

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

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1 В ВОДНОМ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

Изучены особенности комплексообразования в редокс-системе ванадий (V)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, сопровождающегося гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения в ближнюю УФ-область электронного спектра. Определены состав, заряд и основные химико-аналитические характеристики образующегося комплексного соединения в водно-этанольном растворе. Изучено влияние различных физических и химических факторов на кинетику реакции. Данная редокс-реакция может быть положена в основу селективных спектрофотометрических методик определения ванадия (V) в сложных по составу объектах.

*ВВЕДЕНИЕ.* Среди загрязнителей биосферы антропогенного характера наибольшую опасность представляют тяжелые металлы, поскольку они способны накапливаться, длительно хранить свою активность и оказывать негативное влияние на природные экосистемы. Физиологическое действие металлов (Me) на живые организмы связано с их природой, концентрацией, типом соединений, в которых они существуют в объектах окружающей среды и проявляется двойственно: в принципе, являясь токсичными элементами [1], в малых концентрациях они играют важную биологическую роль в жизнедеятельности многих представителей как животного, так и растительного мира, в том числе и человека.

Одним из таких металлов является ванадий, повышенная концентрация которого оказывает достаточно сильное токсическое действие на живые организмы, однако в крови некоторых морских иглокожих его содержание достигает 10 % [2]. В то же время низкое содержание ванадия приводит к снижению хлорофилла в растениях, к различным заболеваниям животных. Как биоэлемент ванадий в организме человека снижает уровень холестерина, нормализует углеводородный обмен [3], регулирует водно-солевой баланс, процессы кроветворения и пр. [4].

Основными источниками поступления ванадия в окружающую среду являются сточные воды различных производств — химических, нефтеперерабатывающих, черной и цветной металлургии и др. Токсичность соединений ванадия обуславливает необходимость кон-

троля иногда очень малого его содержания в объектах различного происхождения.

В настоящее время известно большое количество химических и физико-химических методов определения ванадия [5]. Однако наибольшее распространение получили спектрофотометрические методы (СФМ), что обусловлено простотой и надежностью анализа, использованием относительно недорогих реагентов и оборудования. Большинство СФМ определения ванадия (IV,V) основано на реакциях комплексообразования с органическими реагентами (ОР), из которых наиболее широко известны: 4-(2-пиридилазо)-резорцин [6], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [7], N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, сульфоназо, ксиленоловый оранжевый и др. [5], взаимодействие с которыми характерно и для других металлов.

Значительно больший интерес в аналитической практике вызывают реакции комплексообразования, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) химической системы [8]. Преимуществом таких реакций, с точки зрения их избирательности, является ограниченный круг металлов, способных принимать участие в реакциях комплексообразования, так как зачастую величина ОВП некоторых редокс-пар металлов является недостаточной для начала окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в системе Me—ОР без использования дополнительных активационных факторов — введения вспомогательных редокс-компонентов или подведения внешнего потенциала. К числу подобных реакций можно отнес-

ти взаимодействие ванадия с производными анилина, бензидина, дифениламина, пирогаллола [9, 10]. Однако не все предложенные ОР являются достаточно селективными реагентами и в основном применяются для определения ванадия в водах, нефтепродуктах и некоторых промышленных образцах.

Примером высокоселективных редокс-реакций может служить взаимодействие азореагента 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин — КАН) с такими металлами, как Cr(VI), Hg(II), Ce(IV), Mn(VII) [11—14], имеющими достаточно высокий ОВП для своих редокс-пар.

В настоящей работе изучены особенности комплексообразования V(V) с КАН, сопровождающееся ОВР в водных и водно-органических растворах, а также основные физико-химические характеристики продукта такого взаимодействия методами спектрофотометрии и потенциометрии.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.** Исходные растворы V(V) готовили растворением точных навесок  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной концентрированной  $\text{HNO}_3$  (рН 2), точную концентрацию которых устанавливали титриметрически с использованием аскорбиновой кислоты и индикатора вариаминового синего, согласно методике [15]. Исходные растворы КАН с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой, средней интенсивности полосой при  $\lambda_{\text{макс}}$  530 нм [16]. Предварительными экспериментами установлено, что комплексообразование в системе V(V)—КАН сопровождается значительным гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения (530 нм) и появлением новой полосы с максимумом светопоглощения при 365 нм, что, несомненно, является свидетельством нарушения сопряженности  $\pi$ -связей в хромофорной системе реагента за счет ОВР.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы V(V) и КАН с концентрациями в пределах  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> смешивали в разных мольных соотношениях V(V):КАН 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 в диапазоне рН 0—8 ( $\Delta$ рН 1). Действие различных физических и химических факторов на кинети-

ку реакции, а также состав и устойчивость ее продуктов изучали нагреванием реакционных смесей на водяной бане, обработкой микроволновым (МВ) (частота излучения 2450 МГц) и ультразвуковым (УЗ) излучениями (15—45 кГц), введением различных объемов диполярных растворителей (ДР) (до 25 % об. этанола, ацетона, ацетонитрила, диметилсульфоксида). Светопоглощение реакционных смесей регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200—700 нм при толщине поглощающего слоя 1 см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации.

Редокс-метрическое титрование растворов ванадия (V) ( $C_{\text{V(V)}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{V(V)}} = 3$  мл) проводили в термостатическом режиме ( $t = 80 \pm 1$  °С), постепенно добавляя водный раствор КАН ( $\Delta V = 1$  мл;  $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) с непрерывным фиксированием изменения величины ОВП реакционной смеси на иономере ЭВ-74 с платиновым электродом в качестве индикаторного.

Для доказательства наличия V(III) во вновь образованной химической системе вследствие ОВР использовали прием “перехвата” ионов трехвалентного ванадия конкурирующими лигандами (к.л.) щавелевой и винной кислот [17]. Определение заряда КС осуществляли экстракционно-фотометрическим методом [11]; экстрагентом служил бензонитрил (х.ч.), а противоионами для нейтрализации отрицательного заряда КС, в структуру которого входят ионизированные сульфогруппы, выступали катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) — цитилпиридиний хлорид (ЦПС), этоний (Эт).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Ранее [11—14] нами показано, что для металлов переменной валентности, способных вступать в ОВР с КАН, важным и необходимым является величина ОВП их редокс-пар. Например, Fe(III) не реагирует с КАН в широком интервале рН, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании, вследствие недостаточной величины ОВП его редокс-пары ( $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$  В). Установлено [18], что к числу металлов, взаимодействующих с КАН по окислительно-восстановительному механизму, относится ванадий (V), редокс-пара которого имеет значительную величину ОВП ( $E^0(\text{VO}^{3+}/\text{V}^{3+}) = 1.26$  В).

Оптимальную величину рН комплексооб-

разования в системе V(V)—КАН установили спектрофотометрическим методом при длине волны  $\lambda_{\text{макс}}$  365 нм, принятой за аналитическую (рис. 1). Из кривой зависимости  $A=f(\text{pH})$  следует, что максимальное светопоглощение в системе приходится на pH 0 (4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Для подтверждения окислительно-восстановительного характера реакции комплексообразования проведено потенциометрическое редокс-титрование водного раствора V(V) водным раствором КАН при  $\text{pH}_{\text{опт}}$  0 (рис. 2). Как видно из кривой, заметный скачок титрования с ярко выраженной точкой эквивалентности при

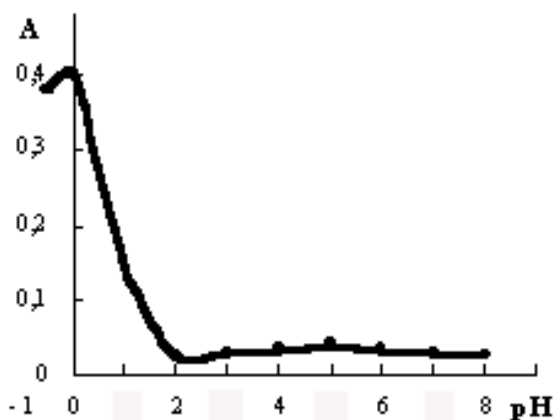


Рис. 1. Связь интенсивности светопоглощения КС с кислотностью среды в редокс-системе V(V)—КАН.  $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{КАН}} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

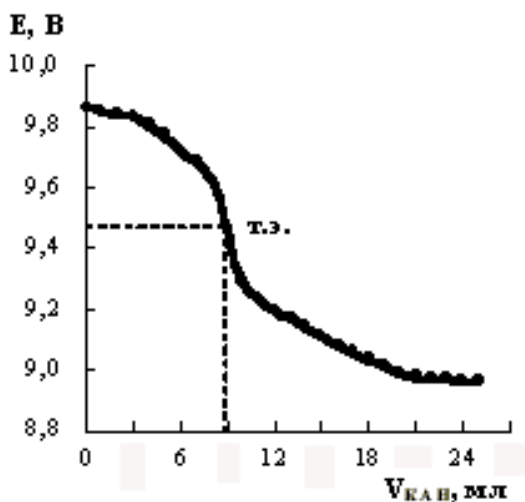


Рис. 2. Кривая редоксметрического титрования раствора V(V) раствором КАН.  $C_{V(V)} = C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{V(V)} = 3$  мл.

соотношении 1:3, а также значительное снижение величины ОВП в химической системе на 0.10 В дает основание утверждать об окислительно-восстановительном механизме комплексообразования в системе V(V)—КАН.

Исследование кинетики данной реакции позволило установить, что для ее завершения при температуре  $20 \pm 1$  °С необходимо не менее 8—9 ч. Причем после ее окончания, о чем свидетельствует постоянство величины светопоглощения, в течение 5 мин начинается помутнение реакционного раствора и формирование хлопьевидной взвеси. Стабилизация водных растворов исследуемой системы осуществлялась поочередным введением в реакционную смесь различных объемов ДР [19]. Из всех использованных растворителей только в случае 25 % об. этанола получен максимальный эффект надежной и долговременной гомогенизации растворов. В дальнейшем все физико-химические исследования целевого КС изучали в водно-этанольных растворах. Причем следует подчеркнуть, что рассмотренные ДР не выступают в роли активаторов данной реакции, а только как гидрофилизаторы молекул КС, способствующие удерживанию их от агрегации и формирования гетерогенной системы.

С целью активации кинетики ОВР и комплексообразования изучено влияние температуры, МВ- и УЗ-излучений (рис. 3). Установлено, что воздействие последнего малоэффективно вследствие длительности процесса (более 2 ч), что затрудняет его практическое применение в химическом анализе (рис. 3, а). Сравнительный анализ кривых (рис. 3, б, в), указывает на преимущество МВ-излучения по сравнению с нагреванием на кипящей водяной бане (15—20 мин) и позволяет провести реакцию за 5 мин.

Для доказательства состава КС в водно-этанольном растворе реагирующих компонентов использовали классические спектрофотометрические методы, которые оперируют равновесными концентрациями всех трех компонентов, составляющих данную редокс-систему (рис. 4 — насыщение по металлу (а), метод изомольярных серий Остромысленского—Жоба (б) и Бента—Френча (в)). Как видно, точки перегибов на кривых рис. 4, а, б и прямолинейная зависимость на рис. 4, в однозначно свидетельствуют об оптимальном соотношении в системе V(V):КАН=1:3.

Рассчитанный молярный коэффициент све-

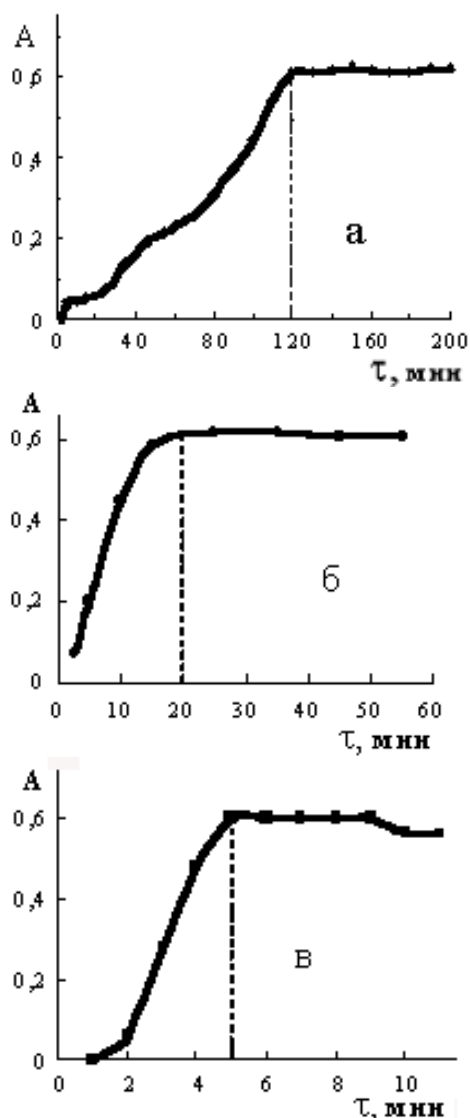


Рис. 3. Действие физических факторов на скорость реакции комплексообразования ванадия (V) с КАН: а – УЗ-излучение; б – нагревание на водяной бане; в – МВ-излучение.  $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

топоглощения образующегося КС  $\epsilon_{365\text{нм}} = 1.6 \cdot 10^4$  указывает на достаточную чувствительность реакции; константа устойчивости КС порядка  $10^9$  свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе, что, несомненно, связано с эффектом хелатирования в процессе комплексообразования. Дополнительным подтверждением этому являются постоянство интенсивности светопоглощения при  $\lambda_{\text{макс}} 365$  нм в течение длительного времени (более недели).

Весомым аргументом в пользу ОВР в сис-

теме V(V)—КАН, в результате которой V(V) восстанавливается до V(III), а КАН окисляется до кармоазона, может служить эксперимент по “перехвату” ионов V(III) в момент начала ОВР. При этом в присутствии дикарбоновых кислот светопоглощение такой реакционной смеси заметно падает, что определенно свидетельствует о том, что ионы трехвалентного ванадия связываются указанными кислотами в бесцветные, хорошо растворимые комплексы, а молекулы кармоазона остаются в растворе несвязанными (рис. 5, а).

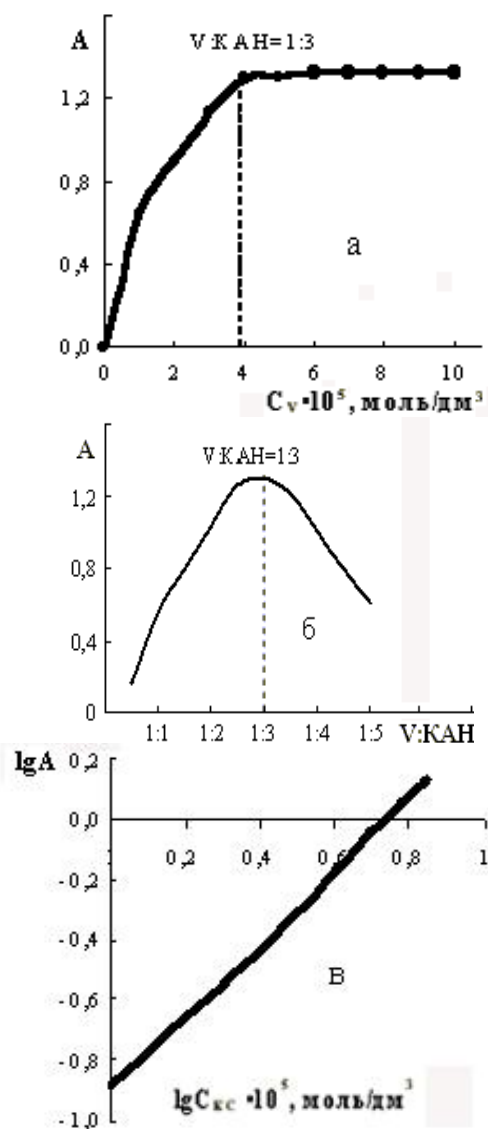


Рис. 4. Компонентный состав продукта взаимодействия в системе V(V)—КАН.  $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

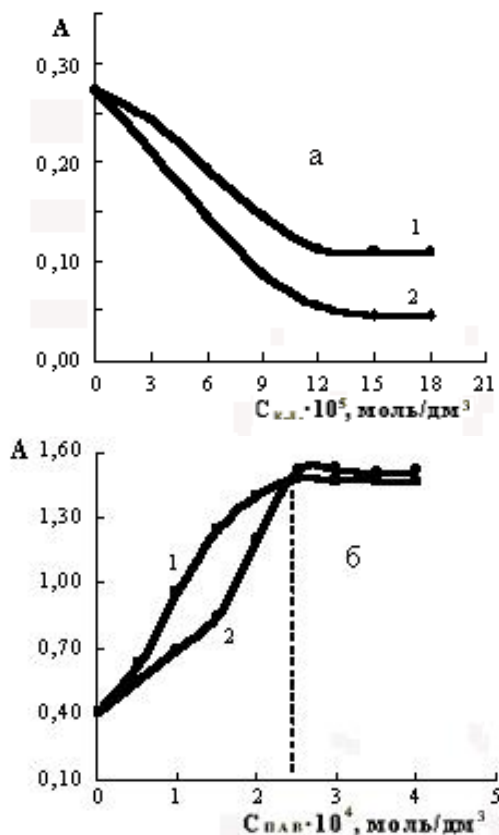


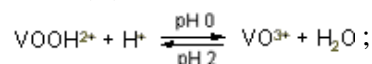
Рис. 5. Зависимость интенсивности светопоглощения: *a* — водно-этанольного раствора редокс-системы V(V)—КАН от количества конкурирующих лигандов (1 — щавелевая кислота, 2 — винная кислота;  $C_{V(V)} = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>); *б* — экстракта КС в виде ионной пары КС—ПАВ от концентрации ПАВ (1 — Эт, 2 — ЦПСИ;  $C_{КС} = 0.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Принимая во внимание состав Me:КАН = = 1:3, а также наличие в молекуле лиганда не менее двух центров возможной локализации химических связей (атомы кислорода и азота), можно утверждать, что вокруг одного атома V(III) координируются три молекулы лиганда бидентатного характера с внешнесферными ионизированными сульфогруппами, что в целом и обуславливает отрицательный заряд КС, равный 6<sup>-</sup>, величина которого соответствует их количеству. Учитывая исходную концентрацию КС  $0.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, можно говорить о моменте полной нейтрализации шестизарядного анионного комплекса ( $C_{ПАВ} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования, которые однозначно указывают на заряд

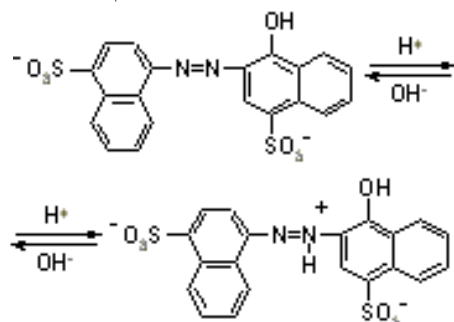
КС — 6<sup>-</sup>, независимо от величины положительного заряда и структурных особенностей ПАВ (рис. 5, б).

На основе полученных результатов все протекающие процессы в данной редокс-системе можно описать в виде следующей схемы:

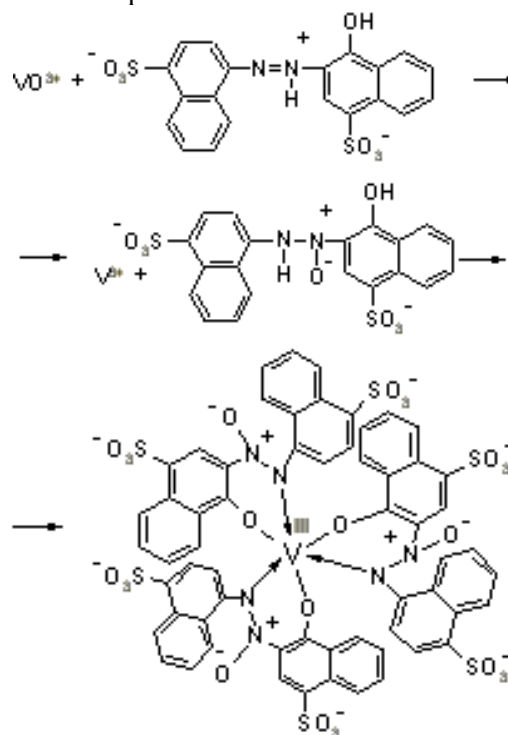
1 — протолиз V(V) [20]:



2 — ионизация КАН:



3 — взаимное окисление-восстановление и комплексообразование:



Таким образом, изучены особенности комплексообразования в редокс-системе ванадий (V) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1,

которое сопровождается ОВР и, как следствие, гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения при 530 нм до 365 нм. Определены состав, заряд и основные химико-аналитические характеристики продукта взаимодействия в водно-этанольном растворе. Изучено влияние различных физических и химических факторов на кинетику данной редокс-реакции. Показано преимущество действия МВ-излучения на реакционную смесь по сравнению с нагреванием на кипящей водяной бане и УЗ-излучением. Установлено, что из числа рассмотренных ДР этанол выступает не в роли активатора реакции, а как стабилизатор химической системы в целом и, в частности, устойчивости комплексного соединения в растворе. Данная редокс-реакция может быть положена в основу при разработке селективных спектрофотометрических методик определения ванадия (V) с использованием в качестве редокс-реагента кармоазина в сложных по составу объектах.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено особливості комплексоутворення в редокс-системі ванадій (V)—4-сульфо-2(4'-сульфонафтальін-1'-азо)нафтол-1, що супроводжується гіпсохромним зсувом основної смуги поглинання у ближню УФ-область електронного спектра. Визначено склад, заряд і основні хіміко-аналітичні характеристики утвореної комплексної сполуки у водно-етанольному розчині. Вивчено вплив різних фізичних і хімічних чинників на кінетику реакції. Дана редокс-реакція може бути покладена в основу селективних спектрофотометричних методик визначення ванадію (V) у складних об'єктах.

**SUMMARY.** Peculiarities of complex-formation in redox system vanadium (V)—4-sulfo-2(4'-sulfonaftalin-1'-azo)-naphthol-1, accompanied by a hypsochromic shift of the main absorption band in the near UV-region of the electronic spectrum are studied. The composition, charge and basic chemical-analytical characteristics of the resulting complex compound in a water-ethanol solution. The influence of various physical and chemical factors on the reaction kinetics are studied. This redox reaction can be the basis for selective spectrophotomet-

ric methods for determination of vanadium (V) in the complex composition of objects.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К. // Сорос. образоват. журн. -1998. -№ 5. -С. 23—29.
2. Шапошникова И.А., Болгова И.В. Таблица Менделеева в живых организмах. -М.: БИНОМ, 2010.
3. Голубев М.А., Городецкий В.К., Аниськина А.П. и др. // Вопросы мед. химии. -2000. -46, № 4. -С. 67—71.
4. Скальный А.В., Рудаков И.Л. Биоэлементы в медицине. -М.: Мир, 2004.
5. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. - М.: Наука, 1981.
6. Taylor M.J.C., Marshall G.D., Williams S.J.S., J.F. van Staden. // *Analyt. Chim. Acta.* -1996. -329, № 3. -С. 275—284.
7. Таиенов А.К., Досмагамбетова С.С., Шегебаева Г.Ш., Карибаева А.К. // *Вестн. Казан. национ. ун-та.* -2003. -№ 4. -С. 56—58.
8. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. // *Вестн. Одесск. национ. ун-та.* -2009. -14, вып. 11—12. -С. 23—47.
9. Алиева Р.А., Аббасзаде Г.Г., Чырагов Ф.М. // *Химия и хим. технология.* -2003. -46, № 3. -С. 87—90.
10. Kumar Suresh K., Suvardhan K., Krishnaiah L. et al. // *Talanta.* -2007. -71, № 2. -С. 588—595.
11. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербак Т.М. // *Укр. хим. журн.* -2008. -74, № 7. -С. 7—12.
12. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // *Вісн. Харків. ун-ту.* -2008. -Вип. 16(39), № 820. -С. 136—141.
13. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н. // *Укр. хим. журн.* -2009. -75, № 12. -С. 106—110.
14. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // *Методы и объекты химического анализа.* -2010. -5, № 3. -С. 172—178.
15. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
16. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // *Методы и объекты химического анализа.* -2009. -4, № 1. -С. 11—17.
17. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
18. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // XXV Международ. Чугаевская конф. по координац. химии, 2011. -Суздаль: Иваново. -С. 290.
19. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
20. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.