

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА 1,2-ПИРИДИЛАЗО-2-НАФТОЛОМ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Л. Л. СКРИПОВА

(Представлено научным семинаром кафедры аналитической химии)

1,2-пиридилазо-2-нафтол впервые был синтезирован Чичибабиним [1]. Лию [2], позже Ченг и Брей [3] исследовали возможность использования этого соединения в аналитической химии. По данным последних, этот реагент, имеющий желтую окраску в воде, четыреххлористом углероде и изоамиловом спирте, дает окрашенные комплексные соединения с многими тяжелыми металлами. Устойчивость этих комплексов в значительной мере зависит от кислотности растворов. Большинство металлов образует комплексы красного цвета, кобальт и палладий — зеленого цвета. Комплекс двухвалентного кобальта устойчив в интервале рН 3,5—5,0, трехвалентного кобальта — в интервале 0,1—1,0. Ионы щелочных, щелочно-земельных металлов, алюминия, титана, циркония, рутения, родия, теллура, иридия, одновалентной ртути и аммония, а также анионы кислот серной, азотной, соляной, фосфорной, хромовой, сернистой, бромноватой, бромистоводородной, иодистоводородной, мышьяковой, уксусной и щавелевой окрашенных соединений или осадков с этим реактивом не дают.

Авторы предлагают использовать 1,2-пиридилазо-2-нафтол в качестве индикатора при комплексонометрическом титровании цинка, меди и кадмия и в качестве специфического реагента для колориметрического определения кобальта и палладия.

Нами были поставлены опыты с целью проверки возможности использования этого реагента для фотоколориметрического определения малых количеств кобальта в медно-никелевых сульфидных рудах.

1,2-пиридилазо-2-нафтол синтезирован по методике, описанной Ченгом и Бреем [3]. Для получения окрашенного комплекса кобальта мы использовали 0,1-процентный раствор этого реактива в дважды перегнанном метиловом спирте. Опыты проведены с растворами, содержащими 0,2, 4, 6, 8, 10 γ кобальта в виде сульфата кобальта, полученного нами после двукратной перекристаллизации продажного препарата марки *чда*. Концентрация кобальта определена весовым путем α -нитрозо- β -нафтолом по общепринятой методике [4]. Кобальт взвешивался в виде Co_3O_4 .

К раствору, содержащему соответствующее количество сульфата кобальта, в делительной воронке объемом 50 мл добавлялись буферная смесь для поддержания рН раствора равным 5, 0,2 мл 0,1-процентного

раствора 1,2-пиридилазо-2-нафтола в метиловом спирте, капля насыщенного раствора периодата натрия и отмеренные бюреткой 10 мл изоамилового спирта. После энергичного встряхивания смеси в течение 5 минут, расслоения фаз и отделения изоамилового слоя измерялась оптическая плотность экстракта на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М в кювете 20 мм при красном светофильтре и чистом изоамиловом спирте в качестве раствора сравнения. Для поддержания рН растворов приблизительно равным пяти в первой серии опытов мы каждый раз добавляли по 1 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл двумолярного раствора уксуснокислого натрия, во второй серии опытов мы использовали буферную смесь, состоящую из лимонной кислоты и гидрофосфата натрия.

Наши опыты показали, что оптическая плотность растворов с одним и тем же количеством кобальта при нескольких повторных определениях колеблется в широких пределах. Так, например, для 6 γ кобальта оптическая плотность в пяти последовательных определениях равнялась 0,289; 0,305; 0,319; 0,242; 0,253; для 10 γ кобальта—0,359; 0,332; 0,442; 0,412.

Во всех наших опытах максимальная интенсивность окраски растворов достигалась через пять минут после сливания реактивов и интенсивного встряхивания смеси. Однако при дальнейшем стоянии происходит постепенное заметное уменьшение интенсивности окраски. Так, например, оптическая плотность раствора с содержанием 4 γ кобальта за 25 минут стояния постепенно уменьшилась с 0,232 до 0,162. Этот факт, безусловно, свидетельствует о неустойчивости окрашенного комплекса кобальта в этих условиях.

Неустойчивой оказалась и окраска нулевого раствора, приготовленного прибавлением всех реактивов в той же последовательности, только без кобальта. За 20 минут его оптическая плотность при использовании чистого изоамилового спирта в качестве раствора сравнения уменьшилась с 0,072 до 0,018.

Таким образом, методика колориметрического определения кобальта с 1,2-пиридилазо--2-нафтолом, предложенная Ченгом и Бреем, не дает сколько-нибудь удовлетворительных результатов даже в случае чистых солей кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, Ж. русс. физ.-хим. об-ва, 47, 1582, 1915.
2. G. Ch. Liu, ph. D. thesis. University of Illionis, 1951.
3. Kuang Lu Cheng and Roger H. Gray, Anal. Chemistry V. 27, № 5, 782, 1955.
4. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957.