

УДК 543.54;543.42

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)
С 3-(2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛАЗО)
ПЕНТАН -2,4-ДИОНА В ПРИСУТСТВИИ
ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ**

*** Ф.ЕСПАНДИ, **Р.А.АЛИЕВА, **Ф.С.АЛИЕВА, **Ф.М.ЧЫРАГОВ**

**Независимый Исламский университет, Тегеран*

***Бакинский Государственный Университет,*

farqana_chem@mail.ru

Изучено влияние диантипирилметана и его гомологов на комплексообразование железа с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан -2,4-дионом (R) и найдены оптимальные условия разнолигандных комплексов при их присутствии. Установлены корреляции между константами кислотности ДАМ и его гомологов, с константами устойчивости и удельной электропроводимостью комплексов. Разработана селективная методика фотометрического определения железа(III) в природных и промышленных объектах.

Ключевые слова: определение, железо, разнолигандные комплексы, комплексообразование, реагент.

Ранее [1-4] нами было исследовано комплексообразование железа (III) с производными β -дикетоннов в присутствии и отсутствии третьих компонентов и разработаны избирательные методики фотометрического определения его в виде разнолигандных комплексов. Диантипирилметан и его гомологи тоже играют значительную роль среди известных органических реагентов для фотометрического определения железа (III) [5].

Опубликованы некоторые работы по фотометрическому определению железа (III) в виде разнолигандных комплексов его с гомологами диантипирилметана (ДАМ) – диантипирилпропилметана (ДАПМ) и диантипирилфенилметаном (ДАПФМ).

Цель данной работы заключается в оптимизации условий образования разнолигандных комплексов железа (III) с R в присутствии диантипирилметана и его гомологов и разработке селективной методики фотометрического определения его в природных и промышленных объектах.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lamda-40» с компьютерным обеспечением (фирмы «Perkin Elmer») и на фотоэлектрокалориметре КФК-2 ($l=1$ см). Величину рН растворов измеряли с помощью рН метром рН-121 со стеклянным электродом. Измерение электропроводимости растворов проводили на приборе «Konduktometr №5721»

Реагенты. Стандартный $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор железа(III) готовили растворением рассчитанной навески металлического железа в HCl. После полного растворения навески раствор неоднократно при нагревании обрабатывали концентрированной HNO_3 до отрицательной реакции на Fe (II). Затем раствор упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 0,1 М HCl. Концентрацию железа готовили путем соответствующего разбавления исходного раствора [6].

В качестве третьего компонента диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи: диантипирилпропилметан (ДАПМ) и диантипирилфенилметан (ДАФМ). Рабочие $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ М растворы третьих компонентов и 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан-2,4 диона (R) готовили растворением соответствующих навесок. В этаноле водного раствора все использованные реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.»

Результаты и их обсуждение

Химико-аналитические характеристики комплекса железа (III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан-2,4 диона (R) и в присутствии третьих компонентов показывает что, спектры поглощения реагента бинарного и разнолигандных комплексов максимальна при 393 нм для (R), а его бинарного комплекса с железой (III) при 443 нм. Надо отметить, что разнолигандные комплексы получаются только соблюдением порядка сливания растворов железа (III), третьего компонента и реагента. При этом образуются разнолигандные комплексы Fe(III)-R-ДАМ (ДАФМ, ДАПМ). При несоблюдении порядка сливания равновесие в растворе устанавливается через 2 часа. Как видно при образовании разнолигандных комплексов наблюдается bathochromный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса. Светопоглощение комплекса Fe(III)-R-ДАМ, Fe(III)-R-ДАФМ и Fe(III)-R-ДАПМ максимально при 458, 452 и 449 нм.

Изучение зависимости оптической плотности от рН раствора показало, что бинарный и разнолигандные комплексы железа (III) образуются при рН 0-3 и выход всех комплексов максимально при рН 0-2,2. Окраска реагента и комплексов зависит от рН среды, поэтому спектры поглощения комплексов изучали на фоне контрольного опыта (R+третьего компонента). Установлено, что для бинарного и разнолигандных комплексов на фоне контрольного опыта оптическая плотность максимальна при 440 нм.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации

реагирующих веществ температуры и времени на образование бинарного и разнолигандных комплексов. Выход комплекса Fe(III)-R максимальна при концентрации $8 \cdot 10^{-5}$ М реагента, а максимальный выход комплексов Fe(III)-R-ДАМ, Fe(III)-R-ДАФМ и Fe(III)-R-ДАПМ наблюдается при концентрации $6 \cdot 10^{-5}$ R, $2,8 \cdot 10^{-5}$ ДАМ и $3,2 \cdot 10^{-5}$ М ДАФМ и $4,4 \cdot 10^{-5}$ М ДАПМ. Все комплексы железа (III) образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью. Так, если комплексы Fe(III)-R, Fe(III)-R-ДАФМ и Fe(III)-R-ДАПМ устойчивы в течении 10 часов и при нагревании до 70°C , то комплекс Fe(III)-R-ДАМ устойчив в течении более 2 суток и при нагревании до 80°C .

Стехиометрия и константы устойчивости. Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов установлены методами изоляричных серий относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия [7]. Все методы показали, что соотношение компонентов Fe(III)-R в бинарном комплексе равно 1:2, а в разнолигандных комплексах Fe(III)-R-третьего компонента=1:1:1. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах.

По методу пересечения кривых определены стехиометрия и константа устойчивости бинарного комплекса Fe(III)-R. Результаты, полученные вышеуказанными методами подтверждены при определении стехиометрии и найдено, что $\lg \beta = 6,14 \pm 0,13$. учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах, определены константы устойчивости. Установлено, что в присутствии ДАМ и его гомологов повышается устойчивость комплексов.: $\lg \beta$ (Fe(III)-R-ДАМ)= $9,34 \pm 0,16$; $\lg \beta$ (Fe(III)-R-ДАФМ)= $9,21 \pm 0,14$; $\lg \beta$ (Fe(III)-R-ДАПМ)= $9,16 \pm 0,10$.

Методом кондуктометрического титрования определены удельные электропроводимости комплексов. Установлено, что в среде 0,1 М HCl при титровании сначала электропроводимость растворов уменьшаются, а затем достигнув определенного значения, остаются постоянными при $8,21 \cdot 10^{-5}$ (Fe(III)-R); $4,67 \cdot 10^{-5}$ (Fe(III)-R-ДАМ); $4,97 \cdot 10^{-5}$ (Fe(III)-R-ДАФМ) и $5,14 \cdot 10^{-5}$ (Fe(III)-R-ДАПМ) $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ соответственно.

Константы кислотности ДАМ и его гомологов имеют следующие значения: $\text{pK}(\text{ДАМ})=11,85$; $\text{pK}(\text{ДАФМ})=11,20$; $\text{pK}(\text{ДАПМ})=10,70$ [5]. При сравнении этих значений с некоторыми химико-аналитическими характеристиками комплексов железа (III), образующихся при их присутствии можно заключить следующие корреляции с увеличением основных свойств третьих компонентов, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования и уменьшается удельные электропроводимости комплексов.

Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации железа (III) 0,11-2,24 мкг/мл для комплекса Fe(III)-R, 0,05-2,24 мкг/мл для Fe(III)-

R-ДАМ, 0,11-3,14 мкг/мл для Fe(III)-R-ДАФМ и Fe(III)-R-ДАПМ соответственно. Молярные коэффициенты светопоглощения, а также другие химико-аналитические характеристики приведены в табл.1.

Таблица 1

Определение железа в концентратах (n=5, p=0,95)

Комплексы	Область рН	λ_{\max} нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
L	2	443	50	1,45±0,01	0,11-2,24
L-ДАМ	0	458	64	1,78±0,02	0,05-2,24
L-ДАПМ	1	452	61	1,64±0,02	0,11-3,14
L-ДАФМ	1	449	58	1,60±0,01	0,11-3,14

Таблица 2

Сравнение избирательности реагентов при определении железа (III)

Ион или вещество	L	L-ДАМ	L-ДАПМ	L-ДАФМ	O-фенантролин	1-окси-4-сульфо-2-нафтатная к-та
Na	*					
K	*					
Mg	*					
Ca	*					
Ba	*					
Zn(II)	*				10	100
Cd(II)	*					100
Mn(II)	*				500	М.л.к.
Ni(II)	*				2	100
Co(II)	*				10	М.л.к.
Cu(II)	*				10	
Al(III)	2410	2900	2710	2710	500	100
Sm(III)	803	1280	1215	1210	-	
Ga(III)	625	860	830	830	-	
In(III)	1026	121	1140	1140	-	
Bi(III)	112	185	160	165	мешает	
Sn(IV)	637	810	750	765		150
Hf(IV)	318	415	360	370		
Ti(IV)	429	510	480	460		140
Mo(VI)	857	925	870	870	5	100
W(VI)	1642	1690	1660	1665	5	100
$C_2O_4^{2-}$	120	150	140	135		
ЭДТА	332	360	350	350		
Лимонная к-та	187	250	240	240	500	
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	320	370	360	355		
Винная к-та	803	1010	980	980	20	

*-не мешает

**-мешает

Как видно, при введении ДАМ и его гомологов повышается молярный коэффициент светопоглощения.

Влияние посторонних ионов. Сравнительные данные по избирательности фотометрического определения железа (III) в виде бинарного и разнолигандных комплексов приведены в таблице 2. Как видно, из таблицы в присутствии ДАМ и его гомологов значительно увеличивается избирательность реакции.

Разработанная методика фотометрического определения железа (III) в виде разнолигандного комплекса Fe(III)-R-ДАМ применена для определения в природных и промышленных объектах.

Определения железа (III) в природных водах: 500 мл природной воды упаривали до 25 мл, выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат с промывными водами переносили в колбу на 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Затем в делительную воронку с предварительно конеченной меткой объема 25 мл вводили различные (2-5 мл) количества воды и различные количества железа (III) в области прямолинейности градуировочного графика добавляли 1,5 мл R и 1 мл ЦТМАВr, доводили до метки 0,1 М HCl и далее поступали так же как и при построении градуировочного графика.

Установлено, что содержание железа в природной воде составляет 0,1336 мкг/мл. Среднее относительное стандартное отклонение определения 0,018.

Определение железа в свинцовом и цинковом концентратах

Состав концентратов по паспорту в %

1. Свинцовый Cu-0,53; Pb-40,8; Zn-3,96; Fe-16,24; $S_{\text{общ}}$ -30,66; сульфат 6,2; Co-0,018; Cd-0,005; Si-0,37; Ni-0,0013; Bi-0,15; CaO-0,11; MgO-0,1.

2. Цинковый Cu-0,41; Pb-0,64; Zn-51,8; Fe-11,28; $S_{\text{общ}}$ -34,54; сульфат-0,20; Co-0,004; cd-0,009; Ni-0,002; Si-0,002; Bi-0,0034; CaO-0,20; MoO-0,1.

Навеску концентрата в 0,1-0,15 г растворяли в 40 мл царской водке. Раствор выпаривали досуха, три раза обрабатывали HCl (1:1) и сухой остаток растворяли в 10 мл HCl (1:1). Раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили раствор до метки дистиллированной водой. Определенные аликвоты этого раствора выносили в делительную воронку с меткой на 25 мл, добавляли 1,5 мл 10^{-3} R и 1,0 мл 10^{-3} М ЦПСI до метки разбавляли буфером pH 1 и измеряли оптическую плотность при λ -490 нм и толщине слоя кюветы 1-1 см относительно R- ЦПСI. Результаты определения железа (III) с помощью R- ЦПСI сопоставляли с результатами титриметрического (йодометрического) метода. Данные по определению железа в концентратах приведены в таблице 3.

Определение железа в концентратах (n=5, p=0,95)

Концентраты	Содержание железа по пас.	Найдено Fe%		S	S ₂	$\bar{X} \pm \frac{t_{p'} \cdot S}{\sqrt{n}}$
Цинковый	11,28	11,11	11,23	0,2944	0,024	11,23±0,26
Свинцовый	16,24	16,06	16,19	0,2551	0,018	16,19±0,24

ЛИТЕРАТУРА

1. Чырагов Ф.М. Комплексные соединения металлов с производными β-дикетонров: синтез, строение, свойства и аналитическое применение, Дисс. док. хим.наук. Баку: БГУ 2003, 310 с.
2. Алиева Р.А., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М. 2,2'3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол как аналитический реагент для фотометрического определения железа (III).//Вестник Бакинского Университета. 2005, №4, с. 25-28.
3. Алиева Р.А., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение железа (III) с бис [2,3,4-тригидроксифенилазо] бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов. //Вестник Бакинского Университета, 2006, №2, с. 35-39
4. Алиева Р.А., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М., Зейналова Н.Ш. Исследование комплексообразования железа (III) с бензидином в присутствии поверхностно-активных веществ // VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006», Самара, 2006, с.62
5. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты Прак. Рук. С.И. Бушева. Перм, 1974, 278 с.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261 с.
7. Булатов М.Н., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.

**DƏMİRİN(III) 3-(2-HİDROKSI-3-SULFO-5-NİTROFENİL AZO)
PENTAN-2,4-DİONALA DİANTİPİRİLMETAN VƏ ONUN HOMOLOQLARI
İŞTİRAKINDA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏLMƏSİNİN TƏDQIQI**

F.ESPANDİ, R.A.ƏLİYEVƏ, F.S.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Diانتپيرилметан və onun homoloqlarının dəmirin 3-(2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) pentan-2,4-dionla (R) kompleksəmələgətirməsinə təsiri öyrənilmiş və onların iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin optimal əmələgəlmə şəraiti öyrənilmişdir. DAM və onun homoloqlarının turşuluq sabitləri ilə davamlılıq sabiti və nisbi elektrik keçiriciliyi arasındakı korrelyasiya müəyyən olunmuşdur. Dəmirin (III) təbii və sənaye obyektlərində fotometrik təyininin selektiv metodikası işlənib hazırlanmışdır.

Açar sözləri: təyinat, dəmir, müxtəlifliqandlı komplekslər, kompleksəmələgəlmə, peagent.

A STUDY OF COMPLEXFORMATION OF IRON (III) WITH 3-(2-HYDROXY-3-SULFO-5-NITROPHENILAZO)- PENTHANE-2,4-DION IN THE PRESENCE OF DI-ANTIPYRILMETHANE AND ITS HOMOLOGES

F.ESPANDI, R.A. ALIYEVA, F.S.ALIYEVA, F.M.CHIRAGOV

SUMMARY

The influence of diantipyrimethane and its homologes to complexformation of iron with 3-(2-hydroxy-3-sulpho-5-nitrophenylazo) penthan-2,4-dione (R) has been studied and optimal conditions of differentligand complexes in their presence have been found. The correlation between acidity constant DAM and its homologes, with the constant of stability and electroconductivity complexes has been established. The selective method of photometric determination of iron (III) in natural and industrial objects has been studied.

Key words: determination, iron, differentligand complexes, complexformation, reagents.

Поступила в редакцию: 12.09.2012 г.

Подписано к печати: 23.10.2012 г.