Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ХИМИЯ

Л. С. НАДЕЖИНА и П. Н. КОВАЛЕНКО

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 25 XI 1954)

Реакция взаимодействия кобальта с диметилглиоксимом, протекающая в присутствии станнита натрия с образованием интенсивно окрашенного соединения, чрезвычайно чувствительна на ион Co^{2+} ([1]), что дает возможность использовать ее в количественном колориметрическом анализе при определении следов последнего. Однако состав комплексного соединения, образующегося в этих условиях, а также его константа стойкости, молярный коэффициент погашения в различных участках спектра и другие спектрофотометрические характеристики до настоящего времени не выяснены, что препятствует широкому использованию вышеупомянутой реакции в практике колориметрирования.

С целью выяснения химизма процесса взаимодействия кобальта с диметилглиоксимом в присутствии станнита натрия мы воспользовались методом физико-химического анализа окрашенных растворов (по Остромысленскому — Джобу). Были изучены следующие системы: $CoSO_4$ — H_2Dm (в щелочной и аммиачной среде при постоянной концентрации станнита натрия) и $CoSO_4$ — NH_4OH (при постоянной концентрации диметилглиоксима и станнита натрия).

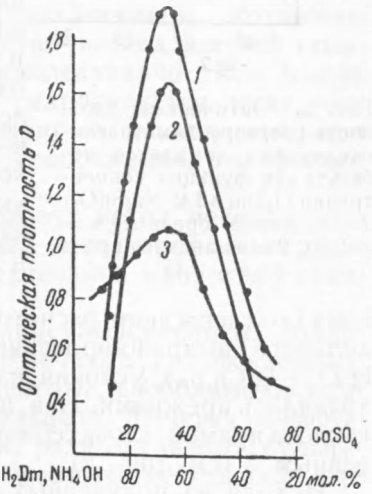


Рис. 1. Физико-химический анализ: *1* – $CoSO_4$—$H_2Dm(Na_2SnO_2, NaOH)$; *2*-$CoSO_4$—$H_2Dm(Na_2SnO_2, NH_4OH)$, *3*-$CoSO_4$—$NH_4OH(Na_2SnO_2, H_2Dm)$. В скобках указаны компоненты системы, концентрации которых в данной серии опытов оставались постоянными

Исследовались растворы различных концентраций ($0{,}8 \cdot 10^{-3}$; $1{,}0 \cdot 10^{-3}$; $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в различных участках спектра ($\lambda = 450$; 500; 610 мμ), причем всюду получены аналогичные результаты с более или менее характерно выраженным максимумом на кривых состав — свойство.

На рис. 1 представлены кривые, полученные при работе с зеленым светофильтром ($\lambda = 500$ мμ) при толщине окрашенного слоя l, равной 1,3 см, и исходной концентрации компонентов системы $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация станнита натрия во всех случаях сохранялась равной 1 моль/л; концентрация NaOH, NH_4OH и H_2Dm 0,5 моль/л (для двух последних в тех случаях, когда они не являлись компонентами бинарной системы).

Полученные экспериментальные данные показывают, что в присутствии станнита натрия и в щелочной, и в аммиачной среде кобальт вступает во взаимодействие с двумя молекулами диметилглиоксима

(рис. 1, кривые *1* и *2*). В аммиачной среде в состав внутренней сферы комплекса, помимо диметилглиоксима, входят 2 молекулы аммиака, так как максимум оптической плотности растворов системы $CoSO_4 - NH_4OH$ (при постоянной концентрации диметилглиоксима и станнита натрия) отвечает отношению $CoSO_4 : NH_4OH = 1 : 2$ (рис. 1, кривая *3*). В щелочной среде, вероятно, вместо аммиака во внутреннюю сферу комплекса внедряются нейтральные молекулы воды. В результате этого замещения изменяются спектрофотометрические характеристики комплекса и возрастает его стойкость, о чем свидетельствует заметное увеличение оптической плотности раствора в этих условиях. Вероятность замещения NH_3 на OH' с соответствующей перезарядкой комплекса исключена, так как NaOH не оказывает никакого влияния на интенсивность светопогашения раствора.

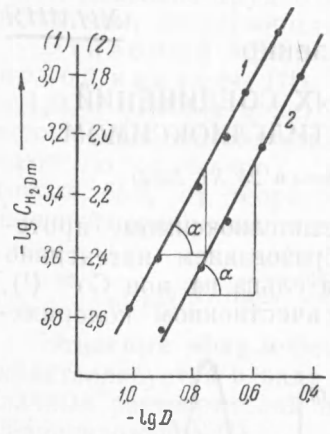


Рис. 2. Оптическая плотность раствора диметилглиоксимового комплекса кобальта как функция концентрации H_2Dm в 1*M* Na_2SnO_2. *1* — щелочная среда ($tg\,\alpha = 2{,}0$), *2* — аммиачная среда ($tg\,\alpha = 2{,}1$)

Проведенные нами опыты, в которых концентрация диметилглиоксима оставалась постоянной, а отношение $CoSO_4 : Na_2SnO_2$ менялось в широких пределах, показали, что во всех случаях, когда концентрации $CoSO_4$ и Na_2SnO_2 были одного порядка, фиолетовая окраска, характерная для соединения двухвалентного кобальта с диметилглиоксимом, не возникает, но образуется обычный бурый комплекс Co^{3+} с H_2Dm, подтверждающий указание Коронато (1) о том, что станнит натрия служит лишь для удержания кобальта в двухвалентном состоянии.

Данные физико-химического анализа были нами подтверждены расчетом координационного числа n по методу предельного логарифмирования (метод построения кривых в координатах $\lg D - \lg C_{H_2Dm}$). Условия измерения оптической плотности раствора сохранялись прежними. И в щелочной, и в аммиачной среде тангенс угла наклона прямой, характеризующий величину n, оказался приблизительно равным 2 (см. рис. 2).

Исходя из полученных экспериментальных данных, состав образующихся комплексных соединений двухвалентного кобальта с диметилглиоксимом можно выразить формулами: $[Co(HDm)_2 \cdot 2H_2O]$ — щелочная среда, $[Co(HDm)_2 \cdot 2NH_3]$ — аммиачная среда. Следовательно, в отличие от диметилглиоксиматных комплексов трехвалентного кобальта, имеющих аналогичный состав и диссоциирующих в растворе на $[Co(HDm)_2 \cdot 2a]^+$ и анион, где a — нейтральная молекула аммиака, воды, пиридина (2), бензидина (3) и т. п., соединения двухвалентного кобальта с диметилглиоксимом, образующиеся в присутствии станнита натрия, являются типичными примерами неионизированных комплексных соединений и по своим физико-химическим свойствам аналогичны комплексным соединениям трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом, состав которых может быть выражен формулой $[Co(HDm)_2 \cdot NH_3 \cdot A]$, где A — одновалентный анион (2).

Ростовский на Дону государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
7 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Rossi, R. G. Coronato, Chem. Abstr., **37**, 5673 (1943); В. Н. Подчайнова, В. И. Буторин, Тр. ком. по аналит. хим., **3** (**6**), 261 (1951). [2] Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, М., 1906. [3] Н. П. Комарь, В. И. Толмачев, Г. Д. Новик, Уч. зап. Харьк. унив., **32**, Тр. НИИХ, **8**, 83 (1951).