

УДК 54.412.2:543.4

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ(II) И ТИТАНА(IV) С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

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

(кафедра аналитической химии)

**Фотометрическим и цветометрическим методами изучено комплексообразование титана(IV) и меди(II) 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 Ti(IV) и Cu(II) с ПК и БПК в присутствии бромида цетилпиридиния (ЦП) и ОП-7.**

Взаимодействие титана(IV) и меди(II) с пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК) изучено рядом авторов [1–5]. В литературе имеются также данные о влиянии различных компонентов на комплексообразование Ti(IV) и Cu(II) с ПК и БПК, в том числе и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6–10].

В данной работе изучено влияние катионогенного ПАВ (КПАВ) хлорида цетилпиридиния (ЦП) и смеси КПАВ и неионогенного ПАВ (НПАВ) полиоксиэтилированного эфира алкилфенола ОП-7 на взаимодействие титана(IV) и меди(II) с ПК и БПК, приведены спектрофотометрические и цветометрические характеристики изученных комплексов.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Использовали стандартный раствор меди (1 мг/мл) (ГСО 6073-91), стандартный раствор титана (1 мг/мл), приготовленный по точной навеске титановых стружек, растворенных в HCl (1:1) при нагревании с окислением титана хлорной водой. Растворы ПК и БПК ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) (производство “Хемапол”) готовили растворением точной навески реагентов в этаноле. Растворы ОП-7 и ЦП ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) готовили растворением навесок в воде. Растворы более низких концентраций готовили последующим разбавлением. Для создания и поддержания pH использовали смесь кислот (0,02 М по  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 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 фотоэлектродориметре “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 меди или титана, перемешивали, контролировали pH и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность, пропускание и цветометрические функции). Важно отметить необходимость соблюдения последовательности сливания растворов в случае четырехкомпонентных комплексов: НПАВ следует вводить до КПАВ.

**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 диапазоне линейности функции при пере-

менной концентрации металла. Сигнал функции измеряли при  $l = 0,5$  см и не пересчитывали на  $l = 1$  см, поскольку связь толщины слоя с сигналом не установлена.

**Обсуждение результатов**

**Спектры поглощения.** Спектры поглощения комплексов титана(VI) и меди(II) с ПК и БПК в присутствии и в отсутствие КПАВ и смеси КПАВ и НПАВ приведены на рис. 1, 2.

Титан(IV) в растворах образует с ПК и БПК комплекс при pH 2,0–4,5 и 1,0–4,0 соответственно.

Максимум поглощения при 510 нм в случае комплекса Ti(IV) с ПК смещен bathochромно по сравнению с чистым реагентом (490 нм;  $\Delta\lambda = 20$  нм). В случае же с БПК разность максимумов поглощения комплекса Ti(IV) и реагента больше и составляет 100 нм. Медь(II) в растворах реагирует с ПК и БПК, образуя комплексы при pH 4,0–6,0 и 3,0–6,0 соответ-

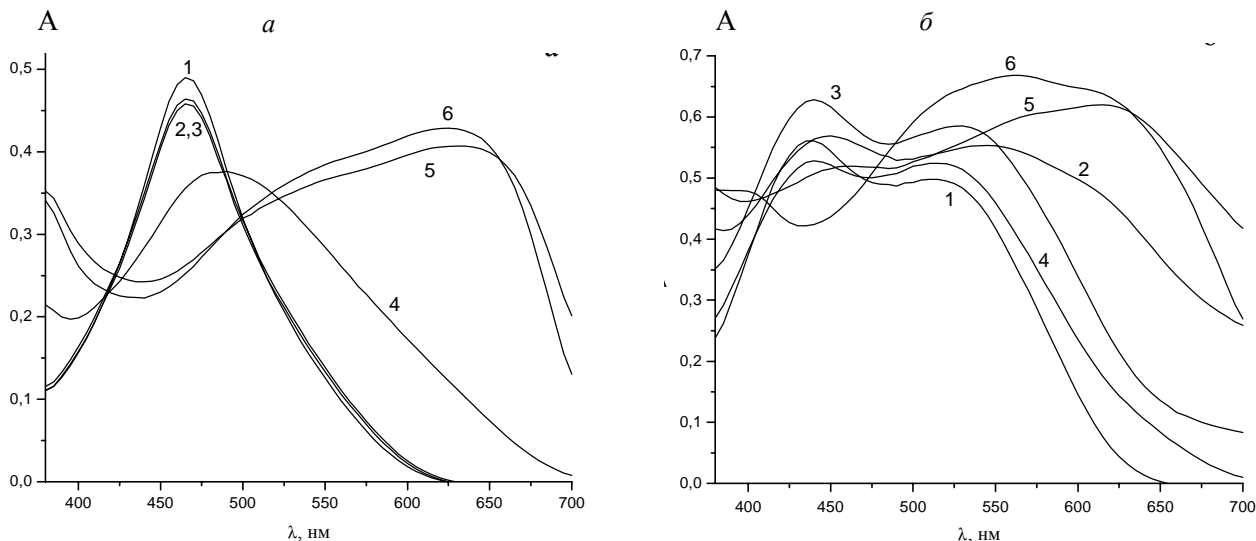


Рис. 1. Спектры ПК и БПК и их комплексов с Ti(IV) в присутствии и в отсутствие ПАВ ( $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = c(\text{ЦП}) = c(\text{ОП-7}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $c(\text{Ti}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М; 1,6 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 1$  см; pH 1,0–1,1) а: 1 – ПК; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–ОП–7–ЦП; 4 – ПК–Ti; 5 – ПК–Ti–ЦП; 6 – ПК–Ti–ОП–7–ЦП; pH 1,7–1,9; б: 1 – БПК; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–ОП–7–ЦП; 4 – БПК–Ti; 5 – БПК–Ti–ЦП; 6 – БПК–Ti–ОП–7–ЦП; pH 1,0–1,1

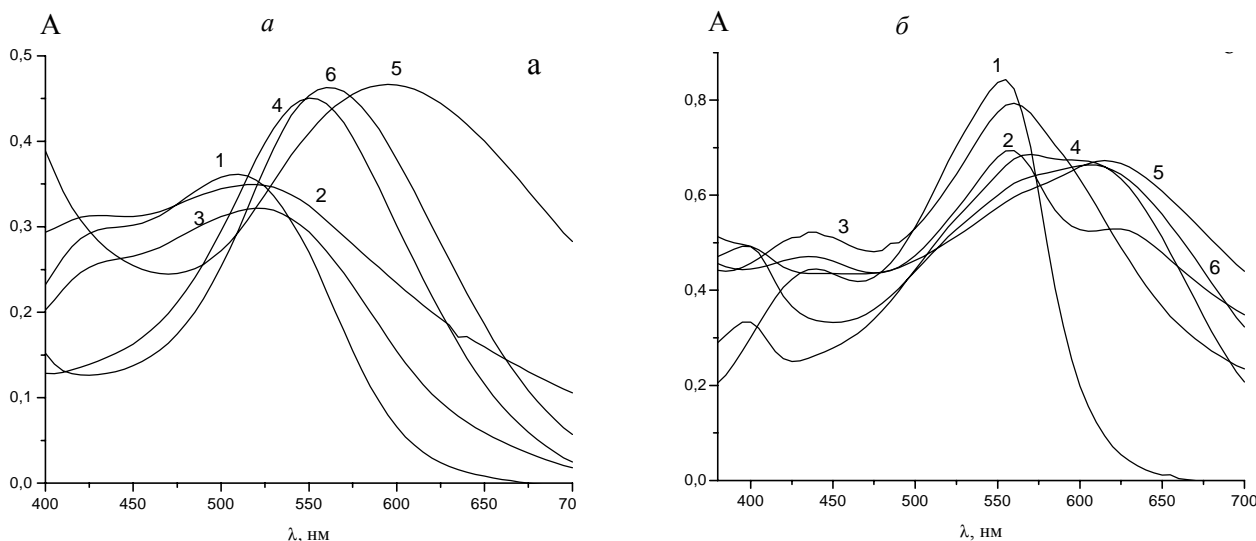


Рис. 2. Спектры ПК и БПК и их комплексов с Cu(II) в присутствии и в отсутствие ПАВ ( $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = c(\text{ЦП}) = c(\text{ОП-7}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $c(\text{Cu}) = 2,8 \cdot 10^{-5}$  М; 1,6 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 1$  см) а: 1 – ПК; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–ОП–7–ЦП; 4 – ПК–Cu; 5 – ПК–Cu–ЦП; 6 – ПК–Cu–ОП–7–ЦП; pH 4,2–4,4; б: 1 – БПК; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–ОП–7–ЦП; 4 – БПК–Cu; 5 – БПК–Cu–ЦП; 6 – БПК–Cu–ОП–7–ЦП; pH 3,4–3,5

Т а б л и ц а 1

Молярные коэффициенты цветотрических функций ( $\text{МКЦ} \cdot 10^{-4}$ ) комплексов титана с ПК и БПК ( $l = 0,5 \text{ см}$ )

MeR	pH	$\lambda_{\text{max}}^R$ , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeR}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon^{\text{MeR}} \cdot 10^{-4}$	Подчинение закону Бера, М
ПК–Ti	3,1–3,9	490	510	20	0,59±0,01	$8,0 \cdot 10^{-7}$ – $7,2 \cdot 10^{-6}$
ПК–Ti–ЦП	2,5–2,7	490	630	140	3,61±0,10	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,8 \cdot 10^{-6}$
ПК–Ti–ЦП–ОП-7	2,5–3,0	490	630	140	3,51±0,07	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,8 \cdot 10^{-6}$
БПК–Ti	1,3–1,5	430	530	100	1,10±0,01	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $5,6 \cdot 10^{-6}$
БПК–Ti–ЦП	1,9–2,0	430	620	190	3,29±0,28	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,0 \cdot 10^{-6}$
БПК–Ti–ЦП–ОП-7	1,2–1,3	430	620	190	3,00±0,21	$8,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,8 \cdot 10^{-6}$

Т а б л и ц а 2

## Спектрофотометрические характеристики комплексов меди с ПК и БПК

MeR	pH	$\lambda_{\text{max}}^R$ , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeR}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon^{\text{MeR}} \cdot 10^{-4}$	Подчинение закону Бера, М
ПК–Cu	4,4–4,9	510	550	40	1,60±0,03	$8,0 \cdot 10^{-7}$ – $6,4 \cdot 10^{-6}$
ПК–Cu–ЦП	3,2–4,5	510	580	70	1,56±0,05	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $7,6 \cdot 10^{-6}$
ПК–Cu–ОП-7–ЦП	3,2–4,5	510	570	60	2,77±0,20	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,8 \cdot 10^{-6}$
БПК–Cu	3,7–4,3	550	610	60	4,20±0,16	$4,0 \cdot 10^{-7}$ – $8,0 \cdot 10^{-6}$
БПК–Cu–ЦП	3,5–5,0	550	620	70	1,94±0,05	$8,0 \cdot 10^{-7}$ – $7,6 \cdot 10^{-6}$
БПК–Cu–ОП-7–ЦП	3,5–5,0	550	630	80	2,45±0,17	$8,0 \cdot 10^{-7}$ – $6,4 \cdot 10^{-6}$

ственно. С ПК медь образует комплекс с максимумом при 550 нм, а с БПК – при 610 нм, при этом  $\Delta\lambda$  составила 40 и 60 нм соответственно.

В присутствии ПАВ разность максимумов поглощения для всех комплексов увеличивается. Все данные о спектрофотометрических характеристиках ком-

плексов титана и меди с ПК и БПК в присутствии и в отсутствие ПАВ приведены в табл. 1, 2. Дальнейшие измерения проводили при найденных максимумах поглощения комплексов.

**Влияние pH.** Получены зависимости оптической плотности растворов комплексов Ti(IV) и Cu(II) с ПК

и БПК в отсутствие ПАВ и в присутствии ЦП от pH при ионной силе 0,2 (рис. 3–6). Оптическая плотность комплексов титана(IV) с ПК и БПК в отсутствие ПАВ максимальна и постоянна в области pH 3,0–3,8 и 2,0–2,7 соответственно, а в присутствии ЦП при pH 1,8–2,8 и 0,5–1,8 соответственно. Комплексы меди(II) с ПК и БПК без ПАВ максимально образуются при pH 4,4–4,9 и 3,7–4,3 соответственно, в присутствии ПАВ – при pH 3,2–4,5 и 3,5–5,0 соответственно.

Ранее мы уже изучили влияние ПАВ на фотометрические и цветометрические характеристики ПК и БПК [13]. Проведенные исследования показали, что депротонирование реагентов ПК и БПК с помощью ЦП приводит к повышению их реакционной способности и возможности комплексообразования в сильноокислых средах, что в свою очередь чрезвычайно важно для воспроизводимости спектрофотометрического определения малых количеств ионов металлов.

Дальнейшие исследования проводили при меньших значениях установленных пределов pH, чтобы избежать возможного влияния светопоглощения ассоциатов реагентов с ЦП на светопоглощение комплексов.

Титан образует комплексы с ПК и БПК в присутствии ЦП в оптимальных условиях через 20 мин после сливания растворов, которые устойчивы в течение двух часов, затем оптическая плотность постепенно падает, а через сутки на дне посуды образует-

ся плохо растворимый хлопьевидный осадок синего цвета, раствор над осадком бесцветен. Четырехкомпонентные комплексы более устойчивы и сохраняют окраску в течение нескольких дней. Комплексы меди с ПК и БПК в присутствии ЦП образуются через 50 мин, но через 2–3 ч выпадают в осадок.

**Стехиометрия компонентов в комплексах.** Методом изомолярных серий [14] определено соотношение металлов к реагенту в комплексах Ti–ПК–ЦП, Ti–БПК–ЦП, Cu–ПК–ЦП и Cu–БПК–ЦП при pH 2,5; 1,3; 4,5 и 3,7 соответственно. Для комплексов титана с ПК и БПК в присутствии ЦП получены соотношения Ti:R=1:2, а для комплексов меди с обоими реагентами в присутствии ЦП – Cu:R = 1:1. Концентрацию ЦП использовали стехиометричную к реагенту, т. е. R:ЦП = 1:1.

При оптимальных условиях комплексообразования (содержание этанола 3,2 об.%) определены молярные коэффициенты поглощения (МКП) комплексов титана с каждым реагентом в присутствии ЦП или смеси ЦП с ОП-7. Все данные приведены в табл. 1, 2, и они показывают, что чувствительность определения в виде комплекса Ti–ПК–ЦП в 6 раз выше по сравнению с комплексом Ti–ПК. Несколько меньшее увеличение чувствительности наблюдается и для комплексов титана с БПК и меди с ПК по сравнению с ними же в присутствии ПАВ. Присутствие ПАВ в ком-

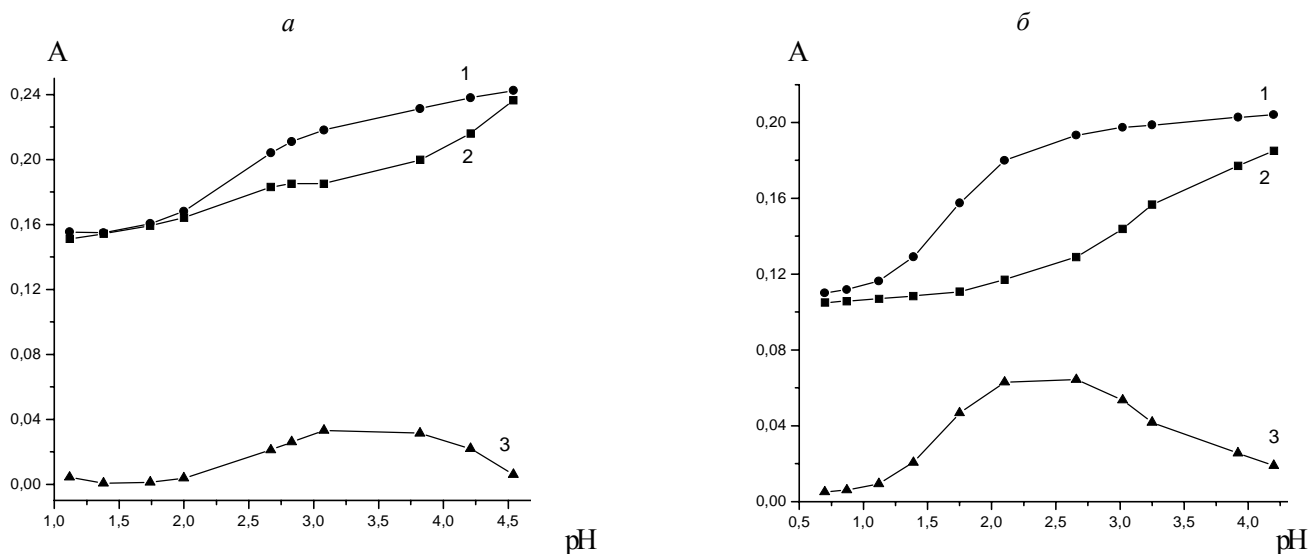


Рис. 3. pH-кривые для комплексов Ti(IV) с ПК(а) и БПК(б)  $c(\text{Ti}) = 8,0 \cdot 10^{-6}$  М;  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М; 3,2 об.% этанола;  $I = 0,2$ ;  $l = 0,5$  см; а: 1 – ПК–Ti; 2 – ПК; 3 – ПК–Ti относительно ПК; 590 нм б: 1 – БПК–Ti; 2 – БПК; 3 – БПК–Ti относительно БПК; 590 нм

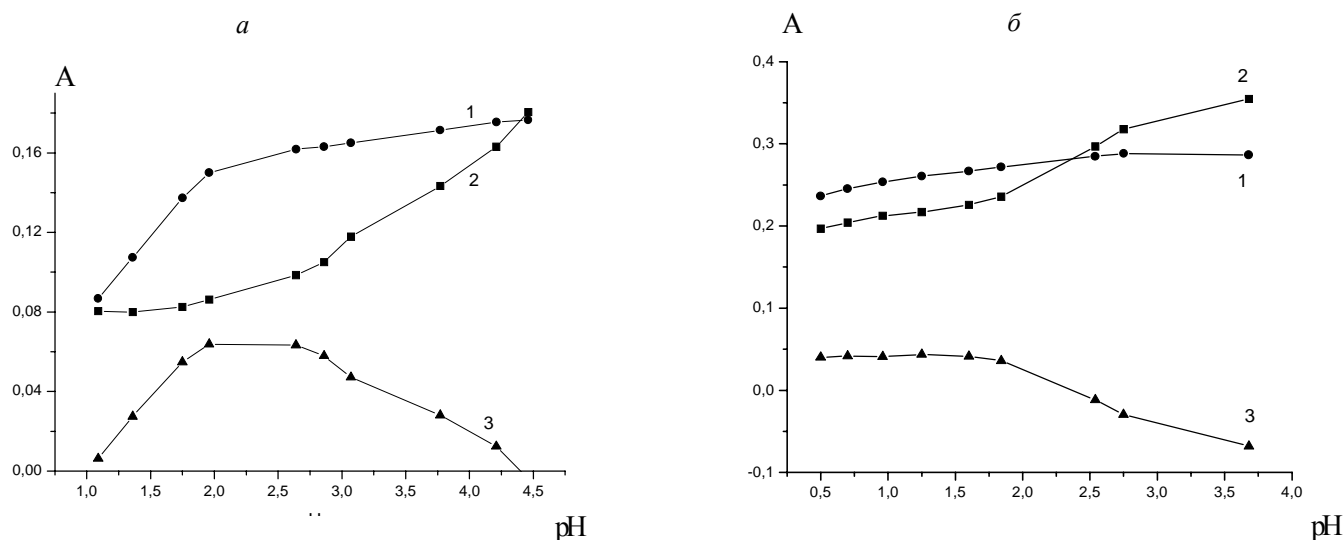


Рис. 4. pH-кривые для комплексов Ti(IV) с ПК(*a*) и БПК(*б*) в присутствии ЦП ( $c(\text{Ti}) = 8,0 \cdot 10^{-6}$  М;  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,610^{-5}$  М; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5$  см) *a*: 1 – ПК–Ti–ЦП; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–Ti–ЦП относительно ПК–ЦП; 550 нм; *б*: 1 – БПК–Ti–ЦП; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–Ti–ЦП относительно БПК–ЦП; 590 нм

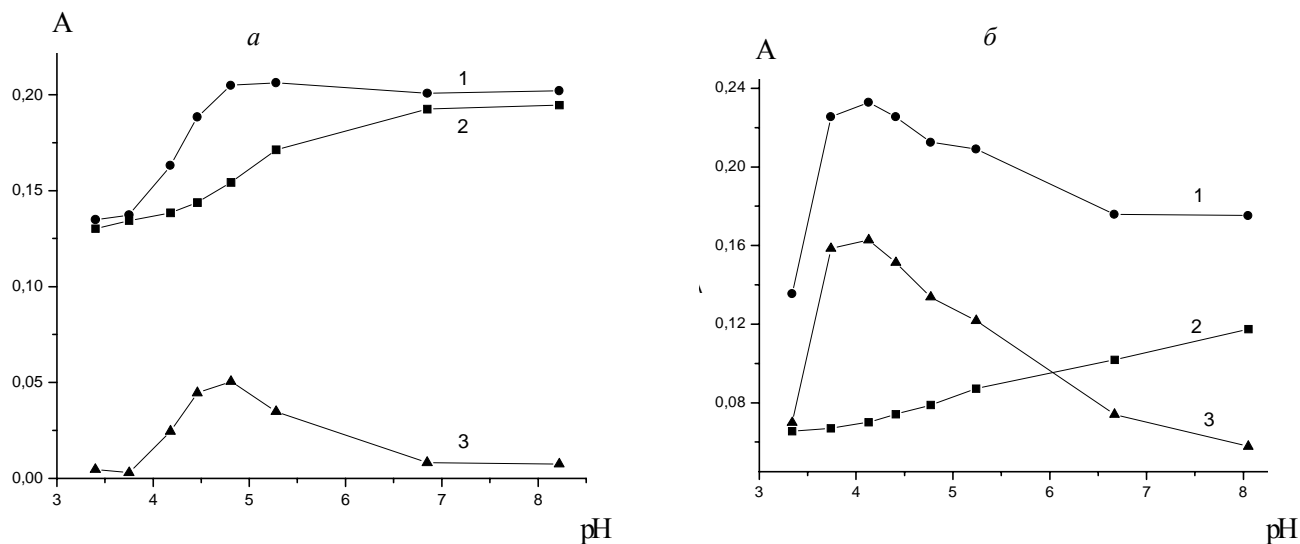


Рис. 5. pH-кривые для комплексов Cu(II) с ПК(*a*) и БПК(*б*) ( $c(\text{Cu}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М;  $c(\text{ПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5$  см) *a*: 1 – ПК–Cu; 2 – ПК; 3 – ПК–Cu относительно ПК; 550 нм; *б*: 1 – БПК–Cu; 2 – БПК; 3 – БПК–Cu относительно БПК; 620 нм

плексе Cu–БПК, наоборот, снижает чувствительность в 2 раза.

Закон Бера для каждого комплекса наблюдается в разных интервалах концентрации меди и титана.

**Цветометрические характеристики.** В табл. 3 и 4 приведены молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦ) для комплексов титана и меди с ПК и БПК в присутствии КПАВ или его смеси с НПАВ. Сравним эти данные с МКП в табл. 1 и

2, можно увидеть, что последние на два, а иногда и на три порядка ниже МКЦ по модулю.

**Влияние концентрации КПАВ на комплексообразование.** Изучена зависимость комплексообразования титана(IV) и меди(II) с ПК и БПК от концентрации КПАВ при концентрации ЦП ниже молярной концентрации реагентов (рис. 7, 8). Из рис. 7 видно, что линейность наблюдается только для комплекса Ti–БПК–ЦП. Для меди оптическая плотность меняется

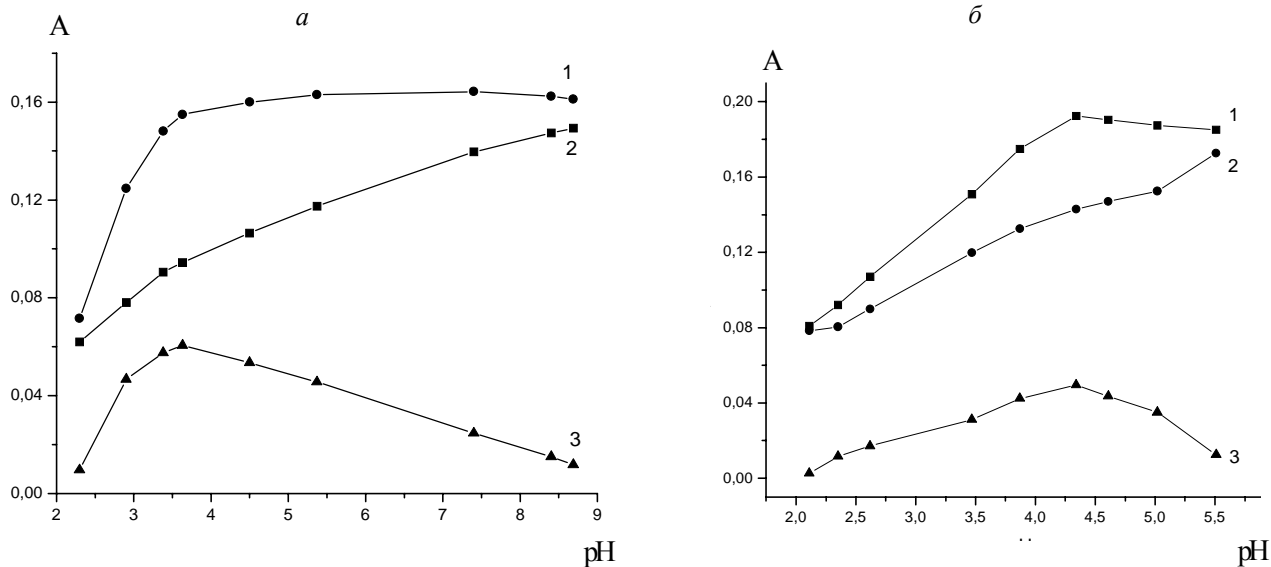


Рис. 6. pH-кривые для комплексов Cu(II) с ПК(*a*) и БПК(*б*) в присутствии ЦП ( $c(\text{Cu}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $c(\text{ПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5 \text{ см}$ ) *a*: 1 – ПК–Cu–ЦП; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–Cu–ЦП относительно ПК–ЦП; 600 нм; *б*: 1 – БПК–Cu–ЦП; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–Cu–ЦП относительно БПК–ЦП; 620 нм

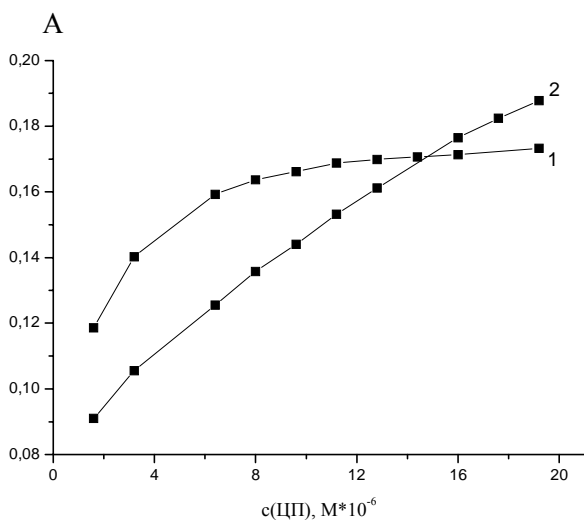


Рис. 7. Влияние ЦП на взаимодействие Ti с ПК(1) и БПК (2)  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $c(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5 \text{ см}$

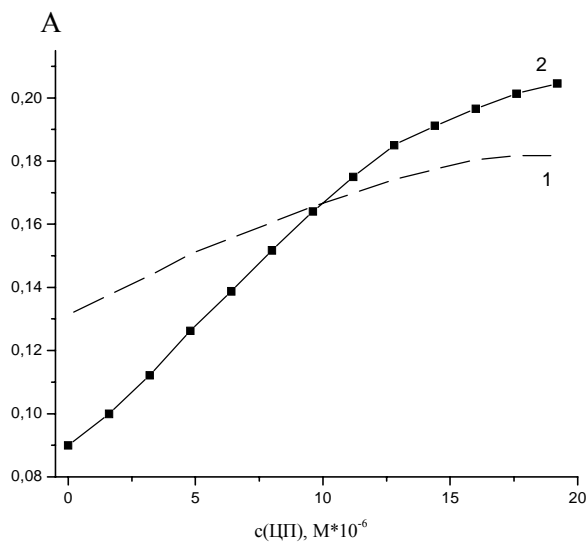


Рис. 8. Влияние ЦП на взаимодействие Cu с ПК(1) и БПК (2)  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = c(\text{Cu}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5 \text{ см}$

линейно для концентрации ЦП от  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  до  $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  при образовании комплекса с ПК, и от  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  до  $1,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  – с БПК. Данные зависимо-

сти могут быть использованы для определения концентрации ЦП по его влиянию на образование комплексов титана(IV) и меди(II) с ПК и БПК.

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

Т а б л и ц а 3

Молярные коэффициенты цветометрических функций ( $\text{МКЦ} \cdot 10^{-4}$ ) комплексов титана с ПК и БПК ( $l = 0,5 \text{ см}$ )

РМе	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T
ПК-Тi	3,1-3,9	-64,03±0,64	-74,16±0,91	-	-32,56±0,43	14,25±0,77	-44,80±1,29	-43,56±1,46	-189,87±15,11
ПК-Тi-ЦП	2,5-2,7	-183,17±5,02	-158,66±5,72	83,40±4,72	-70,91±2,39	-57,79±6,45	-185,75±2,12	-136,83±7,84	1516,47±73,66
ПК-Тi-ЦП-ОП-7	2,5-3,0	-171,77±2,79	-143,04±3,49	64,21±1,34	-64,01±1,75	-64,99±1,56	-154,94±2,12	-117,83±3,88	1065,70±69,85
БПК-Тi	1,9-2,0	-123,19±1,37	-113,21±1,91	-	-53,98±0,77	-28,74±0,52	-95,92±1,30	-96,94±1,56	586,95±85,54
БПК-Тi-ЦП	1,3-1,4	-146,36±15,66	-122,38±18,04	34,11±2,53	-58,79±8,52	-57,94±7,08	-154,85±11,78	-16,56±1,13	563,92±14,44
БПК-Тi-ЦП-ОП-7	1,2-1,3	-146,32±13,80	-139,81±15,25	-	-66,77±6,82	-33,14±0,73	-193,73±12,48	-192,72±12,63	2259,39±43,41

-32,5

Таблица 4

Молярные коэффициенты цветометрических функций ( $\text{МКЦ} \cdot 10^{-4}$ ) комплексов меди с ПК и БПК ( $l = 0,5 \text{ см}$ )

RMe	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W
ПК-Cu	4,4-4,5	-93,07±4,37	-103,89±2,58	89,95±4,05	-46,74±1,38	-	-141,80±3,81	-	-	-31,50±1,06
ПК-Cu-ЦП	4,6-4,7	-78,94±1,81	-68,87±2,67	85,49±1,78	-32,22±1,24	-	-92,69±1,99	27,42±1,70	1147,98±48,31	-36,91±1,32
ПК-Cu-ОП-7-ЦП	4,5-4,6	-163,81±5,77	-116,01±7,18	64,65±1,82	-52,34±2,66	-	-139,91±5,99	68,16±1,24	918,35±44,57	-62,81±0,96
БПК-Cu	4,7-4,8	-122,75±6,40	-28,94±4,68	91,77±3,55	-14,79±2,18	-171,82±8,38	-97,34±2,44	-	-1722,38±22,71	-
БПК-Cu-ЦП	4,3-4,3	-56,90±0,22	-	-	-15,72±0,66	-77,85±2,96	-24,94±1,10	65,59±2,23	-979,42±40,55	-22,91±0,84
БПК-Cu-ОП-7-ЦП	4,4-4,5	-	31,36±1,87	88,20±5,42	15,33±0,67	-104,07±5,21	-52,95±2,58	50,64±1,25	-1996,85±70,36	-



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Церковническая И.А., Быховцева Т.Т. Применение органических реагентов в аналитической химии. Л., 1986. С. 110.
2. Subhash C.Pande, Satendra P.Sangal// Microchem. J. 1972. 17. №2. P. 186.
3. Клод Сувед // РЖХим. 1993. №2. 2В61.
4. Safari A., Shams E.// РЖХим. 1998. №22. 22Г226.
5. Ахмедли М.К., Баширов Э.А., Абдуллаева Т.Э. // РЖХим. 1971. 23Г78.
6. Мирзаева Х.А., Татаев О.А., Казанбеков Р.Г., Клод Сувед. // Изв. высш. уч. завед., Хим. и хим. технол. 1990. 33. №5. С. 21.
7. Ганаго Л.И., Жарновская Л.А. // ЖАХ. 1973. 28. №5. С. 933.
8. Ганаго Л.И., Ковалева Л.В.// ЖАХ. 1982. 37. №7. С. 1209.
9. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. // Anal. chim. acta. 1993. 284. №1. P.149.
10. Ганаго Л.И., Алиновская Л.А., Иванова И.Ф., Ковалева Л.В.// ЖАХ. 1984. 39. №2. С. 251.
11. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В., Белолитцева Г.М. // ЖАХ. 1981. 36. №8. С. 1471.
13. Иванов В.М., Мамедова А.М.// Вестн. Моск. ун. Сер. 2. Химия. 2002. 43. №5. С. 291.
14. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., 1986.

Поступила в редакцию 03.06.03

## INTERACTION OF COPPER(II) AND TITANIUM(IV) WITH PYROGALLOL RED AND BROMOPYROGALLOL RED IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

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

*(Division of Analytical Chemistry)*

**Complexation of titanium(IV) and copper(II) 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 Ti(IV) and Cu(II) with PR and BPR were determined in the presence of cetylpyridinium bromide and OP-7.**