

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 NiR_2 , который при дальнейшем прибавлении никеля превращается в комплекс NiR .

В точке эквивалентности ионы никеля находятся в растворе в виде комплекса 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.

Кiev. 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-АКТИВНЫХ 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, наблюдавшиеся 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, находящимися 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

исследование проведено с целью более глубокого раскрытия химизма протекающих процессов в системах металл — реагент — ПАВ.

$5 \cdot 10^{-4}$ М раствор фенилфлуорона готовили по известной методике [5] из перекристаллизованного препарата марки «ч. д. а.», $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор соли галлия — растворением навески металла полупроводниковой степени чистоты (99,999 %) в соляной кислоте марки «х. ч.», добавляя несколько капель азотной кислоты с последующим упариванием (для удаления HNO_3) и разбавлением дистиллированной водой до метки. $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приготавливали растворением навески «х. ч.» соли в подкисленной H_2SO_4 дистиллированной воде, 1×10^{-2} М растворы всех ПАВ — растворением очищенных препаратов в теплой дистиллированной воде. В работе были использованы 1 М ацетатно-аммиачные буферные растворы, приготовленные из исходных веществ марки «х. ч.». Величины pH растворов измеряли на приборе pH-121, а спектры снимали на спектрофотометре «Спектромом-201».

Реакции комплексообразования ФФ с ионами галлия и алюминия, как и в случае индия [2], в присутствии анионактивного ПАВ — сульфонола фотометрически малоконтрастны. Батохромный сдвиг при добавлении ПАВ составляет весьма малую величину (~ 10 нм), что, вероятно, обусловлено, с одной стороны, протеканием конкурирующей комплексообразованию реакции между ионами сульфонола и металла и (или) образованием смешанных лигандных комплексов с участием координированного металлом ПАВ.

В присутствии ОП-7 и стеарокс-6, являющихся неионогенными ПАВ (НПАВ), контрастность этих фотометрических реакций значительно улучшается. В растворах с $\text{pH} > 7$ действие НПАВ во многом напоминает действие хлорида цетилпиридиния (ЦП), являющегося катионным ПАВ (КПАВ). Следует отметить, что растворы изученных комплексных соединений, стабилизированные при помощи НПАВ, постепенно мутнеют. Это объясняется тем, что молекулы изученных комплексных соединений имеют сравнительно малые гидрофобные части, на которых могут адсорбироваться гидрофобные цепи ионов ПАВ. Поскольку адсорбция этих цепей не происходит на гидрофильных частях молекул солюбилизата, образовавшиеся вокруг частиц комплекса мицеллы не могут иметь однородную структуру внешнего слоя, так как гидрофильные части солюбилизованных частиц комплексных соединений будут выступать на внешней поверхности мицелл. Поэтому такой солюбилизат изолирован весьма слабо от окружающего мицеллу раствора, а это делает возможным медленное агрегирование этих солюбилизованных частиц комплексов.

Исходя из того, что введение ЦП в растворы, содержащие ионы исследованных металлов и ФФ, приводит к батохромному сдвигу и

Характеристика комплексных соединений ионов некоторых металлов с фенилфлуороном и цетилпиридинием

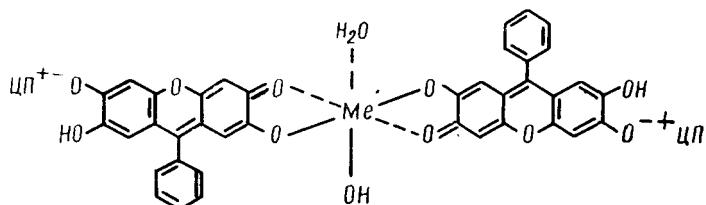
Ион металла	ПАВ	Ме:ФФ:ЦП	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литературный источник
Ga^{3+}	—	1 : 1 (1 : 2)	5 (8)	530	0,35	[1]
	ЦП	1 : 2 : 2	8—9	570	1,15	
	ЦП	1 : 1 : 2	5,0—6,5	550	0,50	
Al^{3+}	—	1 : 2	6	540	0,60	[1]
	ЦП	1 : 2 : 2	5—6	560	1,14	
In^{3+}	—	1 : 2	5,5	545	0,70	[1]
	ЦП	1 : 2 : 2	5,0—6,5	570—574	1,22	[2]
Co^{2+}	—	—	6			[1]
	ЦП	1 : 2 : 4	9,5	620	1,16	[4]
Cu^{2+}	—	1 : 1	7	540	0,43	[1]
	ЦП	1 : 1 : 2	5,3—6,5	595	0,73	[3]

сильному гиперхромному эффекту максимумов поглощения растворов (таблица), можно заключить, что ЦП входит в состав комплексных соединений в качестве третьего компонента. Поскольку при низких концентрациях ЦП в растворах комплексов очень скоро появляется осадок, можно сделать вывод, что избыточное количество ЦП, вводимое в исследованные растворы, затрачивается на солюбилизацию комплексных соединений, то есть на приздание частицам комплексов способности перейти в растворимое в воде состояние. О высокой степени дисперсности таких частиц комплексов можно судить по тому факту, что конус Тиндаля у этих растворов не наблюдается.

Было установлено, что комплексообразование ФФ в присутствии ЦП протекает с ионами алюминия при $\text{pH} > 3,3$, а с ионами галлия при $\text{pH} > 2$. Отношения Ме : ФФ в комплексных соединениях исследованных металлов, установленные методами молярных отношений, изомолярных серий и Адамовича, одинаковы и равны 1 : 2 (см. таблицу) в широком интервале pH. Спектры светопоглощения растворов этих комплексных соединений также близки между собой. Максимумы оптической плотности для комплексов алюминия находятся при 560 нм (в кислой среде) и 570 нм (в щелочной среде) (рис. 1). Аналогичная величина для комплексов галлия равна 570 нм. Учитывая подобие спектров светопоглощения растворов двуионизированной формы (HR^{2-}) ФФ в присутствии ЦП ($\lambda_{\text{макс}} = 555 \text{ нм}$ [2]) и растворов комплексных соединений, можно допустить, что ФФ входит в комплексы в двуионизированной форме.

Наибольшая разность оптических плотностей растворов комплексных соединений и растворов сравнения наблюдается для алюминия при pH , равном 5,1—6, а для галлия — 8—9. Фотометрическим титрованием раствора бинарного комплексного соединения ($C_{\text{Al}^{3+}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{ФФ}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) раствором ЦП установлено соотношение $\text{Al}^{3+} : \text{ЦП} = 1 : 2$. Аналогичное соотношение установлено для комплекса галлия. Учитывая приведенное выше, состав трехкомпонентных комплексных соединений можно выразить соотношением $\text{Ме : ФФ : ЦП} = 1 : 2 : 2$.

Сопоставляя состав комплексов, форму ФФ, которая входит в их состав, пространственное строение молекул ФФ, а также предложенную формулу для комплексного соединения индия с ФФ и ЦП [2], изученные комплексные соединения галлия и алюминия можно представить формулой



в которой комплексообразующим ионом, согласно работе [5], является MeOH^{2+} .

Из приведенной формулы становится понятным, что координационное число металла равно шести и одно координационное место должна занимать молекула воды. Данная формула хорошо согласуется с поведением этих комплексных соединений. Имея две длинные гидрофобные углеводородные цепи, комплексные соединения обладают достаточно развитыми гидрофобными частями молекул, чтобы солюбилизоваться мицеллами ЦП. При этом в гидрофобные ядра мицелл могут быть втянуты цепи ионов ПАВ, входящих в состав комплексов, а также довольно гидрофобные фенильные радикалы лигандов. Мало вероятно, чтобы столь гидрофильные части молекул комплексов, как их координационные сферы, могли быть втянутыми в гидрофобные ядра мицелл. Вероятнее всего, они находятся на поверхности мицелл в контакте с водной фазой, с молекулами которой имеются многочисленные водородные связи. По этой же причине изученные комплексные соединения

нения, будучи довольно гидрофильными, не способны экстрагироваться органическими растворителями.

Концентрация ЦП (порядка $3 \cdot 10^{-5}$ М), при которой наблюдается образование трехкомпонентных комплексных соединений, говорит в пользу того, что изменение фотометрических характеристик растворов протекает при концентрациях, значительно меньших критической концентрации мицеллообразования ЦП (порядка $1 \cdot 10^{-4}$ М [6]), то есть тогда, когда в растворах еще отсутствуют мицеллы ПАВ и солюбилиза-

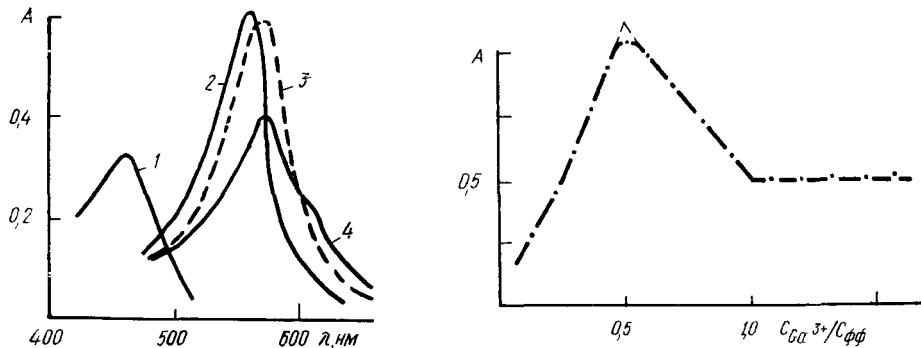


Рис. 1. Спектры светопоглощения алюминия (III) с ФФ в присутствии ЦП при различных значениях рН растворов: 1 — 1,2; 2 — 5,4; 3 — 8,8; 4 — 10,8. $C_{Al^{3+}}=C_{FF}=1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{CP}=2 \cdot 10^{-3}$ М.

Рис. 2. Определение состава комплекса галлия (III) с ФФ в присутствии ЦП методом молярных отношений. рН 6,1, $\lambda=570$ нм, $C_{FF}=1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{CP}=2 \cdot 10^{-3}$ М.

ции комплексных соединений нет. Из этого можно заключить, что изменение фотометрических свойств растворов изученных комплексных соединений обусловлено не взаимодействием двухкомпонентных комплексных соединений с мицеллами КПАВ [7], а с ионами ЦП, в результате чего образуются ион-ассоциативные связи.

В отличие от алюминия и индия [2], для галлия в слабокислой и кислой средах обнаружено образование еще одного комплексного соединения с $\lambda_{\text{макс}}=548-550$ нм, молярный коэффициент погашения которого меньше, чем первого (см. таблицу). Следовательно, при рН растворов порядка 7 возможно образование двух комплексных соединений в зависимости от концентрации ионов галлия. Из рис. 2 видно, что галлий образует с ФФ комплексы, в которых соотношения $Ga^{3+} : FF$ равны 1 : 1 и 1 : 2. Растворы обоих комплексов устойчивы во времени и конус Тиндаля у них не наблюдается. Растворы всех изученных солюбилизованных при помощи ЦП комплексных соединений подчиняются основному закону фотометрии. Методом наименьших квадратов рассчитано, что калибровочные зависимости описываются уравнениями: для Ga^{3+} при соотношении 1 : 2

$$A = 0,125 + 103\,000 C_{Ga^{3+}},$$

при 1 : 1

$$A = 0,590 + 50\,000 C_{Ga^{3+}};$$

для Al^{3+}

$$A = 0,150 + 98\,500 C_{Al^{3+}}.$$

Полученные значения молярных коэффициентов погашения комплексных соединений намного больше соответствующих двухкомпонентных соединений (см. таблицу) и поэтому могут существенно повысить чувствительность фотометрических определений алюминия и галлия. Истинное значение величин этих коэффициентов несколько выше, так как при расчете не учтено поглощение света не участвующим в комплексообразовании ФФ. Концентрация не связанного в комплекс ФФ уменьшается с увеличением концентрации ионов металлов и определяется по уравнению $C_{FF}=C_0^{FF} - 2 C_{Me}$. В таблице приведены рассчи-

танные молярные коэффициенты погашения растворов комплексов алюминия и галлия и для сравнения — индия, кобальта и меди. Очевидно, что молярные коэффициенты погашения ё комплексов тем больше, чем больше ионный радиус соответствующего комплексообразующего иона металла [5].

Результаты исследований показывают, что комплексные соединения алюминия и галлия могут быть использованы для фотометрических определений следов этих металлов. Им не мешают металлы, которые не взаимодействуют с ФФ и ЦП, а также ионы цинка и кадмия в 1000-кратном избытке в слабокислой и нейтральной средах. Для определения алюминия, галлия и индия [2] при совместном присутствии необходимо их предварительно разделить. При наличии в растворе ионов меди, ошибка определения концентрации указанных металлов может достичь 7—8 %.

Фотометрическое определение галлия и алюминия в присутствии ЦП имеет ряд преимуществ перед методами, использующими двухкомпонентные комплексные соединения [5]: высокая чувствительность и повторяемость результатов, достаточная быстрота и простота выполнения определений.

1. Антонович В. П., Манджгаладзе О. В., Новоселова М. М. Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа.— Тбилиси: Изд-во Тбил. ун-та, 1983.— 112 с.
2. Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б. Комплексообразование ионов индия с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ.— Укр. хим. журн., 1983, **49**, № 4, с. 385—391.
3. Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б. Комплексообразование ионов меди с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ.— Там же, № 5, с. 464—468.
4. Тананайко М. М., Тодрадзе Г. А. Реакция кобальта с фенилфлуороном и хлоридом цетилпиридиния.— Там же, № 4, с. 391—394.
5. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны.— М.: Наука, 1973.— 181 с.
6. Альбота Л. А., Заверач М. М. Применение метода переменнотоковой полярографии для определения критической концентрации мицеллообразования сульфонола, ОП-7 и N-ацетилпиридиний бромида.— Колloid. журн., 1974, **36**, № 5, с. 1022—1023.
7. *Elucidation of mode of formation of sensitized metall-chelate systems and determination of molybdenum and antimony*/B. W. Bailey, J. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West.— Talanta, 1968, **15**, N 6, p. 1359—1369.

Черновиц. ун-т

Поступила 25.06.84

УДК 543.43+546.621+546.631

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ С ТРИФОСФАТОМ МЕТАЛЛ-ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ

Л. И. Продан, М. И. Штокало, Т. Г. Акимова

Образуя растворимые и устойчивые комплексы с многовалентными металлами, трифосфат попадает со сточными водами в реки и водоемы и при значительных концентрациях способен нарушать их экологию — стимулирует рост синих водорослей и других растений, что приводит к застасанию водных бассейнов. С целью удаления трифосфата из сточных вод его связывают солями алюминия [1], однако состав полученных при этом соединений не установлен. С образованием трифосфорных комплексов алюминия связано получение полимеров [2] и действие молящих растворов на алюминий. Описаны каталитические свойства средних трифосфатов алюминия в реакции дегидратации циклогексанона. Добавки, содержащие трифосфат натрия и соли алюминия, применяются в пищевой промышленности — улучшают цвет, сохранность и вкусовые качества мясных продуктов [3]. Трифосфаты играют также важную физиологическую роль. Однако их биологическое действие тормо-