

УДК 541.127.2+546.73 : 547.565.2

Илле ИОХАННЕС

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КИНЕТИКУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА С 4-НИТРОЗО- -2,5-ДИМЕТИЛРЕЗОРЦИНОМ

*Ille JOHANNES. ELEKTROLÜÜTIDE MOJU KOOBALTI JA 4-NITROSO-2,5-DIMETUULRESORT-
SIINI VAHELISE KOMPLEKSI MOODUSTUMISE KINEETIKALE*

*Ille JOHANNES. THE EFFECT OF ELECTROLYTES ON THE KINETICS OF THE FORMATION
OF THE COMPLEX OF COBALT WITH 4-NITROSO-2,5-DIMETHYLRESORCINOL*

(Представил Ю. Канн)

В [1] выдвинуто предположение, что в слабокислой среде катион кобальта образует с 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином (АН) внутрисферный красный комплекс $[\text{Co}(\text{III})\text{A}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-2}]\text{A}$ (CoA_3) в основном через не отличающийся по цвету от реагента внешнесферный комплекс $[\text{Co}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{A}_2$ (CoA_2). Поэтому скорость образования CoA_3 в зависимости от спектрофотометрически установленных концентраций кобальта и АН подчиняется кинетическому уравнению псевдочетвертого порядка со ступенчато понижающейся константой скорости.

Известно, что ионная среда может влиять на константу устойчивости комплексов и константу скорости комплексообразования как в результате изменения коэффициентов активности, так и путем специфического взаимодействия между комплексообразующими реагентами и «посторонними» электролитами. В [1] для регулирования рН использовали ацетатный буфер при ионной силе 0,005. Одной из возможных причин ступенчатого образования CoA_3 может быть связывание части кобальта в исходном растворе в ацетатный комплекс. Для проверки этой гипотезы исследовали влияние ацетата, хлорида, нитрата и сульфата щелочных металлов на кинетику образования CoA_3 .

Экспериментальная часть. Концентрация кобальта в исследуемых исходных растворах была 0,2 моль/м³, концентрация АН, эквивалентная кобальту, — 0,6 моль/м³, концентрация ацетат-, хлорид-, нитрат- или сульфат-ионов — 5, 10, 100 и 500 г-экв/м³. Температура растворов — 20—22 °С.

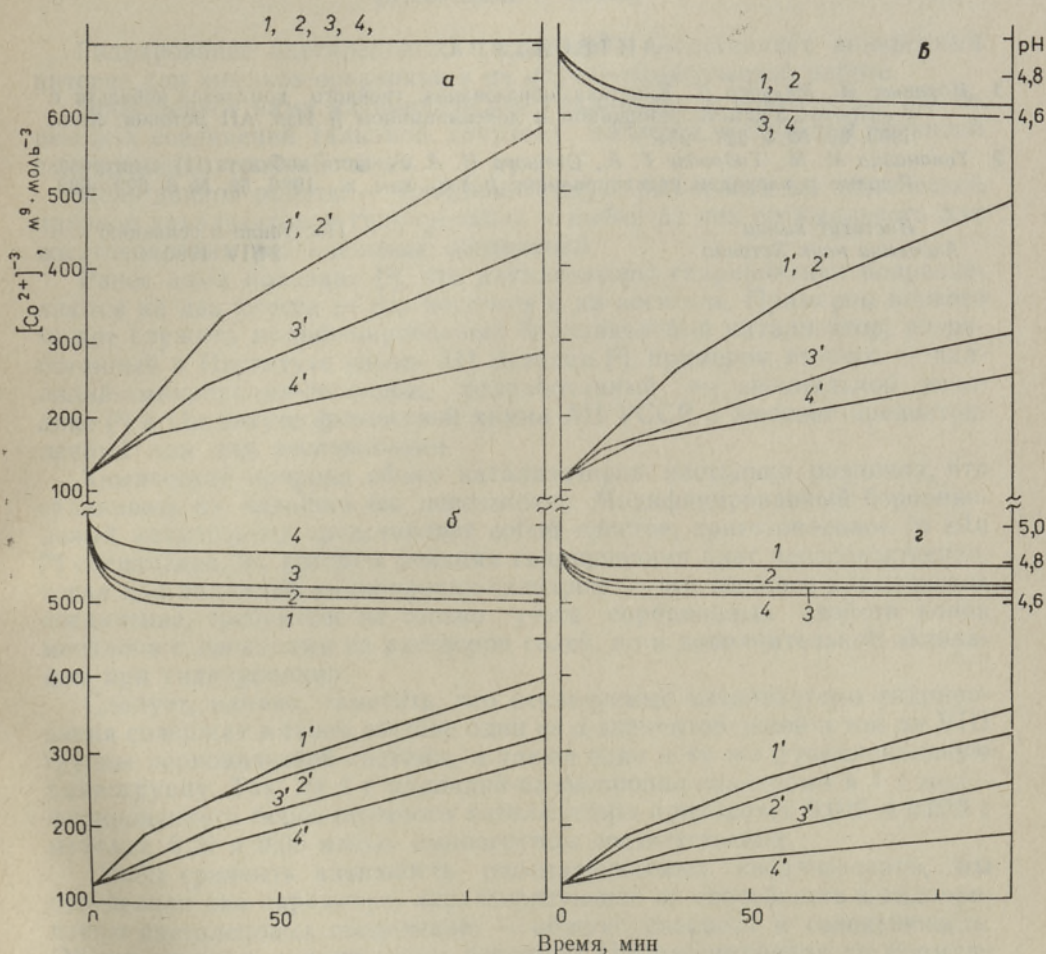
Исходные растворы получали смешением аликвотов 0,02 М раствора АН и 2 н. раствора CH_3COOH , HCl , HNO_3 или H_2SO_4 с последующим доведением рН среды 2 н. раствором NaOH до величины 5,0 и объема раствора в мерной колбе до метки. Началом реакции считали момент прибавления к полученному раствору 0,1% (по объему) 0,2 М раствора сульфата кобальта. Зависимость изменения оптической плотности от времени измеряли на спектрофотометре SPEKOL 11 с кюветами 10 мм при 540 нм. Величину рН растворов измеряли на приборе рН-262.

Концентрацию кобальта $[\text{Co}^{2+}]$, не связанного в данный момент в комплекс CoA_3 , рассчитывали по измеренным оптическим плотностям с помощью уравнения (1) из [1].

Обсуждение результатов. Во всех проведенных опытах наблюдалось, аналогично [1], две стадии образования CoA_3 . На обеих стадиях кинетика реакции описывается линейной зависимостью между $[\text{Co}^{2+}]^{-3}$ и временем, причем на первой стадии скорость реакции всегда выше, чем на второй

(рисунк). В кривых концентрации кобальта эта двухстадийность наиболее ярко выражается в случае растворов ацетата натрия (рис. а), в присутствии которого величина рН в процессе не меняется. В случае растворов нейтральных электролитов, не обладающих буферной емкостью (рис. б, в, г), двухстадийность процесса явно отражается на кривых рН. Кривые же $[\text{Co}^{2+}]^{-3}$ теряют четкую ступенчатость из-за повышения кислотности среды в ходе первой стадии процесса.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследованные электролиты понижают скорость образования CoA_3 . Это влияние солей повышается в ряду $\text{CH}_3\text{COONa} < \text{KCl} < \text{NaNO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4$. Аналогичный ряд $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ обнаружен ранее при исследовании влияния солей щелочных металлов на степень экстракции в органическую фазу тройного соединения кобальта, нитрозо-*R*-соли и цетилпиридиния [2]. Неодинаковое влияние отдельных электролитов указывает на то, что в данных системах наряду с понижением коэффициентов активности появляется специфическое взаимодействие между реагентами и «посторонними» электролитами.



Изменение во времени после начала реакции образования CoA_3 рН (кривые 1—4) и $[\text{Co}^{2+}]^{-3}$ (кривые 1'—4') в присутствии ацетата натрия (а), нитрата натрия (б), хлорида калия (в) и сульфата натрия (г) в концентрациях 5 (кривые 1, 1'), 10 (кривые 2, 2'), 100 (кривые 3, 3') и 500 г-экв/м³ (кривые 4, 4'). Концентрация $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,2$ моль/м³, $[\text{АН}]_0 = 0,6$ моль/м³.

Совпадение кривых кобальта при концентрациях 5 и 10 моль/м³ ацетата (рис. а, кривые 1' и 2'), а также хлорида (рис. в, кривые 1' и 2') свидетельствует о том, что при концентрации кобальта 0,2 моль/м³ и концентрации АН 0,6 моль/м³ электролиты, вводимые в раствор для регулирования рН ацетатным буфером, хлористоводородной кислотой и щелочью до ионной силы 0,01 (10 моль/м³), результатов опыта практически не искажают.

Наблюдаемое в опытах повышение величины рН среды с повышением концентрации нейтральных электролитов (рис. б) объясняется малой устойчивостью внешнесферного комплекса CoA_2 . Сдвиг равновесия образования CoA_2 в сторону диссоциации комплекса из-за конкуренции посторонних анионов, естественно, замедляет и образование CoA_3 .

Таким образом, установлено, что в присутствии ацетат-, хлорид-, сульфат- и нитрат-ионов сохраняется двухстадийный механизм образования CoA_3 через ионный ассоциат CoA_2 [1], но скорость образования CoA_3 уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоханнес И., Мельдер Л. Кинетика образования тройного комплекса кобальта с 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином и додециламином // Изв. АН Эстонии. Хим., 1990, 39, № 4, 227—234.
2. Тананайко М. М., Тодрадзе Г. А., Стецюра Н. А. Реакция кобальта(II) с нитрозо-*R*-солью и хлоридом цетилпиридиния // Укр. хим. ж., 1986, 52, № 6, 629—633.

*Институт химии
Академии наук Эстонии*

Поступила в редакцию
24/IV 1990