

УДК 54.412.2:543.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛИБДЕНА(VI) С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.М. Иванов, А.М. Мамедова, С.А. Ахмедов

(кафедра аналитической химии)

Фотометрическими и цветометрическим методами изучено комплексообразование молибдена(VI) с пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК) в присутствии катионогенного и неионогенного поверхностно-активных веществ (ПАВ). Найдены оптимальные условия образования комплексов и стехиометрия компонентов. Определены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций комплексов Mo(VI) с ПК и БПК в присутствии бромида цетилпиридиния (ЦП) и ОП-7.

Популярность разнолигандных комплексных соединений связана со значительным многообразием видов продуктов взаимодействия в системе металл – лиганды различной природы. Наиболее распространенной группой разнолигандных комплексов являются соединения ион металла–хелатообразующий реагент–органическое основание, роль которого может выполнять поверхностно-активное вещество (ПАВ). Эту группу комплексных соединений используют как для определения центральных ионов металлов, так и органических оснований.

Поверхностно-активные вещества являются уникальными модификаторами физико-химических свойств органических реагентов в водных растворах [1]. Из различных типов ПАВ и классов органических реагентов в настоящее время наиболее подробно изучено модифицирующее действие катионных ПАВ (КПАВ) на трифенилметановые реагенты.

Влияние КПАВ и смеси КПАВ и неионогенного ПАВ (НПАВ) на взаимодействие молибдена (VI) с пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК) уже изучено спектрофотометрическими методами [2–9].

В данной работе обсуждены результаты исследования взаимодействия молибдена(VI) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии катионного ПАВ (КПАВ) и неионогенного ПАВ традиционными фотометрическими и сравнительно новым цветометрическим методами.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Использовали стандартный раствор молибдена (ГСО 5228–90), 0,1 мг/мл. Растворы ПК и БПК ($1 \cdot 10^{-3}$ М) (производство “Хемапол”) готовили растворением точной навески реагентов в этаноле. Растворы более низких концентраций гото-

вили последующим разбавлением. Растворы ОП-7 и ЦП ($1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением навесок в воде. Более разбавленные растворы готовили разбавлением исходного. Для создания и поддержания pH использовали смесь кислот (0,02 М по CH_3COOH и H_3BO_3) с рассчитанной ионной силой, растворы HCl и NaOH. Все результаты получены при постоянной ионной силе (NaCl). Все реагенты имели квалификацию не ниже “ч.д.а.”.

Аппаратура. Спектры пропускания и цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектроколориметре “Спектротон” (ОКБА “Химавтоматика”, Чирчик), $l = 0,5$ см. Использовали следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; L, S, T – светлоту, насыщенность и цветовой тон соответственно; W – показатель белизны и G – показатель желтизны. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре “Shimadzu-2201” ($l = 1$ см), pH контролировали на универсальном иономере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили растворы реагента, ПАВ, создавали pH и определенную ионную силу (в области pH 0,6–9,0), вводили необходимое количество раствора молибдена, перемешивали, контролировали pH и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность, пропускание и цветометрические функции).

Расчеты. Молярные коэффициенты поглощения комплексов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы “Origin 6.0” при pH его максимального выхода. Молярные коэффициенты цветометрических функций рассчитывали по аналогии с молярными коэффициентами поглощения, относя сигнал соответствующей функции к молярной концентрации металла в диапа-

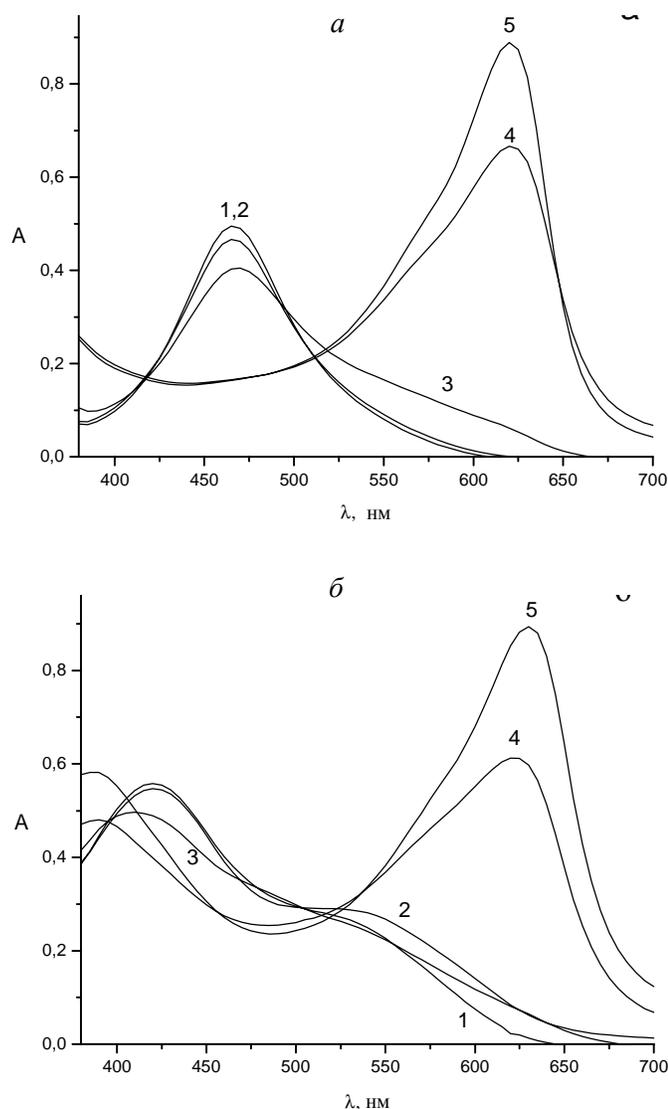


Рис. 1. Спектры ПК (а) и BPK (б) и их комплексов с молибденом(VI) (а: 1 – ПК; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–Мо; 4 – ПК–Мо–ЦП; 5 – ПК–Мо–ОП–7–ЦП; pH 1,7; б: 1 – BPK; 2 – BPK–ЦП; 3 – BPK–Мо; 4 – BPK–Мо–ЦП; 5 – BPK–Мо–ОП–7–ЦП; pH 1,1) ($c(\text{ПК}) = c(\text{ЦП}) = c(\text{ОП-7}) = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $c(\text{Мо}) = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1,6 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 1 \text{ см}$)

зоне линейности функции при переменной концентрации металла. Сигнал функции измеряли при $l = 0,5 \text{ см}$ и не пересчитывали на $l = 1 \text{ см}$, поскольку связь толщины слоя с сигналом не установлена.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения. На основании литературных данных можно заключить, что особенностью взаимодействия 3,4,5-триоксифлуоронов (ТОФ) с ионами металлов является сходство спектров поглощения реагента и комплексов вплоть до полного их совмещения. Подтверждение этому можно увидеть и на спектрах поглощения, представленных на рис. 1. Поэтому комплексообразование молибдена с ПК и BPK в отсутствие ПАВ мы не изучали.

Ранее мы изучили влияние ПАВ на фотометрические и цветометрические характеристики ПК и BPK [10]. ТОФ совместно с КПАВ для целей фотометрического определения элементов наиболее эффективно применять в кислой среде, когда ПАВ не влияют на окраску реагента, но смещают реакции комплексообразования ионов металлов с ТОФ в сторону более низких значений pH.

Молибден образует с ПК и BPK комплексы синего цвета. Нами сняты спектры поглощения комплексов Mo(VI) с ПК и BPK в присутствии КПАВ и смеси КПАВ и НПАВ (рис. 1). Молибден(VI) в растворах образует комплекс с ПК в присутствии ПАВ при pH 1,7; максимум поглощения сдвинут на 150 нм в более длинноволновую область по сравнению с чистым реагентом (470 нм). Оптическая плотность комплекса Мо–ПК–ЦП выше, чем у комплекса Мо–ПК, а введение ОП-7 делает его еще более чувствительным. Спектры поглощения BPK и его комплекса с молибденом в присутствии ПАВ показывают, что максимум поглощения системы Мо–BPK–ЦП смещается bathochромно относительно реагента на 205 нм, а максимум поглощения системы Мо–BPK–ОП-7–ЦП – на 210 нм. Дальнейшие измерения проводили при найденных максимумах поглощения комплексов.

Влияние pH. Получены зависимости оптической плотности растворов комплексов Мо–ПК–ЦП и Мо–BPK–ЦП от pH при ионной силе 0,2 (рис. 2).

На дифференциальной pH-кривой комплексообразования Мо–ПК–ЦП видно, что оптическая плотность комплекса максимальна и постоянна в области pH 1,6–3,4. Максимальный выход комплекса Mo(VI) с BPK в присутствии ЦП наблюдается при pH 1,0–1,8. Дальнейшие исследования проводили при меньших значениях установленных пределов pH, чтобы избежать возможного влияния светопоглощения ассоциатов реагентов с ЦП на светопоглощение комплексов.

Комплексы молибдена с ПК и BPK в присутствии ЦП в оптимальных условиях образуются через 10 мин после сливания растворов и устойчивы в течение часа, затем оптическая плотность постепенно падает, а через сутки на стенках посуды образуется плохо растворимый хлопьевидный осадок синего цвета. Четырехкомпонентные комплексы более устойчивы и сохраняют окраску в течение недели. Важно отметить необходимость соблюдения последовательности сливания растворов в случае четырехкомпонентных комплексов: НПАВ следует вводить до КПАВ в связи с возможным взаимодействием молибдат-ионов с ЦП.

Стехиометрия компонентов в комплексах. Методом изолярических серий [11] определено соотношение металла к реагенту в комплексах Мо–ПК–ЦП и

Таблица 1

Спектрофотометрические характеристики комплексов молибдена с ПК и БПК

Комплекс	pH	λ_{\max}^R , нм	λ_{\max}^{MeR} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon^{MeR} \cdot 10^{-4}$, (n = 12)	Подчинение закону Бера, М
ПК-Мо-ЦП	1,6-1,8	470	620	150	8,50±0,09	1,0·10 ⁻⁷ – 2,8·10 ⁻⁶
ПК-Мо-ОП-7-ЦП	1,6-1,8	470	620	150	8,51±0,13	1,0·10 ⁻⁷ – 3,6·10 ⁻⁶
БПК-Мо-ЦП	1,1-1,2	420	625	205	3,78±0,08	8,0·10 ⁻⁷ – 5,6·10 ⁻⁶
БПК-Мо-ОП-7-ЦП	1,1-1,2	420	630	210	3,12±0,13	1,6·10 ⁻⁶ – 1,6·10 ⁻⁵

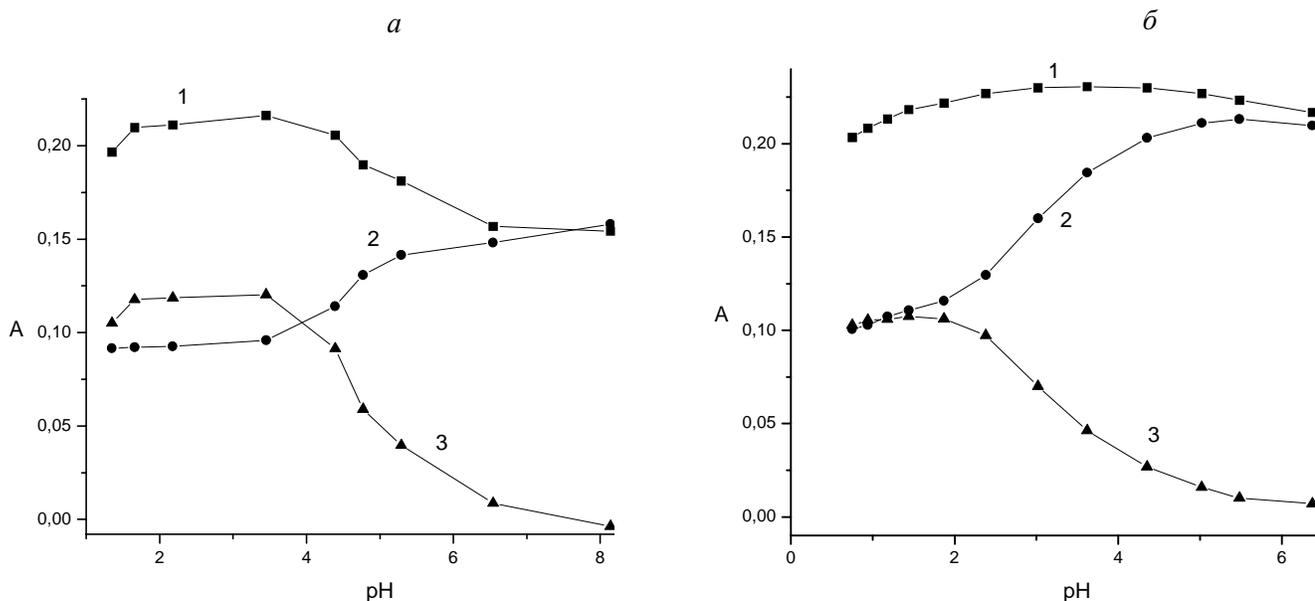


Рис. 2. pH-кривые для комплексов молибдена(VI) с ПК (а) и БПК (б) в присутствии ЦП (а: 1 – ПК-Мо-ЦП; 2 – ПК-ЦП; 3 – ПК-Мо-ЦП относительно ПК-ЦП; б: 1 – БПК-Мо-ЦП; 2 – БПК-ЦП; 3 – БПК-Мо-ЦП относительно БПК-ЦП) (с (Мо) = 8,0×10⁻⁶ М; с (ПК) = с (ЦП) = 1,6×10⁻⁵ М; 3,2 об.% этанола; l = 0,2; l = 0,5 см)

Мо-БПК-ЦП при pH 1,7 и 1,1 соответственно. Для комплексов обоих реагентов в присутствии ЦП получены соотношения Мо:R = 1:2. Это соотношение совпадает с литературными данными [2–4]. Присутствие ПАВ не влияет на соотношение Мо:R, что видно из сравнения спектров поглощения реагентов в отсутствие и в присутствии ЦП. Так как ПАВ четвертичноаммониевого ряда образуют положительно заряженные мицеллы, взаимодействующие с различными красителями [1], это показывает, что в реакции Мо(VI) с ПК или БПК влияние ЦП основано на его взаимодействии с анионом H₃R⁻, присутствующим в растворе при используемом pH. Взаимодействие же Мо(VI) с реагентами идет по о-оксихинонной группировке атомов. Таким образом, ЦП не конкурирует с реагентами из-за взаимодействия с молибденом.

Далее мы использовали стехиометричную к реагенту концентрацию ЦП, т. е. Мо:R:ЦП=1:2:2.

При оптимальных условиях комплексообразования (содержание этанола 3,2 об.%) определены молярные коэффициенты поглощения (МКП) комплексов молибдена с каждым реагентом в присутствии ЦП или смеси ЦП с ОП-7. Все данные приведены в табл. 1, и они показывают, что чувствительность комплекса Мо-ПК-ЦП выше более чем в 2 раза по сравнению с комплексом Мо-БПК-ЦП. Закон Бера для каждого комплекса наблюдается в разных интервалах концентрации молибдена.

Цветометрические характеристики. В табл. 2 приведены молярные коэффициенты (МК) цветометрических функций для комплексов молибдена с ПК и БПК в присутствии КПАВ или его смеси с НПАВ.

Таблица 2

Молярные коэффициенты цветиметрических функций ($\text{МК} \cdot 10^{-5}$) комплексов молибдена(VI) с ПК и БПК ($l = 0,5 \text{ см}$, $n = 12$)

Комплекс	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W
ПК-Мо-ЦП	1,6-1,8	-34,59±1,11	-28,66±0,76	22,37±0,52	-12,22±0,36	-15,12±0,95	-36,79±0,97	-18,84±0,96	250,94±5,59	-9,04±0,
ПК-Мо-ОП-7-ЦП	1,6-1,8	-33,20±0,71	-27,81±0,46	25,69±0,34	-12,17±0,17	-14,29±0,30	-38,24±0,46	21,52±0,15	302,41±8,11	-11,57±
БПК-Мо-ЦП	1,1-1,2	-17,74±0,62	-16,20±0,51	-	-7,16±0,16	-14,51±0,37	-	-4,22±0,33	91,73±2,78	-
БПК-Мо-ОП-7-ЦП	1,1-1,2	-8,55±0,55	-8,52±0,38	5,16±0,84	-4,73±0,22	-6,34±0,13	-10,75±0,43	-12,38±0,89	-	-2,06±0,

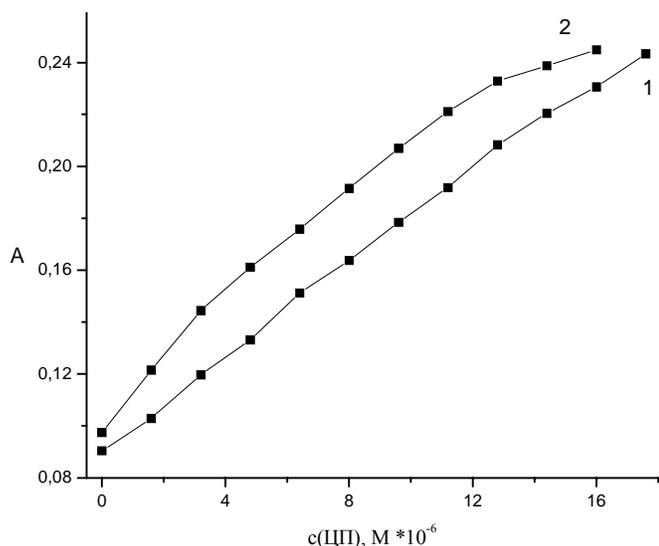


Рис. 3. Влияние ЦП на взаимодействие молибдена(VI) с ПК(1, pH 1,7) и БПК(2, pH 1,1) $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$; $c(\text{Mo}) = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$; 3,2 об.% этанола; $l = 0,2$; $l = 0,5 \text{ см}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-03-33171).

Полученные коэффициенты даны для концентраций молибдена, указанных в табл. 1. Видно, что модуль МК цветометрических функций на два, а иногда и на три порядка выше МКП. У комплексов Мо с БПК последовательность увеличения модулей функций разная, а у комплексов с ПК – одинаковая.

Влияние концентрации КПАВ на комплексообразование. Изучена зависимость комплексообразования молибдена с ПК и БПК от концентрации КПАВ при концентрации ЦП ниже молярной концентрации реагентов.

На рис. 3 показано, что для комплекса Мо–ПК–ЦП линейность наблюдается от минимальной концентрации ЦП до молярной концентрации реагента, а для Мо–БПК–ЦП зависимость линейна от $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ до $1,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ЦП. Это представляет интерес для прикладных целей – можно использовать комплексы Мо с ПК и БПК для определения ЦП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белолитцева Г.М. // ЖАХ. 1980. **35**. №6. С. 1128.
3. Морген Э.А., Россинская Э.С., Власов Н.А. // ЖАХ. 1975. **30**. №7. С. 1384.
4. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. // ЖАХ. 1988. **43**. №2. С. 303.
5. Андреева И.Ю., Лебедева Л.И., Кавелина Г.Л. // ЖАХ. 1982. **37**. №12. С. 2202.
6. Ганаго Л.И., Алиновская Л.А., Иванова И.Ф., Ковалева Л.В. // ЖАХ. 1984. **39**. №2. С. 251.
7. Антонович В.П., Новоселова М.М., Назаренко В.А. // ЖАХ. 1984. **39**. №7. С. 1157.
8. Yrganovski C. // Microchem. J. 1980. **25**. №2. С. 147.
9. Mori Itsuo, Fujita Yoshikazu, Kamata Yoshiyuki, Maeyama Masako, Enoki Takchisa // Bunseki Kagaku. 1980. **29**. №9. С. 638. РЖХим. 1981. №4. 4Г138.
10. Иванов В.М., Мамедова А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 291.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., 1986.

Поступила в редакцию 28.01.03

INTERACTION OF MOLYBDENUM(VI) WITH PYROGALLOL RED AND BROMOPYROGALLOL RED IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

V. M. Ivanov, A. M. Mamedova, S. A. Akhmedov

(Division of Analytical Chemistry)

Complexation of molybdenum(VI) with pyrogallol red (PR) and bromopyrogallol red (BPR) in the presence cationic and nonionic surfactants were studied by spectrophotometric and colorimetric methods. Optimal conditions for the complexation and stoichiometry were obtained. Molar absorption coefficients and molar chromaticity functions coefficients of the complexes Mo(VI) with PR and BPR were determined in the presence of cetylpyridinium bromide and OP-7.