); хлорида никеля  $1 \cdot 10^{-4}$  М (а, б). pH 3—5.

атмосфере инертного газа. Мурексид образует с ионами некоторых металлов довольно прочные комплексные соединения, окраска которых отличается от окраски реагента. Это дает возможность использовать реакцию комплексообразования для фотометрического титрования мурексида.

Хорошая контрастность реакции и сравнительно высокая прочность характеризуют комплексы мурексида с ионами никеля [3]. Как видно из рис. 1, никель взаимодействует с реагентом в слабощелочной среде. В зависимости от кислотности образуются соединения разного состава и строения. Отчетливо видны области существования различного типа соединений в интервалах pH 3—5 и 8—11. Более высокой чувствительностью обладает реакция в слабощелочных растворах с pH 8—11. Для создания оптимального pH при фотометрическом титровании мурексида ионами металла удобно применять аммиачный буферный раствор с pH 10, который обычно используют в комплексонометрии. Ионы никеля в этом случае имеют преимущество по сравнению с ионами меди, так как образуют значительно менее прочные аммиачные комплексы. Поэтому в данной работе исследована возможность использования растворов хлорида никеля (II) в качестве рабочих растворов для фотометрического титрования мурексида.

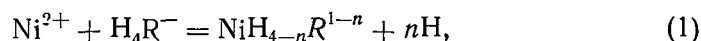
Исследование комплексообразования ионов никеля с мурексидом выполняли с очищенным препаратом реагента. Для очистки использо-

вали различную растворимость мурексида в воде и ацетоне. 0,25 г реагента растворяли в 100 мл воды. Раствор сливали с нерастворившегося остатка в чистую стеклянную посуду емкостью 2,5—3 л, прибавляли 2 л ацетона и перемешивали. При отстаивании в течение 1 ч на дне посуды появлялись красно-коричневые хлопья мурексида. Ацетоновый раствор отбрасывали, а осадок промывали декантацией чистым ацетоном и сушили на воздухе. Выход 65 %.

Состав комплексных соединений ионов никеля с мурексидом определяли методами изомольных серий, молярных отношений и сдвига равновесия. Исследования показали, что в слабнокислой среде (pH 3—5) образуется комплекс с соотношением металл : реагент = 1 : 1. В слабощелочной среде (pH 8—11) при избытке ионов металла существует комплекс, имеющий состав 1 : 1, а при избытке реагента 1 : 2.

Количество ионов водорода реагента, замещающихся при комплексообразовании ионами металла, можно определить, анализируя зависимость оптической плотности растворов, содержащих ионы никеля и мурексид, от кислотности (см. рис. 1). При этом учитывали данные о составе комплексов при различных значениях pH и различных концентрациях компонентов.

Изучая взаимодействие ионов никеля с мурексидом в слабнокислых растворах, различные значения pH создавали, добавляя раствор соляной кислоты к смеси водных растворов компонентов с pH 5—6. По литературным данным [3], в интервале pH 2—9 мурексид существует в растворах в виде однозарядных анионов  $H_4R^-$ . Поэтому взаимодействие ионов никеля с мурексидом в интервале pH 2—3 можно представить уравнением



которому соответствует константа равновесия

$$K_p = \frac{[NiH_{4-n}R^{1-n}] \cdot [H^+]^n}{[Ni^{2+}] \cdot [H_4R^-]}, \quad (2)$$

где  $[NiH_{4-n}R^{1-n}]$  — равновесная концентрация комплекса, которая может быть найдена из соотношения

$$[NiH_{4-n}R^{1-n}] = C_{Me} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр}},$$

здесь  $\Delta A$  и  $\Delta A_{пр}$  — значения оптической плотности, полученные при вычитании светопоглощения реагента.

Равновесную концентрацию ионов металла находили по разности между общей концентрацией металла и количеством металла, связанного в комплекс:

$$[Ni^{2+}] = C_{Me} - C_{Me} \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр}},$$

а равновесную концентрацию реагента по разности

$$[H_4R^-] = C_R - C_{Me} \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр}},$$

где  $C_R$  — общая концентрация реагента, которая в одном случае (см. рис. 1, кривая 3) равна общей концентрации металла ( $C_R = C_{Me}$ ), а в другом (рис. 1, кривая 4) — удвоенной концентрации металла ( $C_R = 2C_{Me}$ );  $C_{Me} - \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр}}$  — количество реагента, связанного в комплекс, так как независимо от общей концентрации реагента в слабнокислых растворах образуется комплекс с соотношением компонентов 1 : 1.

Подставив в формулу (2) значения равновесных концентраций комплекса, металла и реагента, получим выражения константы равно-

весия для равных концентраций ионов никеля и мурексида

$$K_p^I = \frac{\Delta A \cdot \Delta A_{\text{пр}} \cdot [H^+]^n}{C_{\text{Ме}} (\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)^2} \quad (3)$$

и для двукратного избытка мурексида по отношению к ионам никеля

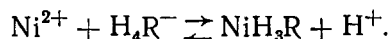
$$K_p^{II} = \frac{\Delta A \cdot \Delta A_{\text{пр}} \cdot [H^+]^n}{C_{\text{Ме}} (\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A) \cdot (2\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)} \quad (4)$$

После логарифмирования и некоторых преобразований получаем уравнения прямых, тангенс угла наклона которых по отношению к оси абсцисс равен числу ионов водорода, вытесняемых ионом никеля из молекулы мурексида при комплексообразовании. Из равенства (3) сле-

дует зависимость  $\lg \frac{\Delta A}{(\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)^2} = \lg B^I$  от pH, из (4) —

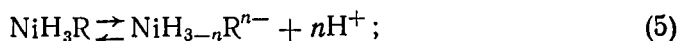
$$\lg \frac{\Delta A}{(\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)(2\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)} = \lg B^{II}.$$

Найденные на основании экспериментальных данных (рис. 1, кривые 3 и 4) зависимости показаны на рис. 2 (а — равные концентрации никеля и мурексида; б — двукратный избыток мурексида), из которого видно, что при взаимодействии ионов никеля с мурексидом в слабкокислой среде вытесняется один ион водорода. Реакция может быть представлена следующим уравнением:



При повышении pH растворов в зависимости от концентрации мурексида этот комплекс превращается либо в комплекс иного строения с соотношением металл : реагент = 1 : 1 (при  $C_R = C_{\text{Ме}}$ ), либо в комплекс состава 1 : 2 (при  $C_R = 2 C_{\text{Ме}}$ ). Проследим, сколько ионов водорода выделяется в каждом из этих случаев отдельно.

Рассмотрим превращение комплекса  $NiH_3R$  при равных общих концентрациях металла и реагента, когда состав комплекса при переходе из кислой среды в щелочную не изменяется. В этом случае происходящий процесс можно представить таким образом:

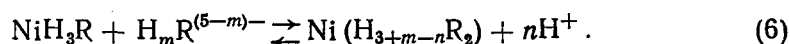


$$K_p = \frac{[NiH_{3-n}R^{n-}][H^+]^n}{[NiH_3R]},$$

где  $[NiH_{3-n}R^{n-}] = C_{\text{Ме}} \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}}$ , а  $[NiH_3R] = C_{\text{Ме}} - C_{\text{Ме}} \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}}$ .

После преобразований и логарифмической обработки установлено, что количество ионов водорода, выделяющихся по реакции (5), представляет собой тангенс угла наклона по отношению к оси абсцисс прямой, построенной в координатах  $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} - \text{pH}$ . Данные для построения такой прямой взяты из рис. 1, кривая 3, pH 7—8. Полученная зависимость изображена на рис. 3, а. Видно, что в реакции (5) выделяются два иона водорода. Происходящий процесс можно представить уравнением  $NiH_3R \rightleftharpoons NiHR^{2-} + 2H^+$ .

Когда в растворе имеется избыток реагента по сравнению с ионами металла, переход из кислой среды в щелочную происходит иначе. Поскольку неизвестно, в виде какого аниона реагирует вторая молекула мурексида, присоединяющаяся в щелочной среде, процесс превращения можно представить так:



Константа равновесия этого процесса равна:

$$K_p = \frac{[\text{Ni}(\text{H}_{3+m-n}\text{R}_2)] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{NiH}_3\text{R}] \cdot [\text{H}_m\text{R}^{(5-m)-}]},$$

где

$$[\text{Ni}(\text{H}_{3+m-n}\text{R}_2)] = C_{\text{Me}} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} ; \quad [\text{Ni}(\text{H}_3\text{R})] = C_{\text{Me}} - C_{\text{Me}} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} ;$$

$$[\text{H}_m\text{R}^{(5-m)-}] = C_{\text{R}} - [\text{NiH}_3\text{R}] - 2[\text{Ni}(\text{H}_{3+m-n}\text{R}_2)].$$

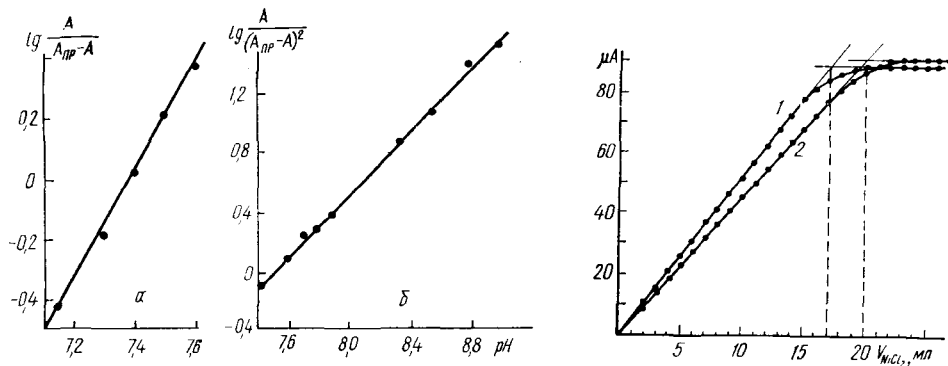


Рис. 3. Определение количества водородных ионов, вытесняемых ионами никеля из мурексида при комплексообразовании с общей концентрацией реактива  $1 \cdot 10^{-4}$  (а) и  $2 \cdot 10^{-4}$  М (б); хлорида никеля  $1 \cdot 10^{-4}$  М (а, б). рН 8—11.

Рис. 4. Кривые титрования мурексида рабочим раствором хлорида никеля: 1 — неочищенный препарат; 2 — очищенный. ФЭТ-УНИИЗ.

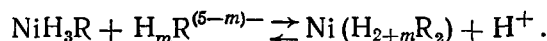
При условии, что  $C_{\text{R}} = 2C_{\text{Me}}$ , запишем

$$[\text{H}_m\text{R}^{(5-m)-}] = 2C_{\text{Me}} - C_{\text{Me}} + C_{\text{Me}} \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} - 2C_{\text{Me}} \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} = C_{\text{Me}} - C_{\text{Me}} \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}}.$$

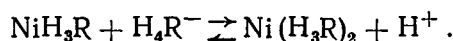
Подставив в уравнение (5) значения равновесных концентраций комплексов и реактива и выполнив некоторые преобразования, получим выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{\Delta A \cdot \Delta A_{\text{пр}} \cdot [\text{H}^+]^n}{C_{\text{Me}} \cdot (\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)^2}.$$

Логарифмирование этого выражения приводит к уравнению прямой, построенной в координатах  $\lg \frac{\Delta A}{(\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)^2}$  — рН. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен  $-n$ . Найденная на основании экспериментальных данных (рис. 1, кривая 4) зависимость изображена на рис. 3, б. Тангенс угла наклона полученной прямой равен единице. Следовательно, в реакции (6) выделяется один ион водорода, и она может быть записана следующим образом:



Если в комплексообразовании участвует анион мурексида  $\text{H}_4\text{R}^-$ , то образуется комплекс  $\text{Ni}(\text{H}_3\text{R})_2$ :



Взаимодействие никеля с мурексидом в щелочных растворах было использовано для определения мурексида в его препаратах методом фотометрического титрования. Чтобы определить содержание мурексида в препаратах, готовили  $10^{-3}$  М растворы реагента (0,0302 г мурексида растворяли в воде, разбавляли до 100 мл и перемешивали). 2 мл полученного раствора помещали в стакан фотоэлектрического титри-

метра ФЭТ-УНИИЗ, разбавляли водой до 50 мл, прибавляли 1 мл аммиачного буферного раствора с pH 10 [4] и титровали  $10^{-4}$  М раствором хлорида никеля, который приливали порциями по 1 мл. Прямолинейные участки кривой титрования продолжали до пересечения. Точку пересечения проектировали на ось абсцисс и находили объем рабочего раствора, затраченный на титрование. Количество мурексида  $c$  в процентах рассчитывали по формуле

$$c = \frac{M_{\text{NiCl}_2} \cdot V_{\text{NiCl}_2} \cdot 302,21 \cdot 5}{g},$$

где  $g$  — навеска мурексида. Для построения кривых титрования можно также использовать фотоэлектроколориметр. В процессе титрования после добавления очередной порции рабочего раствора соли никеля необходимо измерить оптическую плотность исследуемого раствора с синим светофильтром. При титровании мурексида солью никеля образуется комплекс  $\text{NiR}_2$ , который при дальнейшем прибавлении никеля превращается в комплекс  $\text{NiR}$ .

В точке эквивалентности ионы никеля находятся в растворе в виде комплекса  $\text{NiR}$ , поэтому соотношение объемов реагирующих растворов одинаковой молярной концентрации составляет 1 : 1. Кривые титрования мурексида хлоридом никеля представлены на рис. 4. Исследования показали, что в неочищенных препаратах мурексида его содержание колеблется от 70 до 80 %, после очистки содержание мурексида увеличивается на 15—20 % и колеблется от 85 до 100 %.

1. Moser James H., Williams Max B. Gravimetric determination of murexide.— *Analyt. Chem.*, 1954, 26, p. 1167.
2. Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений.— М.: Химия, 1968.— 470 с.
3. Бишоп Э. Индикаторы.— М.: Мир, 1976.— Т. 1. 462 с.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.— 154 с.

Киев. ун-т

Поступила 11.05.84

УДК 543.432;546.623;546.681;541.49;541.182

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-AКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. А. Альбота, Р. Б. Гуцуляк, Н. К. Альбота

Введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворы, содержащие комплексные соединения ионов металлов со многими органическими реагентами, приводит к сложным взаимодействиям, позволяющим существенно улучшить аналитические характеристики фотометрических определений многих металлов [1]. В работах [2—4] исследованы реакции комплексообразования ионов индия, меди и кобальта с фенилфлуороном (ФФ) в присутствии ПАВ. Было показано, что батохромные сдвиги максимумов светопоглощения и гиперхромные эффекты, наблюдаемые при введении катионных ПАВ в растворы двухкомпонентных комплексных соединений, вызваны образованием ион-ассоциативных связей между катионами ПАВ и не участвующими в комплексообразовании функциональными группами координированных аддендов, находящихся в непосредственной близости от сопряженных цепей последних. Это вызывает значительное перераспределение электронной плотности в молекулах образовавшихся комплексов, а следовательно, и изменение фотометрических характеристик растворов этих соединений. Данное