

УДК 732.742

## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕЯКИХ ІОННИХ АСОЦІАТИВ НІКОЛУ ТА КОБАЛЬТУ

<sup>1</sup>Балог Й.С., <sup>2</sup>Молнар Д.І

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет

<sup>2</sup>Мукачівський технологічний інститут

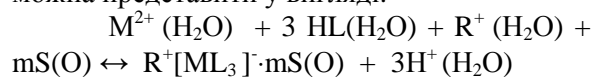
Дослідженню хіміко-аналітичних характеристик та аналітичному застосуванню іонних асоціатів Ніколу та Кобальту.

Склад ІА, що екстрагуються, визначали в оптимальних умовах утворення та екстракції різними фотометричними методами [1], а для ІА Кобальту також і радіометрично. Методом ізомолярних серій, прямої лінії Асмусу, зсуву рівноваги, тангенсів кутів нахилу та відносного виходу Старика та Барбанеля знайдено, що молярне співвідношення в ІА, що екстрагують  $M^{2+}$ :  $HL$ :  $R^+$  = 1:3:1 (де  $M^{2+}$  - Ni(II), Co(II),  $R^+$  - катіони ціанінового барвника,  $HL$  - нітрозонафтол). Методом зсуву рівноваги знайдено також тангенс куту нахилу білогарифмічної залежності в координатах  $\lg A/(A_0 - A) - \lg[H^+]$ , який дорівнює 3.

Для оцінки сольватації ІА вилучали ізоб'ємними сумішами гомологів бензену та гексану (останній не вилучає ІА). В системі  $Ni^{2+}$  -  $HA$  - ДІК -  $S$  ступінь вилучення ІА різними екстрагентами описується рівнянням  $\lg A_{IA} = k + m \lg C_S$ , де  $C_S$  - молярна концентрація бензену, толуену і т.д. в гексані [2]. Значення сольватних чисел ( $m$ ) для

різних екстрагентів коливається в межах 5,0 – 7,6. В зв'язку з цим, процес сольватації при вилученні ІА Ніколу (Кобальту) з ЦБ кількісно описати ускладнено.

Рівновагу екстракції ІА Ніколу та Кобальту ( $M^{2+}$ ) органічними розчинниками можна представити у вигляді:

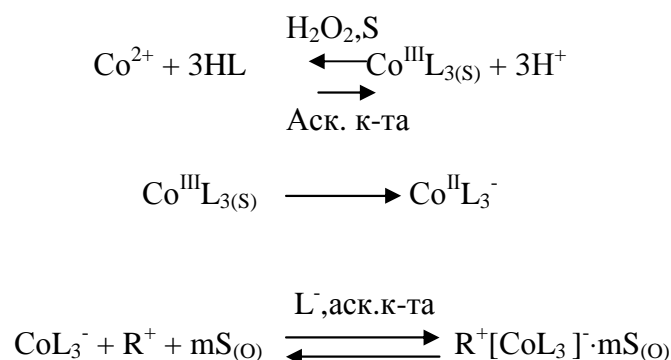


Константа екстракції рівна

$$K_{ex} = \frac{[R^+[ML_3] \cdot mS]_{(O)} [H^+]^3}{[M^{2+}] \cdot [HL]^3 \cdot [R^+] \cdot [S]^m}$$

Після перетворення цього виразу та враховуючи постійність концентрації та співвідношення компонентів, за формулою  $\lg K_{ex} = \lg K_D - \lg[R^+]$ , розраховували уявні значення констант екстракції (табл.3). Незначне розходження значень  $K_{ex}$ , очевидно, підтверджує правильність рівняння утворення та екстракції ІА.

Процес утворення та екстракції ІА Кобальту в двостадійному варіанті можна представити за схемою:



**Таблиця 3.** Константи екстракції ІА Ніколу та Кобальту з нітрозонафтолами та ціаніновими барвниками (екстрагент – толуен)

Сстема ІА	$K_{ex}$	Сстема ІА	$K_{ex}$
$Ni^{2+}$ - НА - ДІЦ	$(1,95 \pm 0,41) \cdot 10^4$	$Ni^{2+}$ - НА - ДАІК	$(5,02 \pm 0,35) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$ - НА - ДІК	$(2,73 \pm 0,36) \cdot 10^4$	$Ni^{2+}$ - НА <sub>1</sub> - ДАІК	$(4,12 \pm 0,36) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$ - НА <sub>1</sub> - ДІК	$(2,46 \pm 0,29) \cdot 10^4$	$Co^{2+}$ - НА - ДІК	$(2,51 \pm 0,29) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$ - НА - ДІДК	$(4,68 \pm 0,41) \cdot 10^4$	$Co^{2+}$ - НА - ДАІК	$(2,75 \pm 0,33) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$ - НА <sub>1</sub> - ДІДК	$(3,77 \pm 0,36) \cdot 10^4$	$Co^{2+}$ - НА - ДБТК	$(2,42 \pm 0,27) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$ - НА - ДАБТК	$(4,75 \pm 0,33) \cdot 10^4$	$Co^{2+}$ - НА - ДБТІК	$(2,25 \pm 0,31) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$ - НА - ДІТК	$(1,62 \pm 0,21) \cdot 10^4$		

Константи стійкості ( $\beta$ ), що характеризують дисоціацію ІА Ніколу та Кобальту в екстракті (толуені), визначали методом розведення (табл.4), за формулою

$\beta = (1 - \alpha) / \alpha^2 \cdot CM^{2+}$  (де ступінь дисоціації ІА  $\alpha = \Delta A / (\sqrt{n} - 1)$  при розведенні в  $n$  разів).

**Таблиця 4.** Розрахункові значення констант стійкості ІА в толуені

Екстракційна система	$\beta \pm \Delta\beta$	Екстракційна система	$\beta \pm \Delta\beta$
$Ni^{2+}$ – НА – ДІК - S	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$Co^{2+}$ – НА - ДІК - S	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^8$
$Ni^{2+}$ – НА – ДІДК – S	$(8,2 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$Co^{2+}$ – НА <sub>1</sub> - ДІК - S	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^8$
$Ni^{2+}$ – НА – ДАІК - S	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$Co^{2+}$ – НА - ДАІК - S	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^8$
$Ni^{2+}$ – НА – БДІК - S	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$Co^{2+}$ – НА – ДІДК - S	$(7,5 \pm 0,4) \cdot 10^7$
$Ni^{2+}$ – НА - ДІТК - S	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$Co^{2+}$ – НА – ДІТК - S	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^7$

Досліджені електронні та ІЧ спектри барвників та їх ІА Ніколу та Кобальту. На основі спектрів показано, що взаємодія  $M^{2+}$  з НЛ має хелатний характер, а  $ML_3$  з катіоном ЦБ характер іонної асоціації. За допомогою електронних спектрів екстрактів ІА, що отримані в оптимальних умовах, розраховані їх основні спектрофотометричні характеристики. Ступінь вилучення Ніколу та Кобальту в

виділі ІА визначали фотометричним методом багаторазової екстракції та радіометричним для ІА Со.

Високі значення  $\epsilon$  в екстракційних системах  $Ni^{2+}(Co^{2+})$  – НЛ - ЦБ – S дозволили розробити екстракційно-фотометричні методики з низькою границею визначення Ніколу та Кобальту.

Досліджені шляхи підвищення вибіркості визначення Ni та Со в

вигляді ІА. При екстракції ІА Ніколу підвищення вибірковості досягається за рахунок регулювання рН середовища водного розчину, підбором екстрагенту (практично інертного толуену) та барвнику. Визначенню Ніколу у вигляді ІА з 1-нітросо-2-нафтолом і ДІДК не заважають 200-1000 кратні кількості лужних та лужноземельних елементів, 100-300 кратні кількості Al, Zn, Mn(II), Co(II), Fe(II), Cu(II), Sn(II), Cr(III), Bi(III). Таким чином, вибірковість визначення Ніколу вища в порівнянні з таким широко вживаним фотометричними реагентами на Ніколь як диетилдитіокарбамінат і діоксими (диметилгліоксим,  $\alpha$ -фурилдіоксим,  $\alpha$ -бензилдіоксими та ін.). З цими реагентами без попереднього виділення Ніколу його визначенню мішають Co(II), Cu(II), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Bi(III). Екстракція ІА Ніколу з іншими ЦБ характеризується також високою вибірковістю, а за чутливістю перевищує (в 3-5разів) відомі фотометричні методи визначення Ніколу.

Вибірковість визначення Кобальту у вигляді ІА з ЦБ (ДІК, ДАІК, ДАБТК, ДБТК) у двостадійному варіанті головним чином визначається

високовибірковою екстракцією у вигляді подвійного комплексу з нітросонафтолом, але характеризується більш високою чутливістю (в 2-3 рази). Наприклад, визначенню Кобальту у вигляді ІА з 1-нітросо-2-нафтолом та ДІК не мішають  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$  – кратні кількості лужних та лужноземельних елементів, 100-500 – кратні кількості Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II, III), Ni(II), Cu(I, II), Zn(II), Zr(IV), V(V), Mo(VI), W(VI), Ag(I), Au(I, III), Cd(II), Sn(II, IV), Te(IV), Hg(I, II), Tl(III), Pb(II), Bi(III). Вибірковість запропонованих форм ІА Кобальту з НЛ та ЦБ значна краща за селективність аналітичних форм ІА в системах  $\text{Co}^{2+} - \text{NCS}^-$  - ОБ (ОБ – трифенілметанові, родамінові, ціанінові барвники).

#### Література

1. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.-М.:Наука, 1970.-219с.

2. Балог Й.С., Молнар Д.І. Комплексоутворення та екстракція в системі Ni(II) –нітросонафтоли – основний барвник //Наук.вісник Ужгород. Ун-ту. Серія Хімія.- 1998.-№3.- С. 144-146.

## CHEMICAL- ANALYTIC CHARACTERISTIC OF IONIC ASSOCIATION OF NICKEL AND COBALT

**Balogh J.S., Molnar D.I.**

The investigation of general properties and peculiarities of complex- and IA-formation of ions nickel (II) and cobalt(II) with nitrosonaphthols and cyanine dyes. The optimal condition for extractive-photometric determination of ions Ni(II) and Co(II) as an ionic association with show reagents has been found.