

А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ХРОМ (VI)—4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1

Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, определены химико-аналитические характеристики, заряд и состав образующегося комплекса. Сделано предположение о существовании одной из двух возможных структур образующегося комплексного соединения, а также предложено уравнение реакции с учетом электронно-ионного баланса, описывающее процессы в данной химической системе.

Большинство процессов комплексообразования обусловлено непосредственным взаимодействием иона металла (М) и органического реагента (ОР) с последующим образованием комплексного соединения (КС) по кислотно-основному механизму, согласно теории Льюиса [1]. Однако значительный интерес представляют реакции комплексообразования, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала системы и форм реагирующих компонентов. Количество ионов металлов, которые способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, ограничено и они занимают особое место в аналитической химии, например: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ и др.

Из перечисленных выше редокс-пар особое место занимает $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ как один из наиболее распространенных минеральных канцерогенов, встречающихся в различных категориях вод. Известны методы [2—5] определения хрома (VI), основанные на окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) с участием ОР, однако нередко отсутствует или недостаточно информации о характере взаимодействия реагирующих компонентов, составе продуктов реакции и уравнений, опи-

сывающих данный процесс. Один из ярких примеров таких реакций — достаточно чувствительная и селективная реакция хрома (VI) с бесцветным ОР — 1,5-дифенилкарбазидом, в ходе которой хром (VI) восстанавливается до хрома (III), а 1,5-дифенилкарбазид окисляется до 1,5-дифенилкарбазона с последующим образованием в качестве конечного продукта хорошо растворимого в воде окрашенного комплекса [3].

В работах 50-летней давности [6, 7] была предпринята попытка использования в качестве окислительно-восстановительного реагента по отношению к хрому (VI) представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин — КАН), отличающегося низкой токсичностью и высокой устойчивостью окраски как в твердом состоянии, так и в водном растворе. Однако окислительно-восстановительная реакция КАН с хромом (VI) не получила практического применения в аналитической химии из-за ее недостаточной чувствительности, а также в силу неопределенности физико-химических свойств продуктов реакции и сложности протекающего процесса взаимного окисления-восстановления реагирующих компонентов.

© А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова, 2008

В настоящей работе поставлена цель изучения особенностей реакции комплексообразования хрома (VI) с кармоозином в водных растворах с учетом специфики данной реакции и ее основных компонентов.

Исходные растворы Cr (VI) готовили растворением точных навесок $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.) в бидистиллированной воде с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Кармоазин — кристаллический порошок темно-красного цвета, с молекулярной массой 458 г/моль (Н-форма) и 502 г/моль (Na-форма). Предварительными опытами установлено, что КАН устойчив на воздухе и мало гигроскопичен. Однако при длительном хранении (≈ 6 мес) на воздухе при относительной влажности ≈ 80 —90 % адсорбирует до трех молекул воды по массе. Максимально возможная растворимость в воде при комнатной температуре обеих форм находится в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, с увеличением температуры до 60—70 °С растворимость повышается на порядок. Исходный КАН термически устойчив ($T_{пл}$ 125—130 °С), а окислительно-восстановительная деструкция начинается приблизительно при 270 °С. Растворы КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением точной навески сухого реагента (х.ч.) в бидистиллированной воде. В качестве конкурирующих лигандов, или так называемых „перехватчиков” образовавшегося в результате окислительно-восстановительной реакции иона Cr (III), служили следующие органические лиганды: лимонная, винная, сульфосалициловая, лимонотроповая кислоты [2].

При экстракционно-фотометрическом определении заряда полученного комплекса в качестве экстрагента использовали пентанол (х.ч.), а противоионами выступали азотсодержащие органические основания (α -нафтиламин, *n*-метиламиноакридин, аурамин, пиперазин), которые в кислой среде находятся в виде соответствующих аммониевых катионов. Растворимость последних в воде связана с вкладом гидрофобной составляющей их углеводородных фрагментов.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы $K_2Cr_2O_7$ и КАН с концентрацией в растворе в интервале $7 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях Cr (VI) : КАН, при постоянной кислотности среды (рН 2) и нагревании реакционной смеси до 60—70 °С в течение 10—15 мин на водяной бане. Светопоглощение полученного КС снимали при $\lambda_{\max} = 620$ нм относительно раствора КАН соответствующей концентрации.

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-56 при толщине поглощающего слоя ($l = 1$ см); рН растворов контролировали иономером ЭВ-74, настроенном по стандартным буферным растворам; окислительно-восстановительный потенциал химической системы измеряли с помощью платинового электрода в качестве индикаторного.

Азокраситель КАН, графическая формула которого приведена на рис. 1, использовался в виде динатриевой соли, которая в водном растворе диссоциирует, а основная светопоглощающая частица может быть представлена в виде HR^{2-} с собственным максимумом поглощения 530 нм. При взаимодействии с Cr (VI) образует комплекс с максимумом поглощения при 620 нм, что соответствует фиолетовому окрашиванию раствора (рис. 1). Наблюдаемый батохромный сдвиг максимума поглощения на 90 нм свидетельствует о том, что в результате ОВР кармоазин, претерпевая внутримолекулярные перегруппировки, окисляется до азоксисоединения (кармоазона—КОН) с усилением сопряженности связей электронодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с π -электронами нафтолового кольца. При этом, на наш взгляд, комплексообразование Cr (III) через указанные атомы приводит к формированию прочного шестичленного координационного узла с частично ненасыщенными связями.

Основные химико-аналитические свойства комплекса Cr (VI) с кармоозином получены из спектрофотометрических исследований с использованием известных классических методов [8]: Остромысленского—Жоба, насыщения (по М и ОР), Бен-та—Френча, Асмуса, Адамовича (табл. 1).

Как видно из табл. 1, независимо от использу-

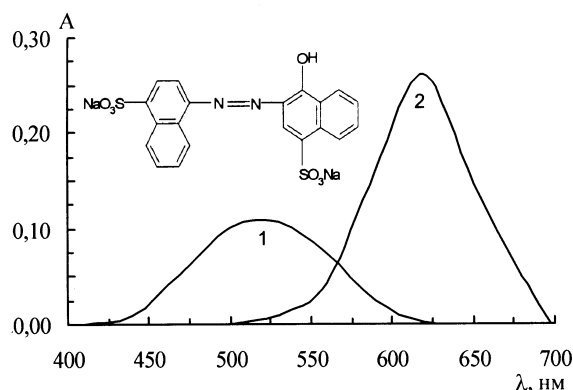


Рис. 1. Электронные спектры поглощения раствора кармоазина (1) и образующегося комплекса (2). $C_{Cr(VI)} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{Cr(VI)}/C_{КАН} = 1:3$.

Т а б л и ц а 1

Химико-аналитические характеристики комплекса хром (III)—кармоазон (1:3) (диапазон концентраций $C_{Cr(VI)} = C_{KAN} = 7 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $n=3$; $P=0.95$)

Метод	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$K_{уст} \cdot 10^{-14}$	$pK_{уст}$
Остромысленского–Жоба	1.10 ± 0.01	10.00 ± 0.30	13.0 ± 0.10
Насыщения (по М и ОР)	1.11 ± 0.01	9.00 ± 0.30	13.1 ± 0.10
Бента–Френча	1.10 ± 0.01	9.50 ± 0.30	13.0 ± 0.10
Асмуса	1.11 ± 0.01	8.00 ± 0.30	13.1 ± 0.10
Адамовича	1.10 ± 0.01	2.00 ± 0.30	13.6 ± 0.10

емого метода, полученные химико-аналитические характеристики сопоставимы (близки) и указывают на постоянство состава образующегося комплексного соединения в широком диапазоне концентраций. Оптимальное соотношение Cr (VI) : KAN составляет 1:3, молярный коэффициент светопоглощения $1.10 \cdot 10^4$ указывает на достаточную чувствительность реакции (предел обнаружения хрома (VI) в растворе — 0.43 мкг/см^3). Константа устойчивости комплекса порядка 10^{14} свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе, что, несомненно, связано с эффектом хелатирования в процессе комплексообразования. Дополнительным аргументом этого факта являются постоянство интенсивности светопоглощения при неизменной $\lambda_{\text{макс}} = 620 \text{ нм}$ в течение длительного времени (более 3 мес) и повышенных температурах, а также с учетом эффекта разбавления.

На рис. 2 представлена интегральная кривая окислительно-восстановительного титрования водных растворов хрома (VI) раствором кармоазина приблизительно при 70°C . В процессе титрования наблюдается заметное снижение потенциала системы от 0.84 до 0.50 В, с выраженным скачком потенциала 0.26 В. При этом форма и крутизна потенциометрической кривой свидетельствует об участии в окислительно-восстановительном процессе относительно сильного окислителя ($E(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ В}$) [2], а KAN соответственно относится к числу более слабых восстановителей, что и обуславливает крутизну отрезка, угол наклона которого, по-видимому, связан с особенностями протекающих процессов, отвечающих за кинетику. Точка эквивалентности соответствует 0.63 В и приходится приблизительно на 12 мл раствора KAN заданной концентрации, что также отве-

чает ранее установленному соотношению Cr (VI) : KAN = 1:3.

Для подтверждения наличия ионов Cr (III) в окислительно-восстановительной системе изучено влияние на реакцию комплексообразования ряда органических лигандов, выступающих в качестве “перехватчиков” с образованием бесцветных растворимых комплексов и, как следствие, уменьшением интенсивности окраски раствора реакционной смеси [2, 9]. При этом количество вводимых “перехватчиков” необходимо постепенно увеличивать до достижения момента полного связывания ионов Cr (III) и исключения его участия в реакции комплексообразования с КОН (рис. 3). Из рис. 3 видно, что снижение интенсивности поглощения фиолетового комплекса Cr (III) с КОН связано с ростом концентрации маскирующих лигандов. Момент наступления полного связывания

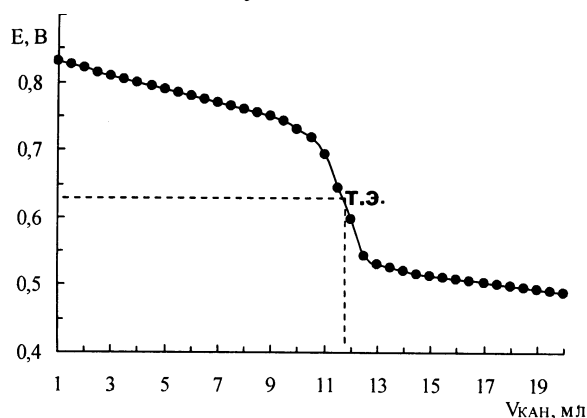


Рис. 2. Потенциометрическое титрование раствора хрома (VI) раствором кармоазина. $V_{Cr(VI)} = 4 \text{ мл}$; $C_{Cr(VI)} = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $t \approx 70^\circ\text{C}$.

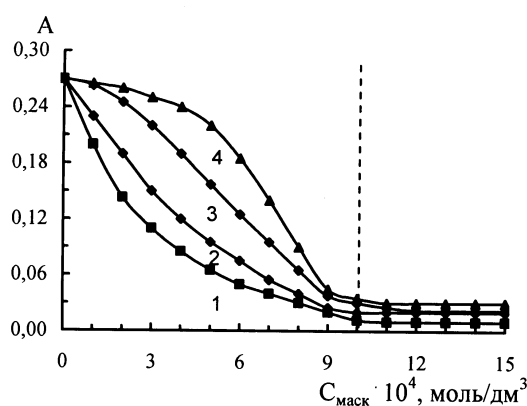


Рис. 3. Связь интенсивности поглощения комплекса $[\text{Cr}^{III}(\text{KOH})_3]^{n-}$ с концентрацией конкурирующих лигандов: 1 — хромотроповая, 2 — сульфосалициловая, 3 — лимонная, 4 — винная кислота. $C_{Cr(VI)} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

ионов Cr (III) всеми “перехватчиками” происходит в близком диапазоне концентраций $9 \cdot 10^{-4}$ — $10 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Поскольку исходная концентрация Cr (VI) = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, можно утверждать, что в данном случае с конкурирующими лигандами Cr (III) также образует продукт состава 1:3.

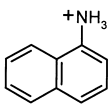
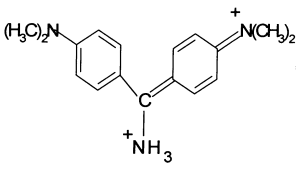
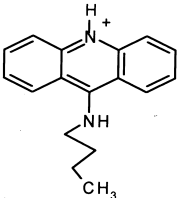
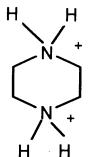
Принимая во внимание установленный состав Cr (III) : KOH = 1:3, а также наличие в молекуле лиганда не менее двух центров локализации химических связей (атомы кислорода и азота), можно предположить, что вокруг одного атома Cr (III) координируются три молекулы KOH бидентатного характера, с внешнеобращенными ионизированными сульфогруппами лиганда, что в целом и обуславливает отрицательный заряд комплексного соединения.

Подтверждением сказанному может служить способность КС сорбироваться на поверхности сильноосновного анионнообменника АВ-17-8, что проявляется в полном обесцвечивании водного раствора комплекса, прошедшего через слой ионита. При аналогичном пропускании фиолетового раствора комплекса через слой сильнокислотного катионнообменника КУ-2-8 обесцвечивание раствора не наблюдается.

При определении величины заряда (n) комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ использовался принцип экстракционного извлечения его из водного раствора в виде нейтральной, малодиссоциированной ионной пары. Для получения таких соединений использовали органические катионы-противоионы (КПИ), в состав которых для понижения растворимости входят гидрофобные фрагменты (C_6H_5- , CH_3- , $-CH_2-$), что приводит к гидрофобизации внешней сферы молекулы комплекса и увеличению ее сродства к неполярным растворителям. С

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики катионов-противоионов и рассчитанный заряд комплекса

Катионы-противоионы	M , г/моль	$\Gamma_{\text{фоб/фил}}$	Заряд (n^-)	R^2	Катионы-противоионы	M , г/моль	$\Gamma_{\text{фоб/фил}}$	Заряд (n^-)	R^2
	143.17	7.94	6.0	0.9837		256.30	4.82	5.9	0.9565
	249.32	7.58	6.0	0.9534			86.05	1.87	6.4

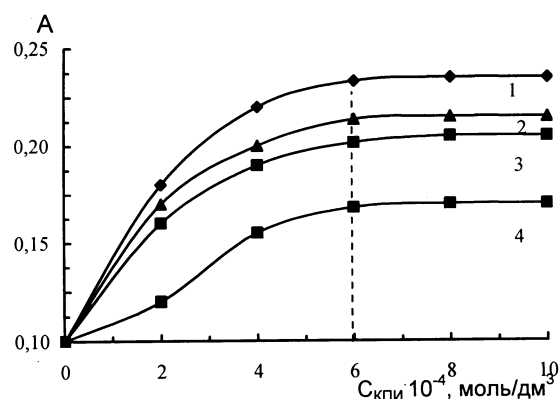


Рис. 4. Зависимость интенсивности поглощения экстрагируемого комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ от концентрации противоионов: 1 — α -нафтиламин; 2 — n -метиламиноакридин; 3 — аурамин; 4 — пиперазин. $C_{\text{КС}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

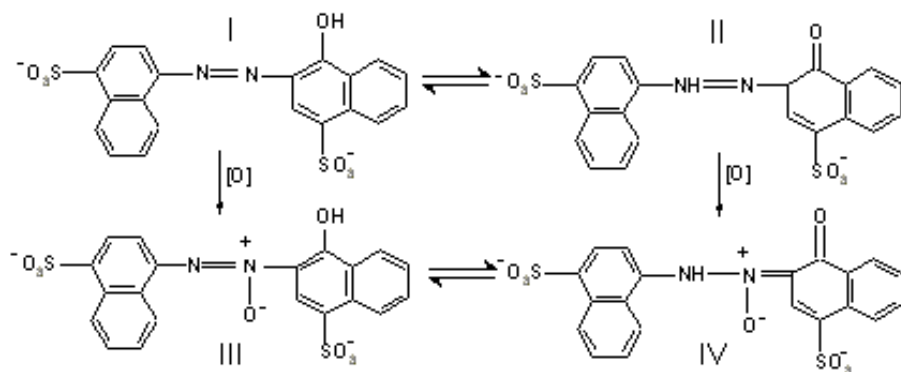
определенными допущениями мерой гидрофобно-гидрофильных свойств биполярной молекулы может служить отношение $\Gamma_{\text{фоб/фил}} = M_{\text{фоб}} / M_{\text{фил}}$ которое отображает относительный вклад гидрофобной составляющей углеводородных фрагментов молекулы продукта экстракции в целом, где $M_{\text{фоб}}$ — молекулярная масса гидрофобных групп молекулы катиона-противоиона, г/моль; $M_{\text{фил}}$ — молекулярная масса гидрофильных групп молекулы катиона-противоиона, г/моль.

Типичные кривые экстракционного выделения комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ в виде соответствующих ионных пар с использованием катионов-противоионов представлены на рис. 4, из которого видно, что процесс равновесия экстракционного извлечения комплекса наступает при концентрации противоиона $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и с ростом его концентрации не изменяется. Учитывая ис-

ходную концентрацию КС $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, можно говорить о моменте полной нейтрализации шестизарядного анионного комплекса, что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования (табл. 2).

Данные табл. 2 однозначно указывают на величину заряда комплекса (6-) независимо от структурных особенностей противоионов. Причем лучшие результаты относятся к первым двум катионам, для которых характерны наибольшие значения $\Gamma_{\text{фоб/фил}}$ и, как видно из рис. 4, наибольшая степень экстракционного извлечения.

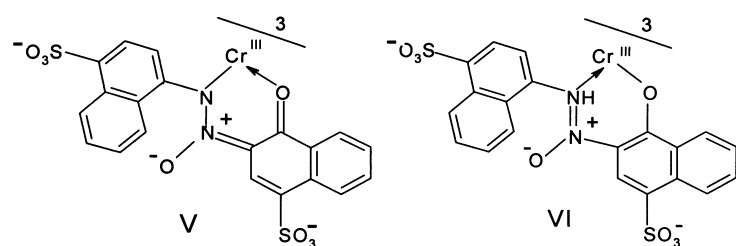
В соответствии с существующими представлениями о таутомерных превращениях структурных фрагментов азосоединений [2, 10], а также их продуктов окисления [11—13], ниже представлены соответствующие схемы возможных превращений кармозина и его продуктов окисления:



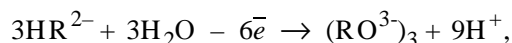
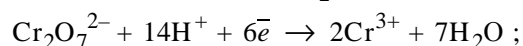
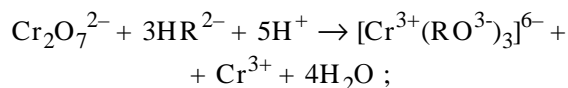
где I – кармозин; II – таутомер кармозина; III – окисленная форма кармозина; IV – таутомер продукта окисления.

Следует отметить, что продукты окисления III и IV, являясь таутомерами, имеют общую бруттоформулу — $(C_{20}H_{12}O_8N_2S_2)^{2-}$.

На основании полученной информации о физико-химических характеристиках и свойствах целевого продукта реакции, а также приведенных выше возможных окисленных форм кармозина — III и IV, в целом можно представить два варианта графических структур образующегося комплексного соединения (V и VI):



Независимо от структурных особенностей предложенных вариантов строения комплекса (V и VI) химическая реакция в целом может быть записана в виде следующего уравнения, с учетом электронно-ионного баланса:



где RO^{3-} — кармоазон (KOH).

С целью установления степени избирательности данной реакции в присутствии посторонних ионов, отображающих химический состав сточных вод большинства производств, найдены соотношения (Cr (VI) : посторонний ион), при которых не наблюдается их влияние на основную реакцию:

Na^+ (1:3000); K^+ (1:15000); Mg^{2+} (1:4000); Zn^{2+} (1:3000); Mn^{2+} (1:7000); Ni^{2+} (1:70); Cu^{2+} (1:60); Co^{2+} (1:1200); Cd^{2+} (1:50); Fe^{3+} (1:10); Al^{3+} (1:50); Cr^{3+} (1:5); HCO_3^- (1:2000); Cl^- (1:15000); F^- (1:17000); NO_3^- (1:10000); SO_4^{2-} (1:20000); HPO_4^{2-} (1:2000); MoO_4^{2-} (1:3); WO_4^{2-} (1:3). Из вышеперечисленных ионов определенное влияние на течение реакции могут оказывать катионы Fe^{3+} и Cr^{3+} , а из анионов — MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} .

Полученные результаты позволяют использовать кармозин в качестве достаточно селективного органического реагента при определении Cr (VI) в промышленных водах.

Таким образом, в данной работе изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе хром (VI) — 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, определены химико-аналитические характеристики, заряд и состав образующегося комплекса.

Сделано предположение о принципиальной возможности существования одной из двух структур образующегося комплексного соединения, а также предложено уравнение соответствующей реакции, которая может быть положена в основу селективной спектрофотометрической методики определения хрома (VI) с использованием в качестве реагента кармозина.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості реакції комплексоутворення в окиснювально-відновній системі хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1, встановлено хіміко-аналітичні характеристики, заряд і склад утвореного комплексу. Зроблено допущення про існування однієї з двох можливих структур утвореної комплексної сполуки, а також запропоновано рівняння реакції з урахуванням електронно-йонного балансу, що описує відповідні процеси в даній хімічній системі.

SUMMARY. Features of reaction complex-formation in oxidation — regenerative system chromium (VI)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1, established analytical properties, a charge and structure of a formed complex are certain. The assumption of existence of one of two possible structures of formed complex connection is made, and also the equation of reaction in view of the electron-ionic balance, describing processes in the given chemical system is offered.

1. Кукушкин Ю.Н. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 1. -С. 28—36.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.

3. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
4. Софьина Н.А., Беклемишев М.К., Капанадзе А.Л., Долманова И.Ф. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -2003. -**44**, № 3. -С. 189—196.
5. Абдулаев Р.Р., Татаев О.А., Гусев А.И. // Завод. лаборатория. -1971. -№ 4. -С. 389—395.
6. Кравцова Н.М., Петрашень В.И. // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. -1956. -**41**. -С. 27—34.
7. Кравцова Н.М. // Тр. комиссии по аналитической химии. -1958. -**8**. -С. 3—12.
8. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.: Химия, 1964.
9. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
10. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. -М.: Наука, 1974.
11. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. - М.: Химия, 1979.
12. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия. -М.: Мир, 1974.
13. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.