

УДК: 543.242: 272.8:546.717:546.766:546.655.4:543.632.462:546.881.5

А. Н. Чеботарев, Е. В. Рабошвиль, И. С. Ефимова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) С КАРМОАЗИНОМ

Установлено активирующее действие ионов Mn(VII) на комплексообразующую способность ионов V(V), Se(VI) и Cr(VI) с кармоaziном при значениях pH, характерных для каждого иона отдельно, что позволяет проводить их определения без необходимости нагревания реакционной смеси. Показано, что важными факторами, влияющими на комплексообразование в системах « M_1-M_2-KAH » являются величины окислительно-восстановительного потенциала химической системы и кислотность среды, оптимальные значения которых индивидуальны для каждого из исследованных ионов металлов.

Ключевые слова: редокс-реакция, кармоазин, ион металла

В современной аналитической химии при разработке спектрофотометрических методик определения ионов металлов (**М**) переменной валентности, используют различные приемы улучшения химико-аналитических характеристик реакции, в частности, способность ионов **М** вступать в окислительно-восстановительные реакции (**ОВР**) с компонентами химической системы [1]. Известно [2], что рациональное использование **ОВР** в химическом анализе возможно лишь в том случае, если изучены и установлены особенности рассматриваемой редокс-системы: оптимальные условия, состав, физико-химические характеристики, механизм образования аналитических форм, а также возможность проведения данной реакции в присутствии посторонних ионов.

При разработке спектрофотометрических (**СФМ**) методик определения **М**, в основу которых положены соответствующие **ОВР**, в качестве аналитической формы используют либо несвязанную форму окисленного органического реагента (**ОР**), либо комплексное соединение (**КС**) преобразованного лиганда и **М** в его новой степени окисления. Известно [3-5], что в некоторых **СФМ** исследованиях используется введение в реакционную систему вспомогательных редокс-компонентов ($Na_2S_2O_8$, H_2O_2 , $KBrO_3$, $NaIO_4$ и т.д.), выполняющих функцию преобразователей **ОР** или иона **М**. В целом, в зависимости от числа компонентов, принимающих участие в процессе, а также природы и состава аналитической формы, **ОВР** между **М** и **ОР** нами разделены на следующие группы [6]: **а)** изменение степени окисления **М** путем введения в систему вспомогательного компонента (окислителя/восстановителя); **б)** структурные и молекулярные преобразования **ОР** с участием вспомогательного компонента системы; **в)** взаимное окисление-восстановление **М** и **ОР** с образованием в качестве аналитической формы органического соединения нового класса (**Ив**) или комплекса (**Пв**) между новой формой **ОР** и **М** в иной степени окисления. Реализация **ОВР** по варианту **Пв**, является наиболее предпочтительна при разработке методик полу- или количественного определения **М** переменной

валентности в сложных по макросоставу объектах, что обусловлено возможностью достижения высокой селективности за счет узкого круга и целенаправленного выбора реагирующих компонентов системы согласно величинам их окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Ярким примером такого типа реакций, протекающих по варианту **Пв**, может служить реакция представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин—КАН) с ионами металлов в их высших степенях окисления. В работах [7-9] продемонстрирована способность КАН к окислительно-восстановительному взаимодействию с ионами Cr(VI), Hg(II), Se(VI), V(V), Mn(VII) и Ce(IV) и последующего связывания в прочные комплексы окисленной формы КАН и восстановленной формы иона М. Следует отметить, что высокая активность отдельно взятой ОВР с указанными М может быть нарушена вследствие присутствия в исследуемой редокс-системе анализируемого объекта одновременно нескольких ионов М, способных реагировать с КАН при близких условиях. При этом различия в содержании таких ионов заметно изменяют общий ОВП реакционной системы, что в свою очередь, может изменить и количественные характеристики ОВП одного из М и в целом его участие в ОВР.

Для оценки особенностей взаимного влияния ионов металлов в высших степенях окисления на их окислительно-восстановительную активность при совместном присутствии с участием единого редокс-реагента — КАН, использовали метод редокс-метрической потенциометрии (титриметрический вариант), который в последние десятилетия активно используется для решения подобных задач в аналитической химии [10].

Настоящая работа посвящена исследованию и анализу окислительно-восстановительных особенностей реакций комплексообразования Cr(VI), Hg(II), Se(VI), V(V), Mn(VII), Ce(IV) с КАН, с целью оценки степени изменения ОВП системы в целом и реакционной способности по отношению к КАН одного из ионов при разных кратных мольных отношениях другого, с учетом оптимальных условий ОВР.

Материалы и методы исследования

Исходные растворы Hg(II), Ce(IV), Mn(VII), Cr(VI), Se(VI) и V(V) готовили растворением точных навесок соответствующих солей металлов (х.ч.) в дистиллированной воде; в случае приготовления растворов селена и ванадия дистиллированную воду подкисляли HNO_3 (конц). Водные растворы КАН, с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Рабочие растворы указанных ионов металлов и реагента готовили путем разбавления исходных.

Редокс-метрическое титрование индивидуальных растворов М ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) проводили при комнатной температуре ($t = 20 \pm 1$ °C) и нагревании ($t = 80 \pm 1$ °C) путем постепенного добавления водного раствора КАН ($C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) с непрерывным фиксированием изменения величины ОВП реакционной смеси на иономере ЭВ-74 с платиновым электродом в качестве индикаторного.

Для установления взаимного влияния металлов на их окислительно-восстановительную активность готовили соответствующие реакционные смеси состава « $M_1:M_2$ » = 1:1; 5:1; 1:5; 10:1; 1:10. Редокс-метрическое титрование таких систем проводили при значениях pH соответствующих отдельно каждому М и при неизменной температуре 20 °C.

Результаты исследования

Для оценки особенностей редокс-метрического поведения Cr(VI) , Hg(II) , Se(VI) , V(V) , Mn(VII) , Ce(IV) и сравнительного анализа окислительно-восстановительной активности компонентов химической системы на рис. 1 представлены кривые их редокс-метрического титрования раствором КАН при условиях, оптимальных для каждого из указанных металлов (таблица).

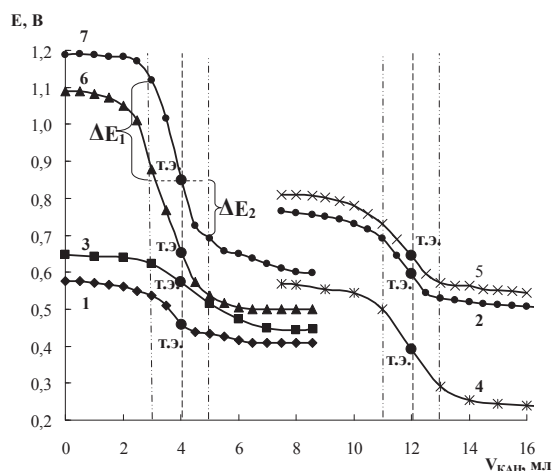


Рис. 1. Кривые редокс-метрического титрования ионов металлов водным раствором КАН: 1– Hg(II) ; 2– Cr(VI) ; 3– Mn(VII) , pH 6,0; 4– Se(VI) ; 5– V(V) ; 6– Mn(VII) , pH 2,0; 7– Ce(IV) .

Для пояснения хода кривых титрования и положения точек эквивалентности (*т.э.*), в таблице приведены количественные характеристики химических систем «М–КАН», их компонентов и продуктов реакции.

Таблица

Результаты редокс-метрического титрования и химико-аналитические характеристики комплексов «М–КАН»

№	Система	Реакционная форма	pH _{компл}	t°±1, °C	М:КАН	λ _{макс} , нм	Δλ , нм	ОВП M _{ок} /M _{вос} , В	≈ΔE ₁ , В	≈ΔE ₂ , В
1	$\text{Hg(II)} - \text{КАН}$	Hg(OH)_2	6,0	20	1:1	590	60	0,91	0,08	0,03
2	$\text{Cr(VI)} - \text{КАН}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2,0	80	1:3	620	90	1,33	0,10	0,05
3	$\text{Mn(VII)} - \text{КАН}$	MnO_4^-	6,0	20	1:1	430	100	1,69	0,12	0,06
4	$\text{Se(VI)} - \text{КАН}$	SeO_4^{2-}	-0,5	80	1:4	370	160	1,15	0,16	0,06
5	$\text{V(V)} - \text{КАН}$	VO^{3+}	0,0	80	1:3	365	165	1,26	0,19	0,07
6	$\text{Mn(VII)} - \text{КАН}$	MnO_4^-	2,0	20	1:1	380	150	1,51	0,23	0,12
7	$\text{Ce(IV)} - \text{КАН}$	Ce(OH)_3^+	1,7	20	1:1	360/ 640	170	1,74	0,30	0,15

Изменение ОВП системы до и после *т.э.* (ΔE) приходящееся на фиксированный объем титранта (1 мл), характеризует относительную силу реагирующих компонентов исследуемых редокс-систем (рис.1, таблица). Следует отметить, что с ростом величин ΔE_1 и ΔE_2 , сила окислительной способности иона М относительно КАН возрастает, что и обуславливает их способность в различной мере окислять молекулу КАН [8]. Так при взаимодействии Hg^{2+} и $Cr_2O_7^{2-}$ с КАН происходит окисление реагента до азоксисоединения с усилением сопряженности связей электроннодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с π -электронами нафталинового кольца, с последующим связыванием иона металла в его восстановленной форме и, как следствие, bathochromного сдвига максимума поглощения системы на $\approx 80-90$ нм [7]. Однако, в случае SeO_4^{2-} , VO_4^{3-} , MnO_4^- и Ce^{4+} , характеризующиеся сравнительно большими значениями ΔE_1 и ΔE_2 , комплексообразование сопровождается частичной деструкцией молекулы КАН по азогруппе, что в свою очередь, приводит к нарушению сопряженности связей в хромоформной группировке и, как следствие, гипсохромному сдвигу максимумов поглощения продуктов реакции до 400 нм и ниже [7, 9]. Таким образом, с ростом величины ΔE_1 , увеличивается способность к «окислению-трансформации» молекулы КАН, что, в свою очередь, определяет строение конечных продуктов реакции, и, как следствие, максимум поглощения аналитической формы и величину $|\Delta\lambda|$ (таблица).

Ранее нами установлено [6], что необходимым условием взаимного окисления-восстановления иона М и КАН, наряду с достаточно большой величиной ОВП редокс-пары М, является существование последнего в кислородсодержащей (оксо- или гидроксо-) форме при определенном значении кислотности среды. Известно, что поливалентные ионы М в растворах могут существовать в различных кислотно-основных формах, некоторые из них ограничиваются узкими интервалами кислотности [11]. Следует отметить, что достаточно узкие интервалы кислотности среды существования определенных реакционно-способных гидроксо- и оксоформ, например $Ce(OH)^{3+}$, могут служить дополнительным фактором, определяющим специфичность данной реакции в присутствии других ионов, способных реагировать с КАН. При этом, по нашему мнению, особенности строения и состав кислородсодержащих форм металлов-комплексообразователей, вследствие их различия в стабильности, обуславливают кинетику реакции взаимодействия с КАН, что подтверждается влиянием на процесс комплексообразования температуры. Так, реакции взаимодействия новообразованных и малоустойчивых гидроксоформ ионов $Hg(II)$ при pH 6 — $Hg(OH)_2$ и $Ce(IV)$ при pH 1,75 — $Ce(OH)^{3+}$ с молекулой КАН протекают при комнатной температуре, в то время как реакции взаимодействия устойчивых в растворе оксоформ $Cr(VI)$ при pH 2 — $Cr_2O_7^{2-}$, $Se(VI)$ при pH 0,5 — SeO_4^{2-} и $V(V)$ при pH 0 — VO_3^{3+} осуществляется при нагревании систем до 80 °C. В тоже время, взаимодействие ионов MnO_4^- с КАН при pH 2; 6 и комнатной температуре, обусловлено малой устойчивостью ионов MnO_4^- в растворе с восстановлением до $Mn(II)$ и $Mn(IV)$ соответственно [12].

Для оценки возможности совместного определения выше указанных элементов в реальных объектах с использованием единого азореагента — КАН, при значениях pH соответствующих отдельно каждому М и постоянной температуре 20 °C, создавались разнометалльные системы типа « M_1-M_2 » для последующего их редокс-метрического изучения. Известно, что реальные объекты пищевой и фармацевтической промышленности, отдельная продукция которых

содержит микроколичества таких элементов как марганец, ванадий, селен и хром, в большинстве своем, не содержат ртуть и церий, поэтому далее в данной работе влияние последних на механизм протекания основной ОВР в их присутствии не рассматривается.

На рис. 2 представлены кривые редокс-метрического титрования системы «Mn(VII)–V(V)» водным раствором КАН (pH 2 и 6) при разных кратных молярных соотношениях.

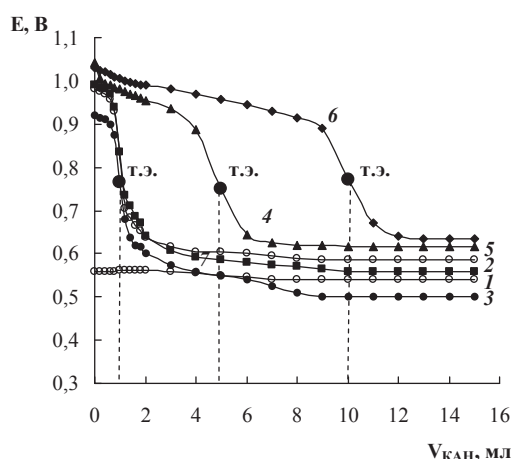


Рис. 2. Редокс-метрическое титрование системы «Mn(VII)–V(V)» водным раствором КАН:
1–V(V), 2–Mn:V=1:1, 3–Mn:V=1:5, 4–Mn:V=5:1, 5–Mn:V=1:10,
6–Mn:V=10:1. $C_M = C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Как видно из рис. 2 в случае титрования раствора V(V) раствором КАН (кривая 1) общий потенциал химической системы не изменяется и взаимодействие между компонентами не происходит вследствие несоблюдения условий реакции комплексообразования, характерных для ванадия (таблица).

В ходе титрования смеси растворов Mn(VII) и V(V) при неизменном содержании ионов марганца и равном количестве ионов ванадия (1:1 – кривая 2) или избытке ванадия (1:5; 1:10 – кривые 3; 5) все кривые практически идентичны и характеризуются одной т.э., что указывает на протекание реакции только Mn(VII) с КАН, вследствие несоблюдения условий комплексообразования V(V) (pH 0, ~80 °C). При значительном избытке Mn(VII) относительно V(V) (5:1; 10:1 – кривые 4; 6) ярко выраженные т.э. на кривых титрования свидетельствуют об участии в ОВР Mn(VII) согласно его количеству в исследуемой системе.

В ходе титрования систем «Mn(VII)–Cr(VI)» при pH 6, а также «Mn(VII)–Se(VI)» при pH 2 и 6 получены аналогичные формы кривых титрования, представленных на рис. 2 для системы «Mn(VII)–V(V)», что еще раз подтверждает преимущественное взаимодействие Mn(VII) с КАН при соблюдении его оптимальных условий комплексообразования (таблица).

В результате редокс-метрического изучения систем «V(V)–Se(VI)», «V(V)–Cr(VI)» и «Cr(VI)–Se(VI)», при различных соотношениях и оптимальных значениях кислотности среды для каждого компонента системы, но при 20 °C изменение значения ОВП не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в этих

системах комплексообразования в связи с несоблюдением температурного режима характерных для данных реакций ($\sim 80^\circ\text{C}$) согласно таблице. Для наглядности на рис. 3 представлены результаты титрования одной из указанных систем («V(V)–Se(VI)»).

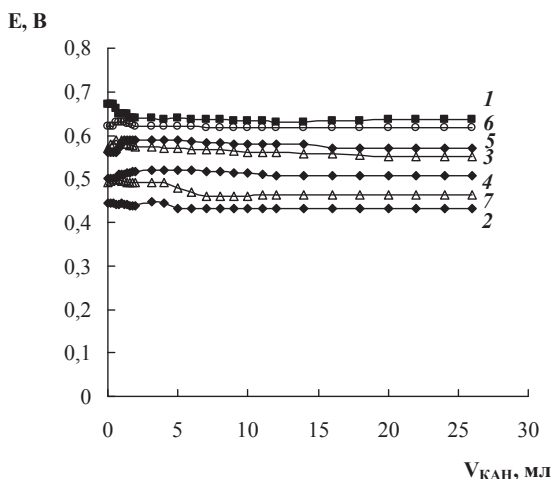


Рис. 3. Редокс-метрическое титрование системы «V(V)–Se(VI)» водным раствором КАН (рН 0): 1–V(V), 2–Se(VI), 3–V:Se=1:1, 4–V:Se=5:1, 5–V:Se=1:5, 6–V:Se=10:1, 7–V:Se=1:10.
 $C_M = C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Как следует из рис. 3, практических изменений ОВП в системах при внесении соответствующих объемов водного раствора КАН не происходит; возможны небольшие изменения начальных значений ОВП исследуемых систем, связанных с разными молярными соотношениями металлов ($M_1:M_2$) и их собственными величинами ОВП.

Выполнены редокс-метрические титрования систем «Mn(VII)–Cr(VI)», «Mn(VII)–Se(VI)», «Mn(VII)–V(V)», в ходе которых получены кривые, отличающиеся от ранее рассмотренных. Ниже на рис. 4 представлены типичные интегральные кривые титрования характерные для всех указанных редокс-систем на примере системы «Mn(VII)–Cr(VI)».

Анализ хода и форм кривых титрования свидетельствует об активирующем действии Mn(VII) на окислительно-восстановительную способность M_2 исследуемых редокс-систем, что проявляется в наличие двух *т.э.* на кривых титрования (кривые 4 и 5), первая из которых (*т.э.* I) отнесена нами к взаимодействию Mn(VII) с КАН, а вторая (*т.э.* II) – к взаимодействию последнего с M_2 . Причем активирующая способность Mn(VII), имеющего наибольший ОВП (1,51 В) по сравнению с Cr(VI), V(V) и Se(VI) (таблица) проявляется при заметном его избытке (5:1; 10:1) по отношению к каждому иону металла. В результате такого воздействия нами зафиксирован интересный факт: взаимодействие каждого в отдельности из указанных металлов с КАН при строго определенных значениях pH возможно только при повышенных температурах (таблица); в присутствии же ионов Mn(VII) все отмеченные ионы металлов реагируют с КАН при комнатной температуре. Однако, следует заметить, что важным при этом является создание кислотности среды, характерное

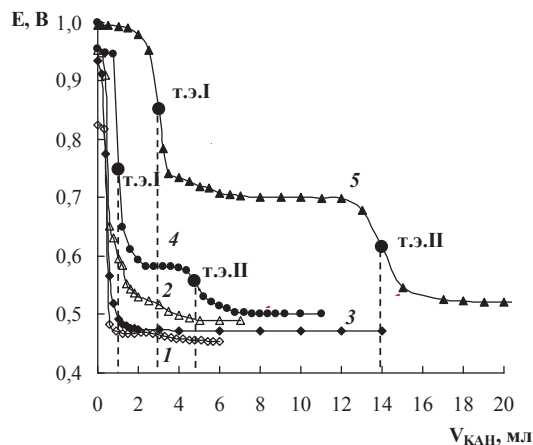


Рис. 4. Редокс-метрическое титрование системы «Mn(VII)–Cr(VI)» водным раствором КАН (pH 2): 1–Mn:Cr=1:1, 2–Mn:Cr=1:5, 3 –Mn:Cr=1:10, 4 –Mn:Cr=5:1, 5 –Mn:Cr=10:1. $C_M = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

для активируемого иона M_{22} , то есть в случае системы «Mn(VII)–Cr(VI)» – pH 2; «Mn(VII)–Se(VI)» – pH -0,5; «Mn(VII)–V(V)» – pH 0.

Таким образом, на основании результатов редокс-метрических исследований водных растворов металлов с кармоазином, отмечено, что комплексобразование Mn(VII) с кармоазином возможно в интервале pH (-0,5 ÷ 2), в присутствии даже 10-кратного избытка ионов V(V), Se(VI), Cr(VI). Установлено активирующее действие ионов Mn(VII) на комплексобразующую способность ионов V(V), Se(VI) и Cr(VI) с кармоазином при оптимальных условиях кислотности среды, характерных для каждого иона отдельно, что позволяет проводить их определение без нагревания реакционной смеси на кипящей водяной бане, но для этого необходим не менее 5-кратный избыток Mn(VII). Показано, что важными факторами, влияющими на комплексобразование в системах « M_1 – M_2 –КАН» являются величины окислительно-восстановительного потенциала химической системы и кислотность среды, оптимальные значения которых индивидуальны для каждого из исследованных ионов металлов.

Литература

1. Никольский Б.П. Комплексобразование в окислительно-восстановительных системах. – Н. Новгород: Душанбе, 1972. – 159 с.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
3. Крейнгольд С.У., Божевольнов Е.А., Супин Г.С., Антонов В.Н., Пантелеймонова А.А. Кинетический метод определения хроматов по реакции окисления метурина броматом калия // Ж. аналит. химии. – 1969. – Т. XXIV, Вып. 6. – С. 853-858.
4. Долманова И.Ф., Золотова Г.А., Тарасова Л.В., Пешикова В.М. Определение микроколичеств хрома (VI) с использованием каталитической реакции окисления *o*-дианизидина перекисью водорода // Ж. аналит. химии. – 1969. – Т. XXIV, Вып. 7. – С. 1035-1039.

5. Гуменный Н.И., Зинчук В.К., Кинетическое определение серебра по реакции окисления ферроина пероксомоносерной кислотой // Ж. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №5. – С.549-553.
6. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности // Вестн. Одес. нац. ун-та. Химия. – 2009. – Т. 14, Вып. 11-12. – С. 23-47.
7. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. Кармоазин — редокс-реагент для спектрофотометрического определения хрома, ртути, марганца и церия в их высших степенях окисления // Тез. доп. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – 2009. – С. 55.
8. Єфімова І.С., Рабошвіль К.В., Чеботарьов О.М. Особливості електрохімічної поведінки 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолу-1 в окисно-відновних системах з меркурієм(II), хромом(VI), ванадієм(V), марганцем(VII) та церієм(IV) // Тез. доп. XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2009». – 2009. – А15.
9. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) // Тез. доп. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – 2012. – С. 120.
10. Темердашев А., Цюпко Т.Г., Перекотий В.В., Воронова О.Б. Потенциометрические сенсоры в анализе объектов окружающей среды. Учебное пособие. – Краснодар, 2006. – 81 с.
11. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
12. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 220 с.

Стаття надійшла до редакції 17.09.2012.

О. М. Чеботарьов, К. В. Рабошвиль, И. С. Єфімова
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) З КАРМОАЗІНОМ

Резюме

Встановлено активуючу дію іонів Mn(VII) на комплексоутворюючу здатність іонів V(V), Se(VI) і Cr(VI) з кармоазіном при значеннях рН, характерних для кожного іона окремо, що дозволяє проводити їх визначення без необхідності нагрівання реакційної суміші. Показано, що вирішальними і важливими факторами, що впливають на комплексоутворення в системах «M₁-M₂-КАН» складають значення окисно-відновного потенціалу хімічної системи і кислотність середовища, значення яких оптимальні для кожного з досліджених іонів металів.

Ключові слова: редокс-реакція, кармоазин, іони металу

A. N. Chebotaryov, E. V. Raboshvil, I. S. Efimova

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

**THE REDOX FEATURES OF COMPLEX FORMATION
REACTIONS OF Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V)
WITH CARMOISINE**

Summary

The activating effect of Mn(VII) ions on V(V), Se(VI) and Cr(VI) complexing ability with carmoisine was established with pH values that are typical of each ion separately, that allow to determinate them without heating of reaction mixture. It is shown that values of the chemical system redox potential and the medium acidity, which are optimal for each of the investigated metal ions, are critical and important factors that influence complex formation in the systems "M₁-M₂-CAN".

Keywords: redox-reaction, carmoisine, metal ion