

УДК 546:811:543.43

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ СТАНУМУ (IV) З ТІОЦІАНАТ-ІОНАМИ ТА ХІНАЛЬДІНОВИМ ЧЕРВОНИМ. ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИЙ АСПЕКТ.

Хропіна А.Г., Базель Я.Р., Воронич О.Г.

Ужгородський національний університет, м.Ужгород

Олово не належить до числа поширених металів (вміст його у земній корі становить 0.04%), але широко застосовується в промисловості, народному господарстві, побуті. Так, наприклад, сплави олова з сур'ямом і міддю застосовують для виготовлення підшипників (олов'яні бабіти), а сплави олова і свинцю - припоїв. Багато олова використовується для виготовлення так званої "білої жести", а також матеріалів для атомної енергетики. Солі олова використовуються в текстильній промисловості, а його органічні сполуки одержали практичне застосування як стабілізатори вінілових смол, інсектициди та лікарські засоби [1]. Тому розвиток аналітичної хімії олова, розробка нових методів його визначення залишається актуальним і важливим завданням.

Відомо, що іони Стануму (IV) здатні утворювати комплекси з органічними реагентами, що містять донорні атоми Сульфуру, Оксигену, Нітрогену [1,2]. Проте селективність методів здебільшого невисока. Одними з кращих реагентів для фотометричного визначення Стануму (IV) вважаються похідні 2,3,7-триокси-6-флуорону [1-3]. Фенілфлуорон утворює із Sn(IV) оранжево-рожевий осад, який в кислому середовищі при малій кількості Стануму переходить в колоїдний розчин, забарвлений в оранжевий колір. При збільшенні концентрації сульфатної кислоти (понад 0,1 моль/л) чутливість реакції зменшується, тому слід строго дотримуватись оптимальних значень: рН 1. За таких умов величина молярного коефіцієнту світлопоглинання комплексу

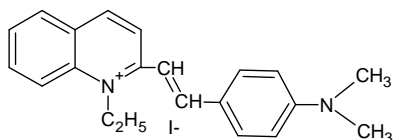
Стануму з фенілфлуороном становить $(5 - 8) \cdot 10^4$ ($\lambda = 490 - 510$ нм), але реакції заважає чимало сторонніх іонів (As^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Mo^{+5} , Sb^{+3} , Bi^{+3} , Ti^{+4} , а також PO_4^{-3}).

Відомі і інші реагенти цього типу (п-нітрофлуорон, піридил-3-флуорон, люмогаліон), та якихось суттєвих переваг вони не мають (такий же вузький інтервал оптимальної кислотності і невисока селективність) [1-3].

Для спектрофотометричного визначення мікрокількостей багатьох металів ефективними реагентами є основні барвники. Проте для Стануму (IV) описані тільки поодинокі випадки використання таких систем [4 - 8].

Метою даної роботи є дослідження реакцій тіоціанатних аніонних комплексів Sn(VI) з барвником хінальдіновим червоним в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) та розробка нової високочутливої та селективної методики спектрофотометричного визначення Стануму.

Вихідний розчин Стануму з титром 200 мкг/мл готували розчиненням точної наважки металічного олова в H_2SO_4 ($\rho = 1.84$) [9]. Розчини з меншою концентрацією Стануму готували відповідним розведенням вихідного в день експерименту дистильованою водою. Концентрацію тіоціанат-іонів у розчині створювали введенням NaSCN. Водні розчини барвника 2-[2-(4-диметил-амінофеніл)-1-етеніл]-1-етилхіноліній йодиду (хінальдіновий червоний, ХЧ) готували за точною наважкою препарату кваліфікації «ч.», попередньо перекристалізованого з метанолу.



2-[2-(4-диметил-амінофеніл)-1-етеніл]-1-етиліноліній йодид

Важливіші спектрофотометричні та протолітичні властивості його приведені в [10]. Для стабілізації утворених йонних асоціатів (ЙА) використовували водні розчини поверхнево активних речовин (ПАР). Кислотність середовища підтримували введенням сульфатної кислоти.

Методика експериментів була наступною. У пробірки вносили 0,2 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину олова, 0,1–1,5 мл 1 моль/л розчину тіоціанату натрію, 0,1–1,0 мл 10^{-3} моль/л розчину барвника хінальдінового червоного, 0,1–1,0 мл 0,5% розчину ПАР ОС–20 і доводили об'єм дистильованою водою до 5 мл. Вміст пробірок струшували і через 5–10 хвилин вимірювали оптичну густину на фотоколориметрі КФК–2МП або спектрофотометрах СФ–10 чи СФ–46. Паралельно проводили контрольний дослід (без Стануму).

Попередні дослідження показали, що Станум в присутності тіоціанат-іонів та барвника утворює малорозчинні у воді сполуки типу йонних асоціатів. Реакція супроводжується утворенням дрібнокристалічної суспензії, що стабілізується поверхнево-активними речовинами.

Одним із основних факторів, які визначають рівновагу утворення забарвленого комплексу, є концентрація іонів Гідрогену. В залежності від кислотності водної фази змінюється реакційна здатність і форма як барвника, так і комплексного аніону. Проведені дослідження показали, що максимальний вихід комплексу спостерігається в кислому середовищі в межах 0,01–0,04 моль/л H_2SO_4 . При вищій кислотності оптична густина зменшується внаслідок протонування барвника і отримання нереакційноздатної двозарядної форми [10]. При нижчій кислотності проявляється гідроліз Стануму.

Вплив концентрації барвника та тіоціанат-іонів вивчали при оптимальній кислотності середовища. На рис.1 наведено залежність оптичної густини йонних асоціатів Стануму від концентрації тіоціанат-іонів (а) та ХЧ (б). При малій концентрації тіоціанат-іонів ($< 0,04$ моль/л) вихід комплексу незначний. Із збільшенням концентрації тіоціанат-іонів оптична густина росте і досягає максимуму при вмісті 0,08–0,3 моль/л. Оптимальна концентрація барвника складає $(0,8–1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Зміна концентрації тіоціанат-іонів та барвника у вказаних межах практично не впливає на оптичну густину контрольного дослід (без Стануму).

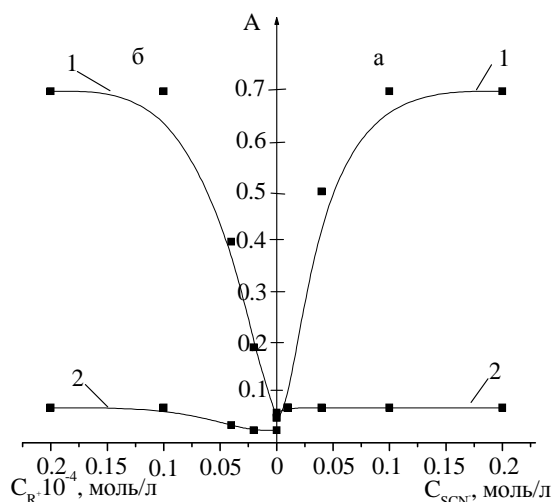


Рис.1. Залежність оптичної густини комплексу Стануму від концентрації тіоціанат-іонів (а) та ХЧ (б). $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л Sn(IV), 0,03 моль/л H_2SO_4 , 0,05% ОС - 20,

$l=1$ см, $\lambda=490$ нм.

а – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ХЧ

б – 0,1 моль/л SCN^-

1 – комплекс, 2 – контрольний дослід

Досліджено також вплив концентрації ПАР різної природи на спектрофотометричні характеристики ЙА, утворених тіоціанатними комплексами Стануму з ХЧ. Як показав експеримент, найбільш придатним для стабілізації комплексів виявився неіоногенний ПАР–ОС–20. Механізм дії ПАР в досліджуваній системі може бути наступним. Міцели НПАР в результаті гідрофобних взаємодій

солюбілізують частинки ЙА, запобігаючи їх агрегації. Тому число частинок – світлопоглинаючих центрів збільшується у порівнянні з системами, де захисних колоїдів немає. Тобто, під впливом міцел НПАР розчини ЙА наближаються до молекулярної ступені дисперсності.

Крім вказаних факторів, важливим є послідовність змішування компонентів. Кращі результати отримано, коли стабілізатор вводять в систему після зливання всіх компонентів. Отримані при такому порядку зливання компонентів розчини прозорі та інтенсивно забарвлені.

Для отримання відтворюваних результатів слід проводити вимірювання оптичної густини через 5–10 хвилин після зливання і перемішування розчинів компонентів. Комплекс є стійким на протязі 24 годин.

В оптимальних умовах комплексоутворення знято спектри світлопоглинання барвника хінальдїнового червоного та ЙА Стануму і розраховано їх основні спектрофотометричні характеристики. Максимум поглинання водних розчинів ХЧ знаходиться при 490 нм, а ЙА Стануму - при 520 – 530 нм (рис.2). За оптимальних умов комплексоутворення поглинання світла в межах 400 – 650 нм барвником не спостерігається; тобто, сигнал фону близький до нуля. Молярний коефіцієнт поглинання ЙА при стабілізації його ОС-20 досягає значень $(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$. Співвідношення компонентів у ЙА, встановлене методом ізомолярної серії, виявилось рівним $\text{Sn(IV):R}^+ = 1:2$, де R^+ - односторонній катіон барвника. Таким чином, склад утвореного ЙА можна записати у загальному вигляді формулою $[\text{Sn}(\text{NCS})_6]^{2-}[\text{R}^+]_2$.

Вивчено також вплив сторонніх іонів на реакцію комплексоутворення Стануму з тіоціанат-іонами та ХЧ. Визначенню не заважають лужні та лужноземельні елементи, Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , а також 2–10 кратні надлишки Zn^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} .

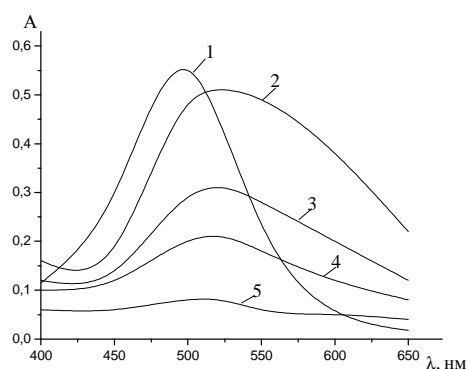


Рис.2. Спектри світлопоглинання водного розчину барвника хінальдїнового червоного (1,5) та ЙА Стануму (2 - 4).

1 : $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ХЧ
 2-5: 0,1 моль/л, SCN^- ; 0,05% ОС-20, 0,03 моль/л H_2SO_4 ; $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ХЧ
 2,0 $\cdot 10^{-5}$ моль/л Sn (2),
 1,0 $\cdot 10^{-5}$ моль/л Sn (3),
 0,5 $\cdot 10^{-5}$ моль/л Sn (4),

Отримані дані дозволили розробити нову методику спектрофотометричного визначення Стануму.

Методика визначення.

В пробірці відбирали аліквотну частину (0,2 мл) досліджуваного розчину, що містив 0,58–2,35 мкг Стануму, додавали 0,2 мл 0,6 моль/л розчину сульфатної кислоти, 0,5 мл 1 моль/л розчину NaSCN , 0,5 мл 10^{-3} моль/л розчину хінальдїнового червоного, 0,5 мл 0,5% розчину ОС-20 і доводили об'єм дистильованою водою до 5 мл. Розчин перемішували і через 5–10 хвилин вимірювали оптичну густину на КФК – 2 МП при 490 нм або СФ-46 при 530 нм в кюветках з $l=1,0$ см відносно води. Кількість Стануму знаходили згідно калібрувального графіку, отриманого за аналогічних умов. Закон Бугера-Ламберта-Бера справджується в межах 0,58 – 2,35 мкг/мл Стануму.

Розроблена методика апробована на штучних сумішах, а також на напівпровідникових зразках складу Sn-P-S та Sn-Pb-P-S.

Мікронаважки проби (2–20 мг) розчиняли при нагріванні в 1–2 мл суміші $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (2:1:2) з додаванням 2–3 краплин бромної води. Розчин випаровували досуха і залишок розчиняли в 5 мл 1 моль/л розчину H_2SO_4 . Одержаний розчин

переносили в мірну колбу на 50 мл і доводили до мітки дистильованою водою. В пробірку відбирали аліквотну частину досліджуваного розчину і далі визначення проводили як описано вище. Кількість Стануму знаходили за калібрувальним графіком або методом добавок.

Література

1. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. - М.: Наука, 1975.- 250 с.
2. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачиш Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: мир. -1979, -751 с.
3. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. - М.: Мир, 1985.С.246 – 249.
4. Киш П.П., Балог Й.С., Гадар С.С. Комплексообразование олова (IV) с роданид-ионами и трифенилметановыми красителями в присутствии ПАВ // Укр. хим. журн.-1987.-Т.53, №10. – С.1076-1079.
5. Живописцев В.П., Селезнева Е.А., Брагина З.И., Липчина А.П. Определение малых количеств олова с 4-диметиламинофенил-4'-

метилбензиламинофенил-антипирил-карбинолом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1966. №141.-С.213-221.

6. Живописцев В.П., Селезнева Е.А., Минина В.С., Брагина З.И. Антипириновые красители как аналитические реагенты // Журнал аналитической химии.-1971.-26, №4.-С.761-763.

7. Li Z., Xu Q. Сравнительное изучение чувствительных систем для спектрофотометрического определения ионов металлов [в виде] анионных тиоцианатных комплексов с [помощью] кристаллического фиолетового // Anal.Chem. – 1899. – 16, №11. – С.974-979.

8. Li Z., Xu Q. Высокочувствительная цветная реакция олова в системе $\text{Sn}(\text{SCN})_6^{2-}$ - Этиловый фиолетовый – поливиниловый спирт – гуммиарабик и спектрофотометрическое определение следов олова // Cement. – 1988. - №5. – С.390-393, 397.

9. Бабко А.К., Карнаухова Н.Н. Сравнительное изучение реагентов для фотометрического определения четырехвалентного олова // Журнал аналитической химии.-1967.-Т.22,№6.-С.868-875.

10. Киш П.П., Базель Я.Р. Состояние цианиновых красителей в растворах //Известия вузов. Химия и хим.технол. - 1992. - Т.35, N1. - С.80-84.

REACTIONS COMPLEXATION OF TIN WITH THIOCYANATE-IONS AND DYE CHINALDIN RED. CHEMICAL-ANALYTICAL ASPECT

Khropina A.G., Bazel Y.R., Voronych O.G.

The effect of different factors on the complexation of tin with thiocyanate ions and dye chinaldin red in the presence of surfactants has been studied. Optimal conditions for the complexes formation have been studied. A highly sensitive and selective method of determination of tin has been worked out.