

УДК 543.543:546.766.541:124.7.127.127.4:544.4

А. Н. Чеботарев, И. С. Ефимова, М. В. Шевченко, С. В. КачанОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65026**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХРОМА (VI) С 4-СУЛЬФО-
2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1**

Работа посвящена активированию реакции комплексообразования хрома (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 различными физико-химическими способами (температура, ультразвуковое и микроволновое излучение, растворители различной природы). Наибольший инициирующий эффект на скорость реакции комплексообразования достигнут при воздействии микроволнового излучения. Установлены основные термо-кинетические характеристики реакции: порядок, скорость и время полупревращения.

Ключевые слова: хром (VI), кармоазин, комплексообразование, физико-химическое активирование.

В связи с широким развитием методов химического анализа объектов окружающей среды и промышленных производств с использованием реакций комплексообразования важным и необходимым фактором является выбор из них наиболее быстрых, чувствительных и селективных. Однако не редки случаи, когда селективная и достаточно чувствительная реакция определения того или иного иона металла не получает широкого применения из-за небольшой скорости образования конечного продукта реакции — аналитической формы. Одна из таких реакций — комплексообразование хрома (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоaziном — КАН), которая в зависимости от концентрации реагирующих компонентов при комнатной температуре протекает в течение ~5–7 часов или 10–15 минут при нагревании реакционной смеси до 60–70°C на водяной бане [1]. К числу преимуществ данной химической реакции следует отнести: устойчивость водных растворов реагента и образующегося комплексного соединения (КС) в течение длительного времени, достаточная селективность и контрастность реакции ($\Delta\lambda = 90$ нм) [2]. Небольшая скорость данной химической реакции обусловлена сложными внутримолекулярными процессами в молекуле КАН при взаимодействии с Cr (VI) и образования промежуточного комплекса: восстановление Cr (VI) до Cr(III), окисление КАН до кармоазона (КОН), последующее их связывание в прочный комплекс в соотношении 1:3. В силу большого сродства хрома к кислороду и, как следствие, быстрого образования устойчивого и кинетически инертного аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

[3] в водном растворе скорость процесса образования конечного продукта реакции Cr(III) с КОН значительно замедляется.

Из классических (традиционных) химических способов воздействия на кинетику химических реакций и процессов, сопровождающих их, широкое применение получило явление катализа с использованием катализаторов различной природы: металлов, ферментов, органических растворителей, кислот и оснований [4]. Однако, при исследовании процессов в растворах не мало важным является взаимодействие реакционноспособных ионов и молекул с молекулами среды, которые одновременно могут быть и химическими агентами, что приводит к изменению скорости реакции (процесса) или стехиометрии и стереохимии выходного продукта реакции. Влияние неводных растворителей на кинетику реакции заключается в образовании активированных комплексов между реагирующими компонентами и молекулами среды, а также возможность образования достаточно сильных водородных связей, наличие которых зачастую приводит к изменению химической активности реагирующих компонентов [5].

Основными физическими путями влияния на кинетику химических реакций и сопровождающих процессов за последние десятилетия стало использование различных видов излучения: акустических, электрических и магнитных полей, а также повышенных температур в качестве инициаторов реакции и процессов [6, 7]. Особенности воздействия полей различной природы являются изменения как в структуре растворителя, так и в степени сольватации ионов, а для органических молекул и физико-химических параметров их структуры. Широкое применение в химическом анализе при проведении концентрирования макроколичеств веществ [8], пробоподготовке [9], синтезе [7], выполнении различных реакций [6, 10] получили микроволновое (МВ) и ультразвуковое (УЗ) излучение.

В настоящей работе изучены возможности активирования реакции комплексообразования хрома (VI) с кармоозином различными физико-химическими способами, а именно: с использованием растворителей различной природы, действием повышенных температур, а также ультразвуковым и микроволновым излучением.

Реактивы и аппаратура

Водные растворы $K_2Cr_2O_7$ и КАН готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Светопоглощение полученного КС измеряли на спектрофотометре СФ-56 ($\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм, $l = 1$ см), относительно соответствующей концентрации КАН. При изучении влияния природы среды на скорость комплексообразования использовали следующие растворители: бензонитрил, ацетонитрил, этанол, пропанол, изопропанол, пентан, ацетон, хлороформ. Ультразвуковую обработку реакционных растворов осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2 с частотой излучения 15–45 кГц и возмож-

ным регулированием его интенсивности 0,5–25 Вт/см². Микроволновую обработку растворов проводили в микроволновой печи "Сатурн" с частотой излучения 2450 МГц и исходной мощностью 600 Вт.

Методики эксперимента

Растворы Cr(VI) и КАН заданной концентрации смешивали в соотношении 1 : 3 при постоянной кислотности среды (рН 2) и доведении объема раствора до 50 мл. Влияние природы среды на скорость комплексообразования Cr(VI) с КАН изучали, заменяя воду на органический растворитель (от 10 об. % до 90 об. %). Исследование влияния температуры осуществляли с использованием термостатированной ячейки (20, 30, 40, 50°C), установленной в СФ-56, фиксируя при этом изменения интенсивности светопоглощения с интервалом в 2 минуты до момента достижения его максимального значения, соответствующее 100%-му выходу комплекса при заданной концентрации реагирующих компонентов. При изучении влияния УЗ излучения на скорость реакции, емкость с раствором реагирующих компонентов, приготовленным как указано выше, помещали в камеру УЗДН-2 и обрабатывали при предварительно установленной оптимальной интенсивности (20 Вт/см²). При этом фиксировали оптическую плотность раствора, с интервалом в 2 минуты до момента получения 100%-го выхода комплекса. Изучая влияние МВ излучения, емкость с раствором помещали в камеру МВ печи и обрабатывали при оптимальных условиях, фиксируя оптическую плотность раствора комплекса с интервалом в 5 секунд до достижения момента 100%-го выхода комплекса.

Результаты и их обсуждение

Изучена скорость реакции комплексообразования Cr(VI) с КАН в среде растворителей различной природы. Попытка изменения природы сольватных оболочек у реагирующих компонентов не оказало положительного влияния на увеличение скорости реакции комплексообразования. Учитывая, что лимитирующей стадией изучаемого процесса является — комплексообразование Cr(III) с КОН, а не окисление КАН и восстановление Cr(VI), можно считать, что негативный эффект при смене растворителя — воды на органический, по-видимому, обусловлен малой силой поля нововведенного растворителя, который не способен в достаточной мере изменить пространственную конформацию молекулы КОН в более реакционноспособную форму (структуру). К тому же даже небольшие количества воды в системе приводят к быстрой координации вокруг новообразованных ионов Cr(III), по сравнению с молекулами органического растворителя.

Результаты исследования влияния температуры на скорость реакции комплексообразования Cr(VI) с КАН в водном растворе представлены на (рис. 1).

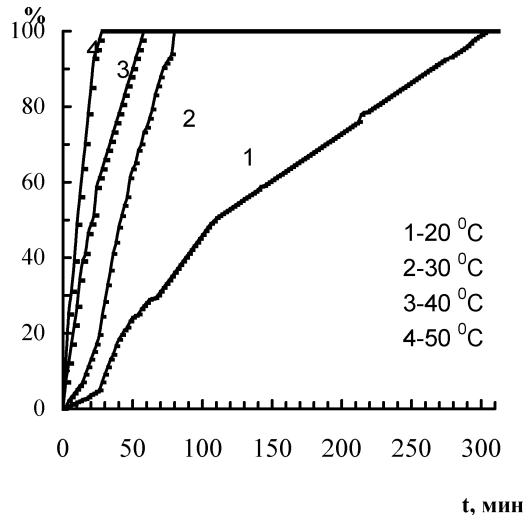


Рис. 1. Влияние температуры на скорость реакции комплексобразования Cr(VI) с КАН. $C_{\text{комп}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм, $l = 1$ см

Данные рис. 1 свидетельствуют о росте скорости реакции комплексобразования с увеличением температуры, вследствие увеличения подвижности ионов в растворе и числа их соударений, что приводит к более быстрому образованию комплекса Cr (III) с кармоазоном и уже при 50°C реакция завершается в течение ~30 минут. Основные термо-кинетические характеристики реакции комплексобразования хрома(VI) с кармоaziном представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термо-кинетические характеристики реакции комплексобразования хрома (VI) с кармоaziном. $C_{\text{комп}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Характеристики	20°C	30°C	40°C	50°C
Порядок реакции (n)	2,01	1,96	2,00	1,95
Скорость реакции (V) · 10 ⁻⁸ , моль/л·с	0,03	0,14	0,20	0,30
Время полупревращения (τ _{1/2}) _{эксп} , сек	~9000	~2400	~1800	~900
Время полупревращения (τ _{1/2}) _{расч} , сек	~8875	~2330	~1880	~865

Второй порядок реакции, подтверждает ее сложность и постадийность, что и описывается уравнением $1/C=1/C_0+kt$ (1), где C — начальная концентрация реагирующих компонентов; C_0 — концентрация реагирующих компонентов в момент времени t ; k — константа скорости реакции. Близость значений экспериментального и расчетного времени полупревращения, свидетельствует о достоверности полученных результатов и правильном выборе уравнения (1) для описания данной реакции комплексобразования второго порядка.

На рис. 2. представлено зависимость влияния УЗ излучения на скорость реакции комплексообразования Cr(VI) с КАН в водном растворе в сравнении с температурой 20°C:

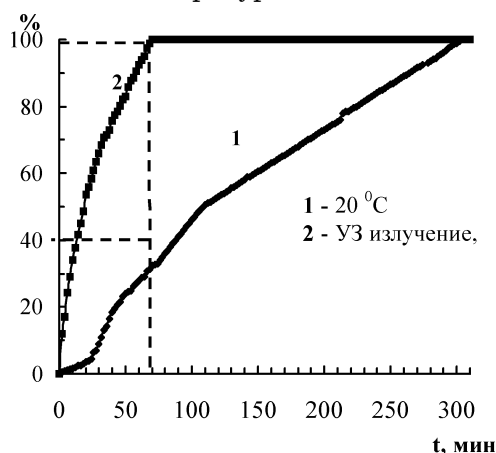


Рис. 2. Влияние УЗ излучения на скорость реакции комплексообразования Cr(VI) с КАН. $C_{\text{компл}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм, $l = 1$ см

Из рис. 2 следует, что по сравнению с температурой 20°C скорость изучаемой реакции при действии УЗ излучения увеличивается более чем в четыре раза. Однако, при этом для достижения 100% выхода комплекса необходимо не менее 70 минут, что неприемлемо в практике химического анализа, существующих альтернативных способах ускорения реакции.

С целью выбора оптимальных условий микроволновой обработки раствора комплекса нами была исследована зависимость степени образования комплекса Cr(VI) с КАН от положения объема реакционной смеси (обозначенные цифрами) на платформе бытовой микроволновой печи (рис. 3).

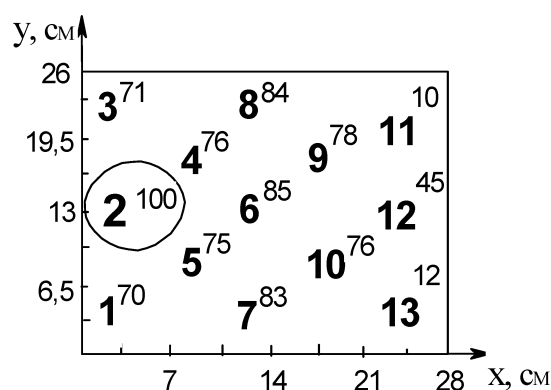


Рис. 3. Платформа МВ печи (вид сверху): цифрами от 1 до 13 обозначены месторасположения объема реакционной смеси, а цифрами рядом — степень образования комплекса (%)

Микроволновое излучение, которое попадает в резонатор (камеру печи), разделяется по диаграммам направления, путем отбивания от металлических поверхностей резонатора. Объем реакционной смеси может находиться как в положении усиления волн, которые пересекают объем резонатора, так и в положении их частичного ослабления, в результате чего объектом поглощается различное количество энергии МВ излучения.

Результаты исследования влияния МВ излучения на скорость данной химической реакции при оптимальных условиях (положение № 2) представлены на рис. 4.

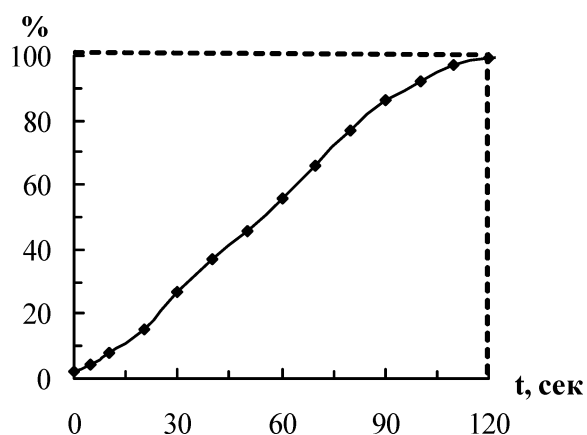


Рис. 4. Влияние МВ излучения на скорость реакции комплексообразования Cr(VI) с КАН. $C_{\text{комп}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм, $l = 1$ см

Данные рис. 4 дают основание утверждать, что действие МВ излучения на течение исследуемой реакции является одним из наиболее эффективных, по сравнению с рассмотренными выше способами интенсификации и позволяет всего за 2 минуты (120 секунд) достичь 100%-го выхода комплекса. Причиной наблюдаемого эффекта, согласно данным [6, 7], может быть результат действия одновременно нескольких основных факторов при МВ облучении химической системы: а) нагрев по всему объему образца, обусловленный внутренним трением, которое возникает вследствие увеличения вращательной энергии молекул при взаимодействии с полем; б) поляризация и ионизация молекул, а также резонансное поглощение энергии молекулами, приводящие к нарушению структуры жидкости и ослаблению сольватации, а также возникновению механических напряжений (деформаций).

С целью оценки эффективности действия МВ излучения на активацию реакции комплексообразования Cr(VI) с КАН нами проведен сравнительный анализ времени достижения точки кипения раствора реагирующих компонентов в МВ печи и на электроплите (ЭП) (рис. 5). Установлено, что в МВ печи фазовый переход кипения (100°C) достигается за 40 сек., в то время как на ЭП — за 180 сек. Причем, для получения максимального выхода конечного

продукта реакционный объем необходимо выдержать в МВ печи еще 80 сек, что в целом составляет 120 сек (рис. 4). В тоже время при нагревании на ЭП, после достижения температуры кипения раствора для получения 100%-го выхода комплекса необходимо поддерживать процесс кипения еще в течении 240 сек, что в целом составляет — 420 сек.

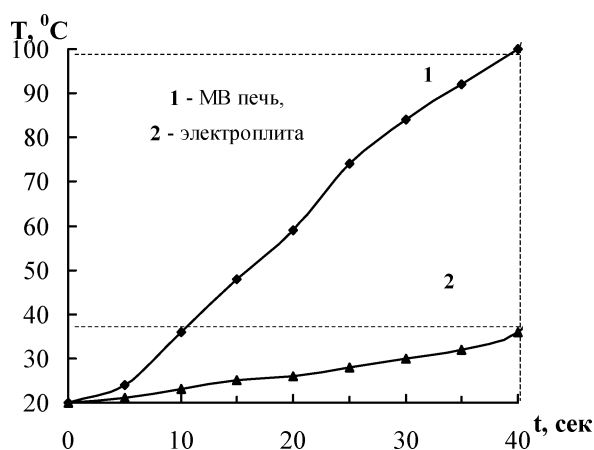


Рис. 5. Зависимость температуры раствора реагирующих компонентов от времени нагревания в микроволновой печи (кривая 1) и на электроплите (кривая 2)
 $C_{\text{компл}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Учитывая полученные сравнительные термо-кинетические характеристики, представляется возможным оценить эффективность вклада магнитно-электрического поля, отдельно от температурного фактора, который составляет более 2/3 обработки образца в микроволновой печи, а 1/3 приходится на температурный фактор.

Таким образом, в данной работе изучены способы инициирования реакции комплексообразования хрома (VI) с кармозином различными физико-химическими способами. Наиболее активирующий эффект скорости реакции комплексообразования в исследуемой химической системе достигнут при действии микроволнового излучения, сопровождающегося объемным нагреванием реакционной смеси. Установлены основные термо-кинетические характеристики реакции: порядок, скорость и время полупревращения.

Литература

1. Кравцова Н. М. Колориметрическое определение хрома кармозиновым методом. // Труды комиссии по аналитической химии. — 1958. — Т. 8 (XI). — С. 161–167.
2. Кравцова Н. М., Петрашень В. И. Колориметрическое определение хрома визуальным методом с применением кармозина. // Труды Новочеркасского политехнического института им. С. Орджоникидзе. — 1956. — Т. 41 (55). — С. 27–30.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 324 с.

4. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. — Л.: Химия. — 1990. — 240 с.
5. Эммануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально цепных реакциях окисления органических соединений: — Наука. — 1973. — 197 с.
6. Ковальчук Т. М., Чеботарьев О. М., Захария О. М. Вплив МХ-випромінювання на швидкість утворення комплексу хрому (III) з етилендіамінтетраацетатом. — Вісник ОНУ імені І. І. Мечникова. — 1998. — Вип. 2. — С. 31–34.
7. Шавшукова С. Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения: Автореф. дис... канд. хим. наук. — Уфа. — 2003.
8. СВЧ-излучение как фактор интенсификации концентрирования. Сорбция платины (IV) и родия (III) на сорбенте полиоргс XI-H / Н. М. Кузьмин, А. В. Дементьев, И. В. Курбакова, Г. В. Мясоедова // Журн. Аналит. Химии. — 1990. — Т. 45, № 1. — С. 47–50.
9. Пробоподготовка в микроволновых печах: теория и практика / Под. ред. Г. М. Кингстона, Л. Б. Джесси. — М., 1991. — 336 с.
10. Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А. Использование ультразвука при пробоподготовке проб для определения форм ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара // Журн. Аналит. химии. — 2001. — Т. 56, № 7. — С. 721–727.

О. М. Чеботарьев, И. С. Ефимова, М. В. Шевченко, С. В. Качан

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65026

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ АКТИВУВАННЯ РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ХРОМУ (VI)

З 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛІН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1

Резюме

Робота присвячена активуванню реакції комплексоутворення хрому (VI) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 різними фізико-хімічними способами (температура, ультразвук і мікрохвильове випромінювання, розчинники різної природи). Найбільший ініціюючий ефект на швидкість реакції комплексоутворення в даній системі досягнутий під впливом мікрохвильового випромінювання. Встановлені основні термо-кінетичні характеристики реакції: порядок, швидкість і час напівутворення.

Ключові слова: хром (VI), кармоазін, комплексоутворення, фізико-хімічне активування.