

УДК 543.422.5+546.831

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЦИРКОНИЙ — ДИАНТИПИРИЛПРОПИЛМЕТАН — КИСЛОТНЫЙ КРАСИТЕЛЬ

ШТОКАЛО М. И. и КОСТЕНКО Е. Е.

В последнее время разнолигандные комплексы нашли широкое применение в аналитической практике [1–7]. Образование разнолигандных комплексов, как правило, обеспечивает значительное повышение избирательности и чувствительности реакции.

Ранее нами металл-индикаторным методом [8] изучено комплексообразование циркония с диантипирилпропилметаном (ДАПМ) и показано образование двух комплексов  $Zr(ДАПМ)^{4+}$  и  $Zr(ДАПМ)_2^{4+}$  в средах 0,1 и 1,0 М НСl с константами устойчивости  $5,10 \cdot 10^{10}$  и  $3,80 \cdot 10^{14}$  соответственно [9]. Представляло интерес сочетать этот комплекс с кислотным красителем 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой (СФАДНС).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор хлорида циркония, полученный растворением  $ZrCl_4$  в 5 М НСl. Содержание циркония в исходном растворе устанавливали гравиметрически гидроксидом аммония. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением исходного раствора.  $10^{-2}$  М раствор ДАПМ готовили из свободного основания в уксусной кислоте (1:1), а  $10^{-3}$  М раствор СФАДНС — по точной навеске препарата в воде. Величину рН растворов регулировали добавлением НСl и контролировали на рН-метра ЛПУ-01. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 и фотоэлектроколориметре ФЭК-56 ( $\lambda_{\text{эф}} = 580$  нм).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Изучение условий образования комплекса.** При добавлении растворов ДАПМ и СФАДНС к раствору хлорида циркония возникает фиолетовая окраска, развивающаяся в течение 10–15 мин после сливания растворов и устойчивая в течение суток. На рис. 1 представлены спектры светопоглощения комплекса циркония с ДАПМ и СФАДНС (кривая 1) и индикатора (кривая 2). Бинарный комплекс циркония со СФАДНС изучен ранее [10–12]. Следует отметить, что в оптимальных условиях образования разнолигандного комплекса бинарный комплекс быстро разлагается и его спектр светопоглощения совпадает со спектром индикатора.

Нами изучены условия образования разнолигандного комплекса циркония с ДАПМ и СФАДНС. На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности комплекса от рН и концентраций реагентов. Видно, что оптимальными являются рН 1,7–1,9;  $c_{\text{ДАПМ}} = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{\text{СФАДНС}} = 4 \cdot 10^{-5}$  М при  $c_{Zr} = 2 \cdot 10^{-5}$  М.

Закон Бера соблюдается в интервале концентраций циркония  $(0,1–2,0) \cdot 10^{-5}$  М, молярный коэффициент погашения составляет  $\epsilon_{580} = 2 \cdot 10^4$ , что выше, чем в случае использования диантипирилметана, где  $\epsilon_{580} = 1,5 \cdot 10^4$  [13]. Это указывает на то, что введение алкильных радикалов в молекулу ДАМ улучшает оптические характеристики последнего. Оптимальной длиной волны является  $\lambda = 580$  нм.

**Определение состава комплексов методом сдвига равновесия.** Соотношение компонентов в комплексе циркония с ДАПМ и СФАДНС рассчитано методом сдвига равновесия. На рис. 3 представлены данные графической обработки результатов, полученных этим методом. Видно, что образуется комплексное соединение с соотношением компонентов

Zr : ДАПМ : СФАДНС = 1 : 1 : 2. Результаты обработаны методом наименьших квадратов на ЭВМ «Наири».

Образующийся разнолигандный комплекс не экстрагируется органическими растворителями. Заряд комплекса определяли с помощью ионообменников КУ-2 и ЭДЭ-10 П. Для этого исследуемый раствор, содержащий  $2 \cdot 10^{-5}$  М циркония,  $2 \cdot 10^{-4}$  М ДАПМ и  $4 \cdot 10^{-5}$  М СФАДНС в среде HCl с pH 1,7, встряхивали в течение 6 ч с 1 г навесок анионита и катионита. В результате окрашенное соединение полностью сорбировалось на ЭДЭ-10 П, что свидетельствует об анионном характере комплекса. Эти данные подтверждаются экстракцией указанного комплексного соединения бутанольным раствором дифенилгуанидина.

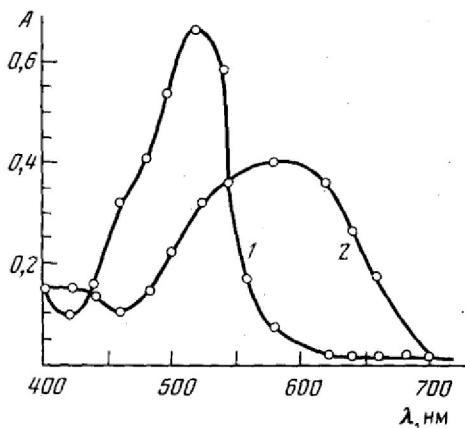


Рис. 1

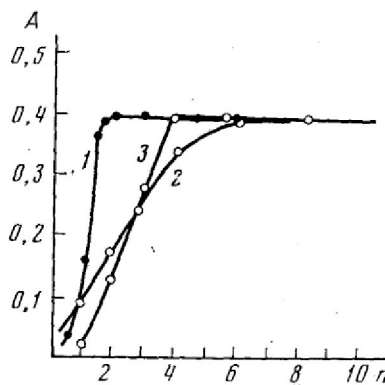


Рис. 2

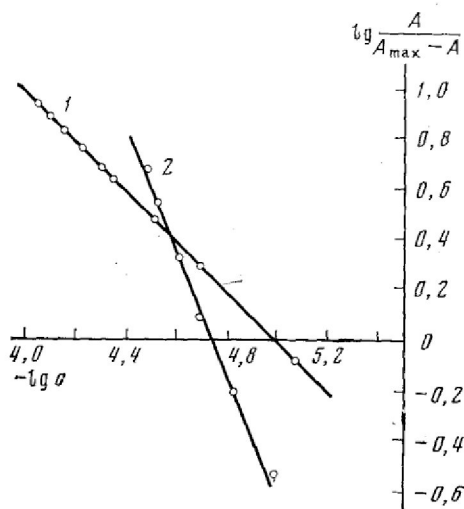


Рис. 3

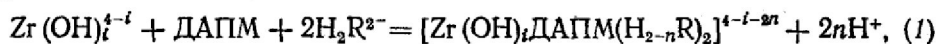
Рис. 1. Спектры светопоглощения комплекса циркония с ДАПМ и СФАДНС (1) и СФАДНС (2)  
 $c_{Zr} = 2 \cdot 10^{-5}$  М;  $c_{ДАПМ} = 2 \cdot 10^{-4}$  М;  
 $c_{СФАДНС} = 4 \cdot 10^{-5}$  М; pH 1,7–1,9,  $l = 1$  см

Рис. 2. Зависимость оптической плотности разнолигандного комплекса от pH (1), концентраций ДАПМ (2) и СФАДНС (3)  
 580 нм,  $l = 1$  см.  $p$ : 1—pH; 2— $c_{ДАПМ} = 2 \cdot 10^{-4}$  М; 3— $c_{СФАДНС} = 4 \cdot 10^{-5}$  М

Рис. 3. Сдвиг равновесия в системе цирконий — ДАПМ — СФАДНС  
 $c_{Zr} = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{СФАДНС} = 4 \cdot 10^{-5}$  М (1),  
 $c_{ДАПМ} = 2 \cdot 10^{-4}$  М (2), pH 1,7–1,9, 580 нм,  $l = 1$  см

**Изучение химизма комплексообразования в системе цирконий — ДАПМ — СФАДНС.** Для выяснения химизма взаимодействия циркония с ДАПМ и СФАДНС использовали метод В. А. Назаренко [14, 15], основанный на определении степени закомплексованности ионов металла в зависимости от концентрации ионов водорода. Вычисления проводили с учетом гидролиза ионов циркония, констант диссоциации красителя и ДАПМ [16]. При этом принимали, что при выбранных условиях краситель полностью ионизован по сульфогруппам. В соответствии с литературными данными, константа диссоциации СФАДНС по оксигруппе  $K_1 = (3,02 \pm 1,08) \cdot 10^{-8}$  ( $20^\circ \text{C}$ ,  $\mu = 0,1$ ).

Цирконий взаимодействует с ДАПМ и СФАДНС по следующей схеме:



Расчеты проводили, пользуясь уравнением

$$-\lg B = (qn + p) \text{pH} - \lg \frac{K_H}{QG}, \quad (2)$$

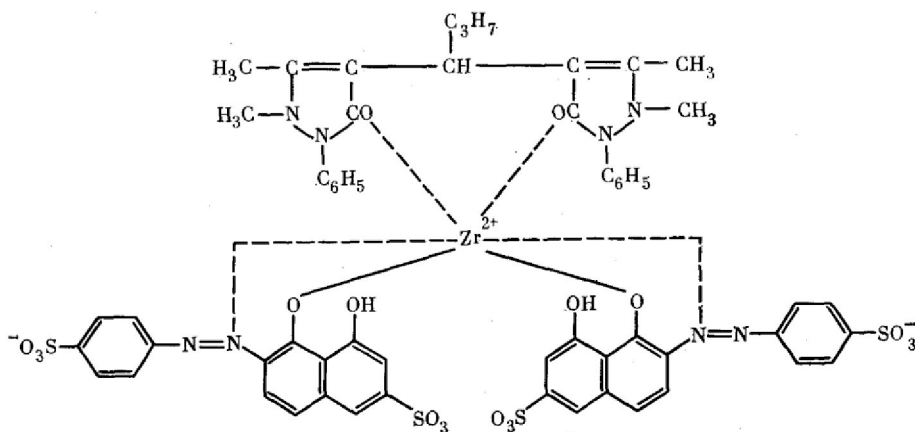
где

$$B = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_i^{(4-i)^+}] [c_{\text{ind}} - qc_k]^q [c_{\text{ДАПМ}} - pc_k]^p}{c_k \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}\right)^q \left(1 + \frac{K_{\text{ДАПМ}}}{[\text{H}^+]}\right)^p}, \quad (3)$$

здесь  $q$  — число координированных молекул индикатора;  $p$  — число координированных молекул ДАПМ;  $c_{\text{ind}}$  — общая концентрация индикатора;  $c_k$  — общая концентрация комплекса,  $c_k = c_{\text{Zr}} \cdot \frac{A}{A_{\text{max}}}$ ;  $c_{\text{ДАПМ}}$  — общая концентрация ДАПМ;  $Q$  — коэффициент, учитывающий диссоциацию индикатора;  $G$  — коэффициент, учитывающий диссоциацию ДАПМ;  $A$  и  $A_{\text{max}}$  — оптические плотности при данном значении pH и при полном связывании циркония в комплекс;  $c_{\text{Zr}}$  — общая концентрация циркония.

Концентрацию ионов циркония вычисляли, учитывая константы гидролиза;  $K_{r_1}=0,60$ ,  $K_{r_2}=0,24$ ,  $K_{r_3}=0,09$ ,  $K_{r_4}=0,068$  [18].

Зависимость  $-\lg B$  от pH с целочисленным значением тангенса угла наклона наблюдается для ионов циркония (IV), т. е. при образовании разнолигандного комплекса координирующим является ион циркония (IV), который вытесняет по одному протону из каждой оксигруппы красителя, находящейся в орто-положении к азогруппе [19]. Таким образом, можно предположить следующую структурную формулу образующегося соединения  $[\text{Zr}(\text{ДАПМ})(\text{HR})_2]^{2-}$ .



**Определение циркония в образце.** Нами разработана методика фотометрического определения циркония и применена для анализа промышленных вод атомной электростанции. Определению не мешают 1000-кратные избытки Cu, Ni, 100-кратные избытки Fe(III), Pb, Bi(III), Sb(III), Ag, Al, Sn(II), 10-кратный избыток Ti(IV).

**Выполнение определения.** К 100 мл анализируемой жидкости добавляют 5 мл конц. HCl, упаривают до влажных солей, растворяют в 15 мл  $10^{-2}$  M HCl и фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 мл. К фильтру прибавляют 0,5 мл  $10^{-2}$  M раствора ДАПМ в уксусной кислоте (1:1) и 1 мл  $10^{-3}$  M СФАДНС и разбавляют дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность измеряют через 15–20 мин на ФЭК-56 при  $\lambda_{\text{эф}}=580$  нм,  $l=1$  см относительно воды. Содержание циркония находят по градуировочному графику.

## ВЫВОДЫ

Изучено комплексообразование в системе цирконий — диантипирилметан (ДАПМ) — 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (СФАДНС). Выяснены оптимальные условия образования разнолигандного комплекса. Методом сдвига равновесия установлено соотношение компонентов в комплексе  $Zr : \text{ДАПМ} : \text{СФАДНС} = 1 : 1 : 2$ . Показано, что координирующими являются ионы  $Zr(IV)$  и образуется соединение  $[Zr(\text{ДАПМ})(\text{HR})_2]^{2-}$ . Молярный коэффициент погашения комплекса  $\epsilon_{580}$  составляет  $2,0 \cdot 10^4$ . Разработана методика фотометрического определения  $(0,2-2,0) \cdot 10^{-5}$  М циркония, которая применена для анализа промышленных вод Ровенской АЭС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Штокало М. И., Островская М. С., Рыженко В. Л. Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, № 11, с. 3010.
2. Вест Т. С. Ж. аналит. химии, 1966, т. 21, № 8, с. 913.
3. Тананайко М. М. Укр. хим. ж., 1963, т. 29, № 6, с. 566.
4. Живописцев В. П. Заводск. лаборатория, 1965, т. 31, № 9, с. 1043.
5. Штокало М. И., Овчинникова Н. В., Даева В. А., Хрущ В. В. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, № 8, с. 2104.
6. Штокало М. И., Островская М. С., Рыженко В. Л., Перепеченко Е. Е. Укр. хим. ж., 1981, т. 47, № 2, с. 219.
7. Островская М. С., Штокало М. И., Пятницкий И. В., Рыженко В. Л. Заводск. лаборатория, 1980, т. 46, № 2, с. 97.
8. Бабко А. К., Штокало М. И. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворах. Киев: Наукова думка, 1969, с. 5.
9. Штокало М. И., Перепеченко Е. Е. Ж. неорг. химии, 1979, т. 24, № 11, с. 2996.
10. Vanerjee G. Z. anal. Chem., 1955, В. 148, S. 349.
11. Vanerjee G. Z. anal. Chem., 1955, В. 147, S. 105.
12. Пешкова В. М., Мельчакова Н. В., Синицина Е. Д. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1960, т. 3, № 1, с. 72.
13. Ганаго Л. И., Ковалева Л. В. Весці АН БССР. Сер. хім. н., 1980, т. 4, с. 11.
14. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Бирюк Е. А., Шустова М. Б. Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, № 12, с. 2731.
15. Бирюк Е. А., Равицкая Р. В. Ж. аналит. химии, 1973, т. 28, № 8, с. 1500.
16. Живописцев В. П., Петров Б. И. Уч. зап. Пермск. ун-та, 1974, № 324, с. 255.
17. Ганаго Л. И., Алиновская Л. И. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 2, с. 261.
18. Соловкин А. С. Ж. неорг. химии, 1957, т. 2, № 3, с. 611.
19. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Р. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 5, с. 1027.

Киевский технологический институт пищевой промышленности

Поступила в редакцию 11.X.1983

## COMPLEXATION IN THE ZIRCONIUM—DIANTIPYRYLMETHANE—ACIDIC DYE SYSTEM

M. I. SHTOKALO and E. E. KOSTENKO

*Kiev Technological Institute of Food Industry*

The complexation in the zirconium — diantipyrylmethane — 2-(4-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid system has been studied. Optimal conditions for the different-ligand complex formation have been chosen. The slope analysis was used to find the component ratio in the complex ( $Zr : \text{DAPM} : \text{SPADNSA} : 1 : 1 : 2$ ), its composition being  $[Zr(\text{DAPM})(\text{HR})_2]^{2-}$ . The molar absorptivity of the complex  $\epsilon_{580}$  equals  $2 \times 10^4$ . A procedure of photometric determination of zirconium has been worked out and used for the analysis of water at a nuclear power station.