

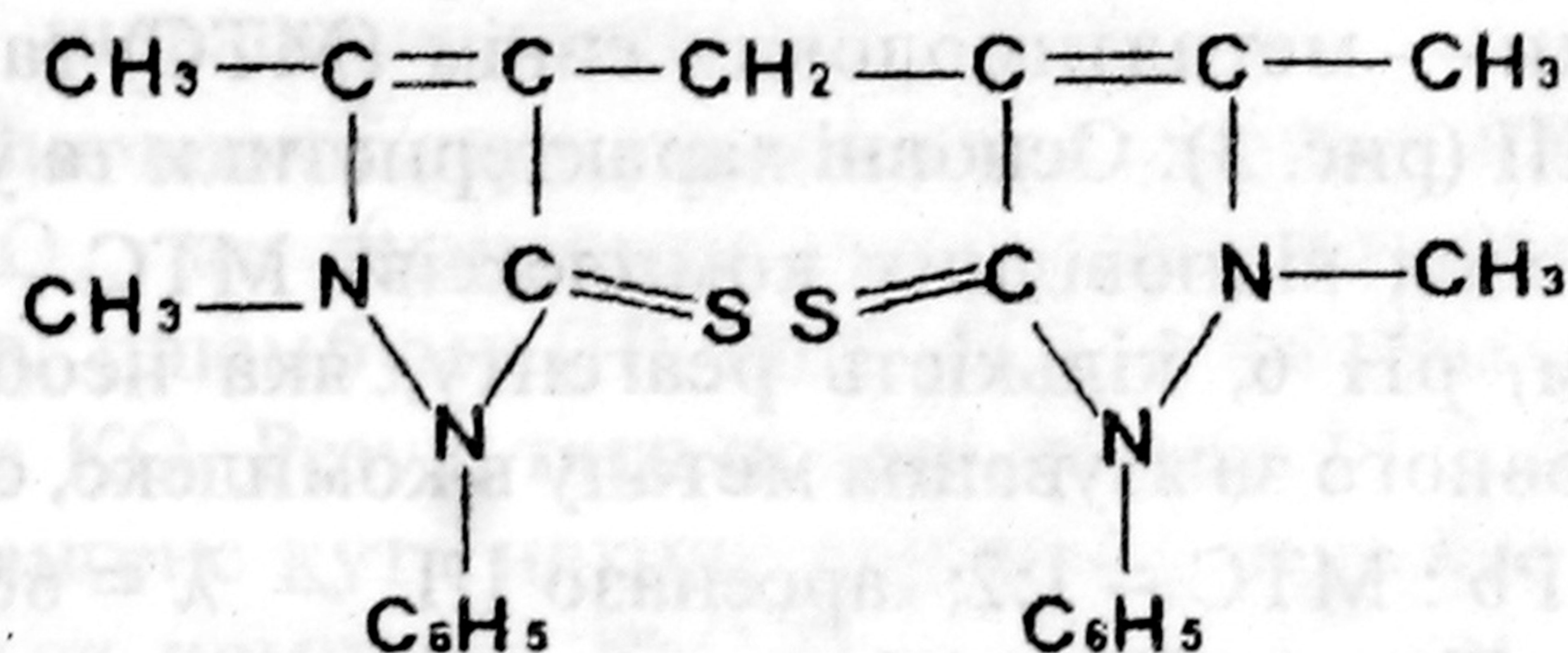
УДК 543.422. 5: 546.815

М. Й. Штокало, Є. Є. Костенко, Н. С. Компанієць, А. В. Долгарьов

ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСУ РЬ (II) З ДИТІОПІРИЛМЕТАНОМ МЕТАЛ-ІНДИКАТОРНИМ МЕТОДОМ

За допомогою метал-індикаторного методу вивчено комплексоутворення п्लомбуму (II) з дитіопірилметаном (ДТПМ). В якості індикаторної системи застосовано комплекс РЬ (II) з ксиленоловим оранжевим (КО), а стандартної — комплекс РЬ (II) з шавлевою кислотою. Встановлено склад комплексу РЬ (ДТПМ)²⁺ та розраховано константу його стійкості $K_{РЬ(ДТПМ)2+} = (1.1 \pm 0.8) \cdot 10^5$.

В наш час значний інтерес викликають S-вмісні органічні реагенти — серед них дитіопірилметан (ДТПМ). ДТПМ є аналогом діантипірилметану, в якому атоми кисню замінені на атоми сірки [1].



У даній роботі представлені результати вивчення дитіопірилметанового комплексу п्लомбуму (II) за допомогою метал-індикаторного методу [2].

В літературі відсутні відомості про взаємодію п्लомбуму з ДТПМ, тому отримання інформації про нові сполуки п्लомбуму і їх кількісні характеристики, які поповнювали б банк даних про хімію цього металу, є актуальною задачею.

В роботі використовували розчин нітрата п्लомбуму (II), одержаний розчиненням РЬ(NO₃)₂ у 2 М ННО₃. Вміст п्लомбуму (II) у вихідному розчині встановлювали комплексометрично [3], 10⁻³ моль/л розчин готували розведенням вихідного розчину, 10⁻² моль/л розчин ДТПМ — розчиненням точної наважки основи при слабкому нагріванні в СН₃СООН (1:1), а 10⁻³ моль/л розчин — розведенням цього розчину. 10⁻³ моль/л розчин Н₂С₂О₄·2Н₂О готували розведенням фіксанального 0.1 моль/л розчину, 10⁻³ моль/л водні розчини ксиленолового оранжевого (КО) і метилтиолового синього (МТС) фірми "Хеманол" та арсеназо III (х.ч.) готували за точними наважками. Об'єм досліджувальних розчинів становив 25

мл. Оптичну густину вимірювали на КФК-3, l = 3 см, рН контролювали на ЛПУ-01.

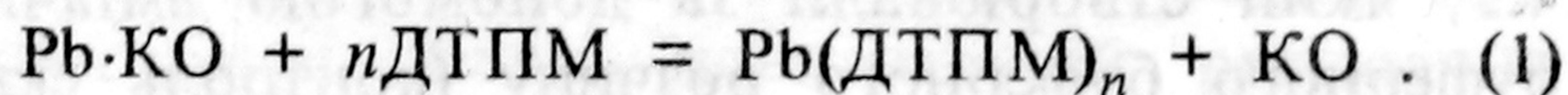
Плюмбум (II) утворює з ДТПМ безбарвну комплексну сполуку, яка поглинає світло в далекій ультрафіолетовій частині спектру. Метал-індикаторний метод дає можливість вивчати безбарвні комплекси у видимій частині спектру.

Принцип методу полягає в застосуванні забарвлених комплексів металів з металохромними індикаторами, які знебарвлюються під дією досліджуваних лігандів внаслідок утворення безбарвних комплексів між лігандом і металом. В якості метал-індикаторної системи використали комплекс п्लомбуму (II) з ксиленоловим оранжевим (КО).

Плюмбум (II) утворює з КО комплексну сполуку червоного кольору. Основні характеристики та умови утворення забарвленого комплексу: λ_{опт} = 570 нм; рН 4.5, E = 19400 [4]. Кількість індикатора, яка потрібна для повного зв'язування металу в комплекс, становить РЬ : КО = 1:2, що використовували в подальших дослідженнях.

Якщо до забарвленого комплексу РЬ·КО додавати ДТПМ, спостерігається послаблення первісного забарвлення розчину завдяки утворенню безбарвного комплексу між п्लомбумом (II) і ДТПМ (рис. 1).

Досліджуваний процес схематично описується рівнянням:



Константа рівноваги цього процесу

$$K = \frac{[РЬ(ДТПМ)_n] \cdot [КО]}{[РЬ \cdot КО] [ДТПМ]^n} \quad (2)$$

після логарифмування та математичних перетво-

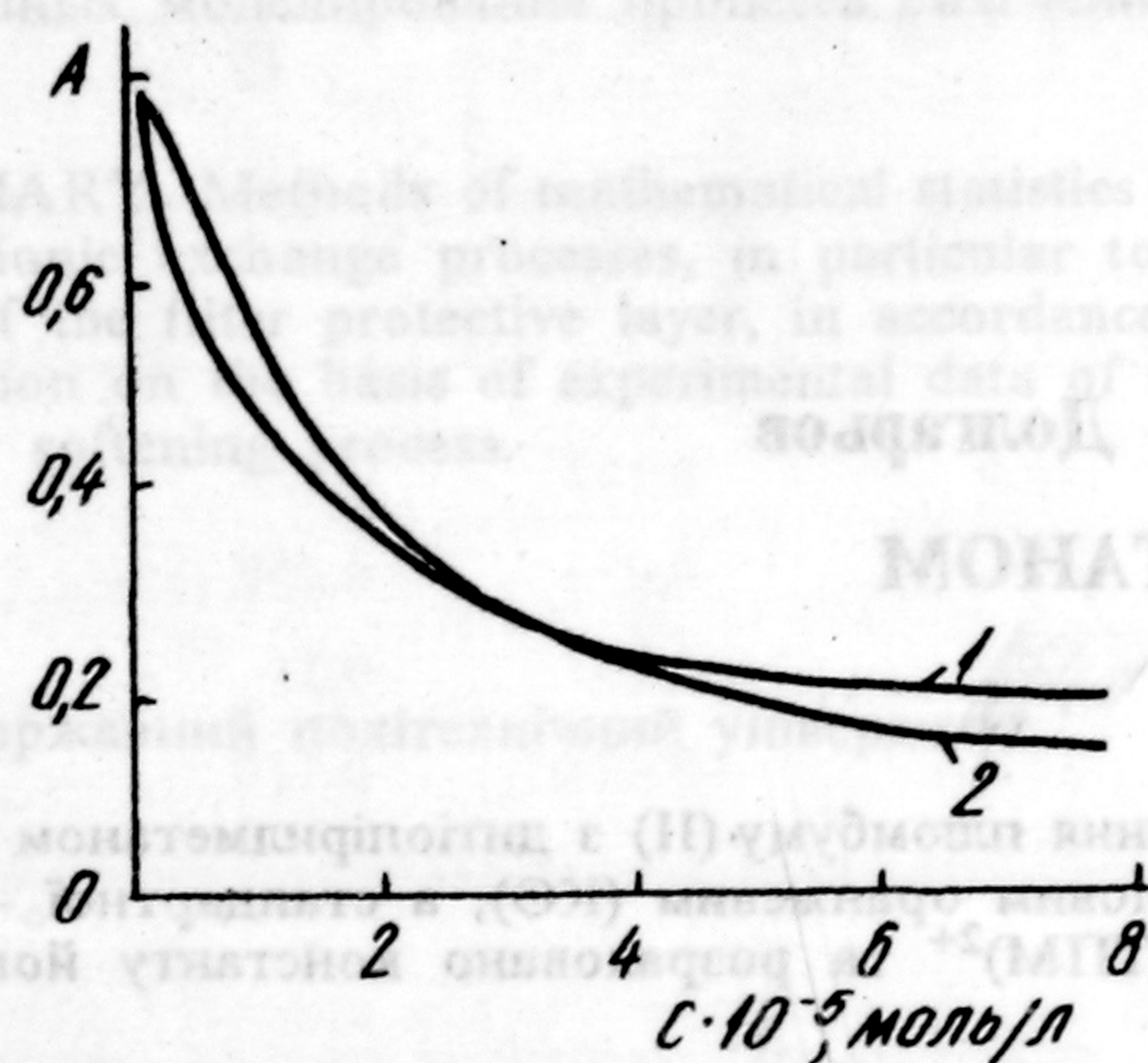


Рис. 1. Залежність оптичної густини A в системах $\text{Pb} \cdot \text{KO}$ —ДТПМ (1) та $\text{Pb} \cdot \text{KO}$ — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2) від концентрації лігандів ДТПМ і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при pH 4.5. $C_{\text{Pb}} = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{KO}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Рис. 2. Метод зсуву рівноваги в системах $\text{Pb} \cdot \text{KO}$ —ДТПМ (1); $\text{Pb} \cdot \text{KO}$ — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\lambda = 570$ нм (2); $\text{Pb} \cdot \text{MTC}$ —ДТПМ, $\lambda = 580$ нм (3); $\text{Pb} \cdot \text{арс III}$ —ДТПМ, $\lambda = 600$ нм (4).

рень має такий вигляд:

$$\lg \frac{[\text{Pb}(\text{ДТПМ})_n][\text{KO}]}{[\text{Pb} \cdot \text{KO}]} - n \lg [\text{ДТПМ}] + \text{const} = 0. \quad (3)$$

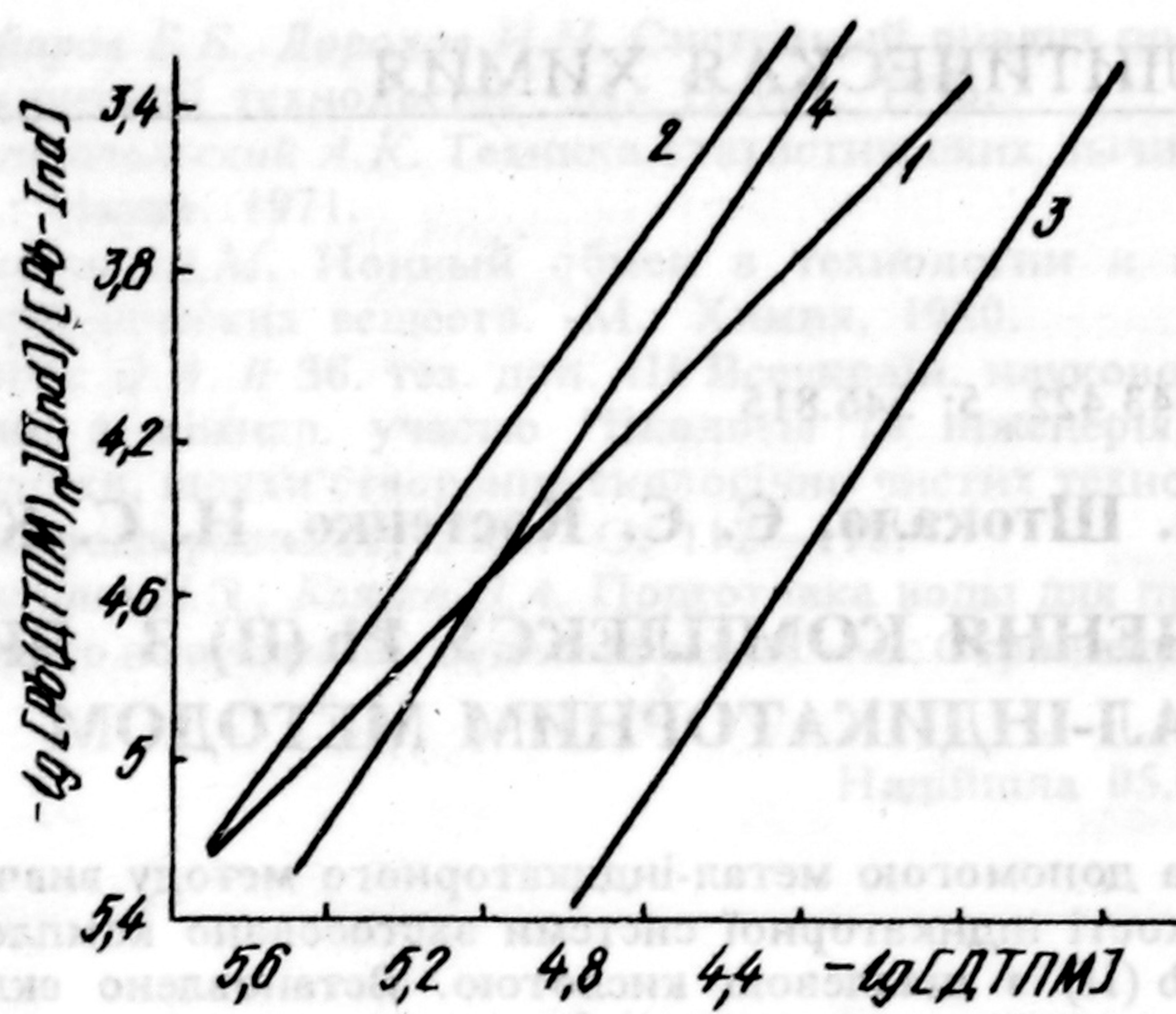
Якщо відкласти в однаковому масштабі на осі ординат значення $\lg \frac{[\text{Pb}(\text{ДТПМ})_n][\text{KO}]}{[\text{Pb} \cdot \text{KO}]}$, а на осі абсцис — $\lg [\text{ДТПМ}]$, тангенс кута нахилу прямої відповідатиме коефіцієнту "n" в рівнянні (1), тобто кількості координованих молекул ДТПМ.

Концентрацію комплексу $\text{Pb} \cdot \text{KO}$ знаходили фотометрично із залежності інтенсивності забарвлення цього комплексу від концентрації плюмбуму за відсутності ДТПМ. Концентрація $[\text{Pb}(\text{ДТПМ})_n]$ являє собою різницю між загальною концентрацією плюмбуму і тією його часткою, яка зв'язана в забарвлений комплекс: $[\text{Pb}(\text{ДТПМ})_n] = C_{\text{Pb}} - [\text{Pb} \cdot \text{KO}]$. Відповідно $[\text{KO}] = C_{\text{KO}} - [\text{Pb} \cdot \text{KO}]$ та $[\text{ДТПМ}]_{\text{рівн}} = C_{\text{ДТПМ}} - [\text{Pb} \cdot \text{ДТПМ}]$.

Умови виконання експерименту: $C_{\text{Pb}} = 2 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KO}} = 4 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{ДТПМ}} = (0.8-4.0) \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 4.5, який створювали за допомогою аміачно-буферного розчину (контроль скляним електродом). Оптичну густину вимірювали на приладі КФК-3; $l = 3$ см; $\lambda = 580$ нм.

Результати визначення складу комплексу $\text{Pb}(\text{ДТПМ})_n$ представлені на рис. 2. Видно, що $\text{tg} \alpha \approx 1$, це свідчить про утворення комплексу із співвідношенням компонентів $\text{Pb} : \text{ДТПМ} = 1:1$.

Аналогічні дані були отримані при використанні у вигляді індикаторних систем комплексів



плюмбуму (II) з іншими металохромними індикаторами — метилтимоловим синім (МТС) та арсеназо III (рис. 3). Основні характеристики та умови утворення відповідних комплексів: МТС — $\lambda = 580$ нм, pH 6, кількість реагенту, яка необхідна для повного зв'язування металу в комплекс, становить $\text{Pb} : \text{МТС} = 1:2$; арсеназо III — $\lambda = 660$ нм; pH 5; $\text{Pb} : \text{арс III} = 1:1$.

Для встановлення знаку заряду комплексу плюмбуму з ДТПМ були поставлені досліди з іонообмінниками КУ-2 та ЕДЕ-10П. Експеримент виконували наступним чином. Досліджуваний розчин, який містив 10^{-4} моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ та 10^{-2} моль ДТПМ, при pH 4.5 струшували протягом 6 год з 1 г наважки катіоніту і аніоніту. Потім відокремлювали водну фазу і визначали наявність іонів Pb^{+2} за допомогою реагента КО.

Виявилося, що комплекс $\text{Pb}(\text{ДТПМ})$ поглинається повністю катіонітом, при цьому кис-

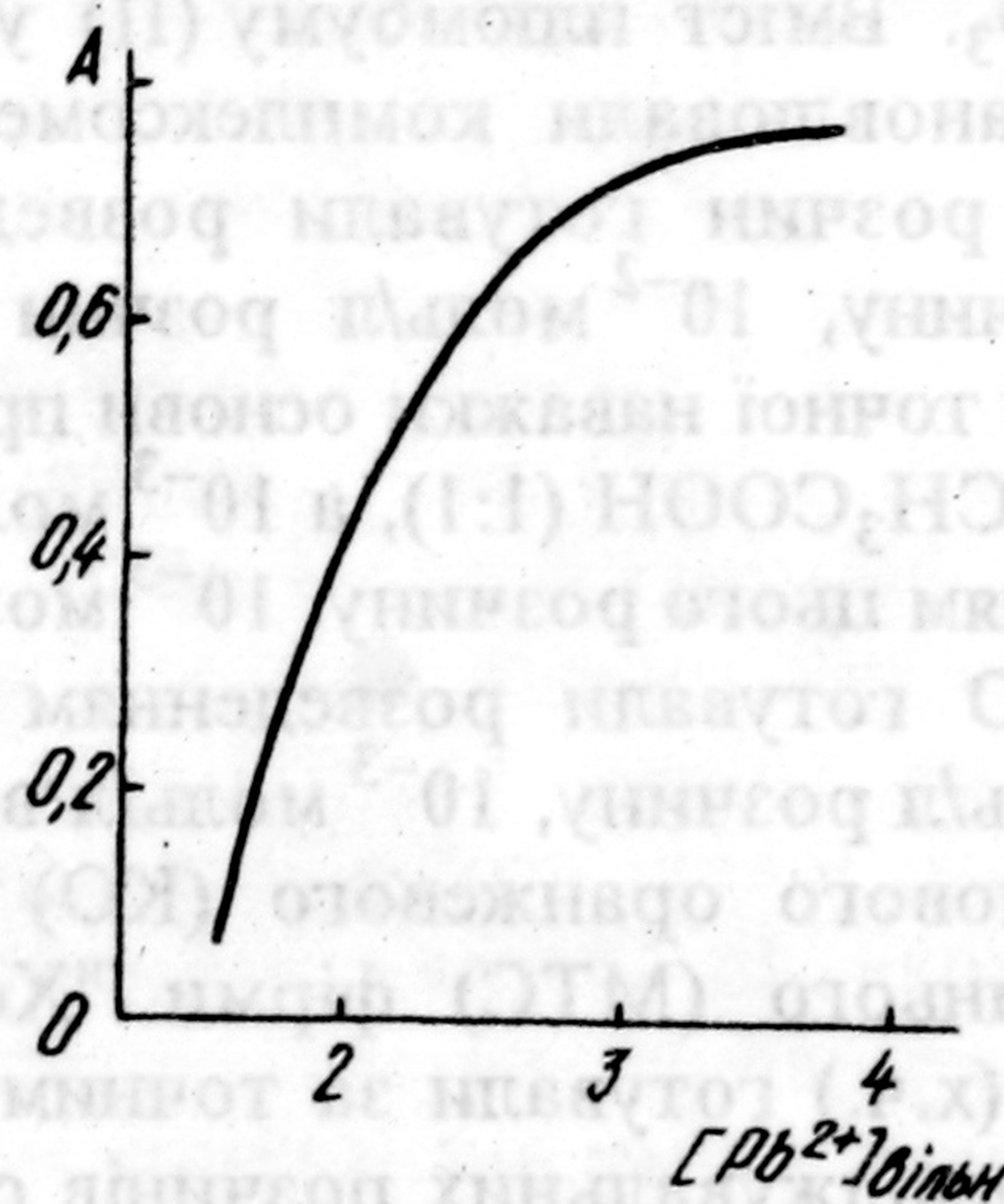


Рис. 3. Калібрувальний графік для розрахунку концентрацій вільних іонів плюмбуму в системі $\text{Pb} \cdot \text{KO}$ — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при pH 4.5.

лотність розчину збільшується за рахунок витіснення іонів H^+ з катіоніту. Аніонітом вказаний комплекс не поглинається, що свідчить про утворення в даних умовах катіонного комплексу типу комплексу приєднання.

Враховуючи дані про склад комплексу, що був встановлений при застосуванні різних індикаторних систем, та знак заряду комплексного іона, досліджуваний комплекс можна представити формулою $Pb(ДТПМ)^{2+}$.

Загальна константа стійкості комплексу $Pb(ДТПМ)^{2+}$ має вигляд:

$$K_{Pb(ДТПМ)^{2+}} = \frac{[Pb(ДТПМ)^{2+}]}{[Pb^{2+}][ДТПМ]} \quad (4)$$

Для визначення концентрації вільних іонів плумбуму в досліджувану систему $Pb-KO$ спочатку додавали ліганд, для якого з літератури відомі дані про його стійкість. В якості стандартного комплексу підібрали комплекс плумбуму (II) з щавлевою кислотою [5].

Вивчаючи зсув рівноваги в системі $Pb \cdot KO + H_2C_2O_4$, ми визначили склад оксалатного комплексу плумбуму (II) $Pb(C_2O_4)_n$ в умовах рівноваги з KO . Результати подані на рис. 1 і 2. Видно, що тангенс кута нахилу дорівнює 1, тобто утворюється комплекс PbC_2O_4 .

З виразу для константи нестійкості цього комплексу розраховували концентрацію вільних іонів плумбуму (табл. 1):

$$[Pb^{2+}]_{вільн} = \frac{1.23 \cdot 10^{-5} \cdot [PbC_2O_4]}{[C_2O_4^{2-}]} \quad (5)$$

де $[PbC_2O_4] = C_{Pb} - [Pb \cdot KO]$ (концентрацію комплексу $Pb \cdot KO$ знаходили фотометрично).

Т а б л и ц я 1

Рівновага в системі $Pb-KO-H_2C_2O_4$ при рН 4.5

$C_{H_2C_2O_4} \cdot 10^5$, моль/л	A	$[Pb \cdot KO]$	$[Pb(C_2O_4)]$	$[C_2O_4^{2-}]$	$[Pb^{2+}]$
		$\cdot 10^5$ моль/л			
0.4	0.80	1.74	0.26	0.09	3.55
0.8	0.71	1.54	0.46	0.21	2.69
1.2	0.63	1.36	0.64	0.35	2.25
1.6	0.55	1.13	0.84	0.48	2.15
2.0	0.47	0.98	1.02	0.62	2.02
2.4	0.40	0.80	1.20	0.76	1.94
3.2	0.30	0.60	1.40	1.13	1.52
4.0	0.24	0.46	1.54	1.55	1.22

Концентрацію іонів $[C_2O_4^{2-}]$ розраховували за формулою

$$[C_2O_4^{2-}] = 0.63 \{C_{H_2C_2O_4} - [PbC_2O_4]\} \quad (6)$$

що виводиться з залежності

$$C_{незв} = [HC_2O_4] + [C_2O_4^{2-}] \quad (7)$$

зважаючи на K_2 щавлевої кислоти.

Отримані дані про концентрацію вільних іонів плумбуму використовували для побудови залежності $[Pb^{2+}]_{вільн} = f(A)$ (рис. 3), звідки графічною інтерполяцією знаходили концентрацію вільних іонів плумбуму (II) в широкому діапазоні значень оптичної густини вже для системи $Pb \cdot KO-ДТПМ$.

Це походить із твердження, що в однаково забарвлених розчинах метал-індикаторного комплексу при постійному значенні рН в присутності будь-яких сторонніх лігандів знаходиться однакова кількість вільних іонів металу [2].

Крім концентрації вільних іонів плумбуму (II), у вираз (4) входять величини $[Pb(ДТПМ)^{2+}]$ та $[ДТПМ]$.

Концентрацію комплексу $Pb(ДТПМ)^{2+}$ розраховували з рівняння:

$$[Pb(ДТПМ)^{2+}] = C_{Pb} - [Pb \cdot KO] - [Pb^{2+}]_{вільн} \quad (8)$$

а концентрацію $[ДТПМ]$ — із залежності

$$[ДТПМ]_{незв} = [ДТПМН^+] + [ДТПМ]_{мол} \quad (9)$$

приймаючи до уваги константу дисоціації $ДТПМ$ [1]:

$$[ДТПМ]_{мол} = 0.99 \cdot [ДТПМ]_{незв} \quad (10)$$

В табл. 2 наведені результати розрахунку константи стійкості комплексу $Pb(ДТПМ)^{2+}$, які оброблені методом математичної статистики. Середнє значення цієї величини дорівнює:

$$K_{Pb(ДТПМ)^{2+}} = (1.1 \pm 0.8) \cdot 10^5 \quad (11)$$

$(\alpha = 0.95, n=7).$

Той самий порядок величини отримали при застосуванні інших концентрацій реагуючих компонентів.

Вивчення дітіопірилметанового комплексу плумбуму (II) має теоретичний інтерес, оскільки поповнює інформацію про хімію плумбуму, а також має практичну цінність. У присутності кислотних барвників (наприклад, бромпірогалового, червоного) утворюється різнолігандний комплекс, який екстрагується хлороформом і

Т а б л и ц я 2

Розрахунок константи стійкості комплексу $Pb \cdot (ДТПМ)^{2+}$ при рН 4.5 ($C_{Pb} = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{КО} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$C_{ДТПМ} \cdot 10^5$, моль/л	A	$[Pb \cdot КО]$	$[Pb^{2+}]_{вільн}$	$Pb \cdot (ДТПМ)^{2+}$	ДТПМ	$K_{Pb(ДТПМ)^{2+}}$ $\cdot 10^{-5}$
		$\cdot 10^5$, моль/л				
0.8	0.61	1.30	2.45	0.70	0.10	2.8
1.2	0.52	1.10	2.00	0.90	0.30	1.5
1.6	0.47	1.00	1.90	1.00	0.54	1.0
2.0	0.45	0.94	1.85	1.06	0.93	0.7
2.4	0.41	0.84	1.75	1.32	1.23	0.6
3.2	0.34	0.68	1.60	1.42	1.68	0.5
4.0	0.29	0.58	1.30	1.64	2.25	0.5

П р и м і т к и. $X = 1/n \sum_{i=1}^n x_i = 1.1 \cdot 10^5$; $S_{\bar{x}} = \sqrt{V} = 0.84$; $S_{\bar{x}} = \sqrt{V} / n = 0.317$;
 $\alpha_{0.95} = t_{0.95}$; $S_{\bar{x}} = 2.447 \cdot 0.317 = 0.77$. $\bar{x} \pm \alpha = (1.1 \pm 0.8) \cdot 10^5$.

може бути використаний для екстракційно-фотометричного визначення свинцю (II). Крім того, сполучення цього комплексу з іодидом і роданідом відкриває можливості для розробки хіміко-спектрального варіанту визначення мікрокількостей Pb.

Одержані дані про вплив ДТПМ на забарвлені комплекси $Pb \cdot КО$; $Pb \cdot МТС$; $Pb \cdot арс III$ були використані для оцінки відносної стійкості самих індикаторних комплексів. Основним критерієм стійкості цих комплексів є концентрація ДТПМ, яка потрібна для обезбарвлення вказаних комплексів навпіл в оптимальних умовах їх утворення. Оптичний ефект, що відповідає половині обезбарвлення ($A_{1/2}$), знаходили, вимірюючи оптичну густину розчинів комплексів $Pb \cdot Ind$, які містять половину первісної кількості свинцю при тій самій концентрації індикаторних реагентів ($0.25 \text{ мл } 10^{-3} \text{ моль/л } Pb(NO_3)_2 + 1 \text{ мл } 10^{-3} \text{ моль/л } Ind$). Відповідну концентрацію ДТПМ, що відповідає $A_{1/2}$, знаходили інтерполяцією з залежності оптична густина— $C_{ДТПМ}$, тобто кон-

центрація ДТПМ є прямо пропорційною міцності зв'язку свинцю з індикаторами.

Знайдено, що на обезбарвлення індикаторних комплексів навпіл витрачається ДТПМ (моль/л $\cdot 10^{-5}$): 4.0 ($Pb \cdot МТС$, $A_{1/2} = 0.750$); 3.2 ($Pb \cdot КО$, $A_{1/2} = 0.350$); 1.2 ($Pb \cdot арс III$, $A_{1/2} = 0.813$). Таким чином, досліджувані комплекси в порядку зростання їх відносної стійкості можна розташувати у наступний ряд: $Pb \cdot МТС > Pb \cdot КО > Pb \cdot арс III$.

РЕЗЮМЕ. С помощью металл-индикаторного метода изучен комплекс $Pb(II)$ с дитиоперилметаном (ДТПМ) по равновесию с металлохромным индикатором — ксиленоловым оранжевым. Методом смещения равновесия доказано образование комплекса с соотношением компонентов $Pb : ДТПМ = 1:1$ и определена константа устойчивости этого комплекса: $Pb(ДТПМ)^{2+} : K = (1.1 \pm 0.8) \cdot 10^5$. Установлена также относительная устойчивость окрашенных комплексов свинца с металлохромными индикаторами — ксиленоловым оранжевым (КО), метилтимоловым синим (МТС) и арсеназо III.

SUMMARY. With the help of metal-indicator method was studied complex of lead with the ditiopyrilmethane (DTPM) concerning equilibrium with metallo-chromic indicator — xylenol orange. By using method of equilibrium displacement was proved the formation of complex with the components ratio $Pb : DTPM = 1:1$ and was determined constant stability of complex $Pb(DTPM)^{2+}$ $(1.1 \pm 0.8) \cdot 10^5$. Also was defined relative stability of colored complexes of lead with metallo-chromic indicators — xylenol orange, methilthymol blue and arsenazo III.

1. Долгарев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф. Применение производных пиразолона в аналитической химии. -Пермь: Перм. ун-т, 1997.
2. Бабко А.К., Штокало М.И. Метал-индикаторный метод изучения комплексов в растворе. -К.: Наук. думка, 1967.
3. Хольцбехер З., Дивин Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. -М.: Мир, 1979.
4. Марченко П.В. // Укр. хим. журн. -1964. -30, № 2. -С. 224—227.
5. Полянский Н. Г. Свинец. -М.: Наука, 1986.

Український державний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 23.04.2001