

УДК 543.422

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ge (IV)****С.Р. МАРДАНОВА*, Р.А.АЛИЕВА**,
Ф.С.АЛИЕВА**, Ф.М.ЧЫРАГОВ******Гянджинский Государственный Университет****Бакинский Государственный Университет**farqana_chem@mail.ru*

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование германия (IV) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии КПАВ. Установлены оптимальные условия их образования, рассчитаны спектрофотометрические характеристики. Спектрофотометрическим методом вычислены константы устойчивости комплексов. Состав комплексов 1:2 для однороднолигандного и 1:2:1 для смешаннолигандных. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование. Разработана методика фотометрического определения германия в сплаве.

Ключевые слова: спектрофотометрия, германий, разнолигандные, комплексообразования

Ранее нами было изучено комплексообразование Ge(IV) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом (ТСНАБ) [1]. Установлено, что эти реагенты образуют окрашенные комплексные соединения с ионами германия. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики комплексов. В последнее время, для увеличения таких аналитических характеристик, как чувствительность и избирательность реакции, широко применяются разнолигандные комплексы [2, 3].

В настоящей работе нами было изучено комплексообразование германия (IV) с ТСНАБ в присутствии хлорида цетилпиридиния (ЦПСI), бромида цетилпиридиния (ЦПBr), бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАВr), декаметоксина (ДМО).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda 40» с компьютерным обеспечением и на фотокалориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l=1$ см. Значение рН анали-

зируемых растворов контролировали ионометром И-130 со стеклянным электродом.

Растворы и реагенты. В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М водные растворы GeO_2 , которые готовили по методике [4]. 10^{-3} М рабочие растворы ТСНАБ и ПАВ готовили растворением рассчитанных соответствующих навесок в воде. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (рН 3-11) и фиксаж HCl (рН 0-2). Все использованные препараты были квалификации ч.д.а.

Результаты и обсуждение

Комплексообразование германия (IV) с реагентом в присутствии ПАВ. Для установления оптимальных условий комплексообразования ионов Ge (IV) с ТСНАБ изучали спектры поглощения растворов комплекса и самого реагента. Установлено, что при взаимодействии Ge(IV) с ТСНАБ образуется окрашенное комплексное соединение при рН 4, с максимальным поглощением при 464 нм, а реагент имеет максимум поглощения при 405 нм. В присутствии ПАВ образуются разнолигандные комплексы Ge(IV)-R-ПАВ , при этом наблюдаются bathochromic сдвиги в спектрах поглощения. Поглощение разнолигандных комплексов Ge(IV)-R-ЦПCl , Ge(IV)-R-ЦPBr , Ge(IV)-R-ЦТМАВr , Ge(IV)-R-ДМО максимально при 473, 475, 478 и 483 нм, соответственно, (табл.1). Изучение зависимости оптической плотности от рН раствора показало, что все комплексы образуются в кислой среде при рН 1 (рис.1).

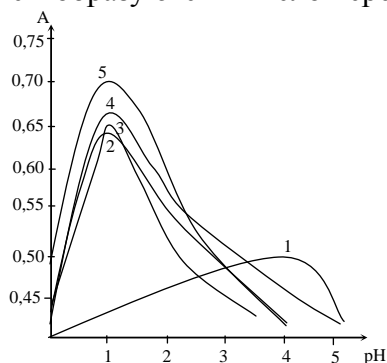


Рис 1. Зависимость светопоглощения комплексов германия (IV) от рН раствора в присутствии и отсутствии КПАВ 1- Ge-R , 2 - Ge-R-ЦПCl , 3- Ge-R-ЦPBr , 4- Ge-R-ЦТМАВr , 5- Ge-R-ДМО

При образовании разнолигандных комплексов выход сдвигается в более кислую среду по сравнению с соответствующими бинарными комплексами. Окраска реагента и комплексов зависит от рН среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта (R-ПАВ). Установлено, что оптическая плотность бинарных и разнолигандных комплексов германия максимальна при 490 нм (рис.2).

Таблица 1

**Химико-аналитические характеристики комплексов германия с
2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5-нитроазобензолом в присутствии
катионно поверхностно-активных веществ**

Ком.	pH	$\lambda_{\text{опт}}$	ϵ	$Lg\beta$	Уд. элект. проводность, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Соот. компонентов	Интервал линейности град.графф. мг/мл
Ge-R	4	464	23250	$7,12 \pm 0,08$	$7,29 \cdot 10^{-3}$	1:2	0,29-2,92
Ge -R- ЦПСІ	1	473	28950	$11,74 \pm 0,12$	$7,09 \cdot 10^{-3}$	1:2:2	0,29-2,92
Ge -R- ЦПВr	1	475	32100	$11,98 \pm 0,09$	$7,04 \cdot 10^{-3}$	1:2:2	0,14-2,73
Ge-R- ЦТМАВr	1	478	34120	$11,67 \pm 0,11$	$6,96 \cdot 10^{-3}$	1:2:2	0,14-2,73
Ge-R- ДМО	1	483	31600	$11,82 \pm 0,08$	$6,92 \cdot 10^{-3}$	1:2:2	0,14-2,73

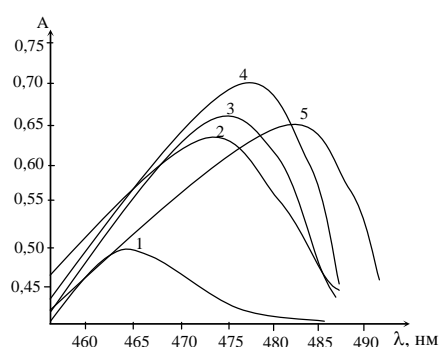


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов германия (IV) в присутствии и отсутствии КПАВ: 1- Ge-R, 2 - Ge -R- ЦПСІ, 3- Ge -R- ЦПВr, 4- Ge-R-ЦТМАВr, 5- Ge-R- ДМО

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентраций реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарных и разнолигандных комплексов. Выход комплекса Ge(IV)-R максимален при концентрации $8 \cdot 10^{-5}$ MR; Ge(IV)-R- ЦПСІ $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $6 \cdot 10^{-5}$ ЦПСІ, Ge(IV)-R- ЦПВr $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $4 \cdot 10^{-5}$ ЦПВr, Ge(IV)-R- ЦТМАВr $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $5,2 \cdot 10^{-5}$ ЦТМАВr, Ge(IV)-R-ДМО $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $4,8 \cdot 10^{-5}$ ДМО. Все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью. Так, если бинарные комплексы устойчивы в течение двух часов и при нагревании до 60°C , то разнолигандные комплексы устойчивы в течение более суток и при нагревании до 80°C .

Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов установлены методами изомольярных серий относительного выхода Старица-Барбанеля и сдвига равновесия [5]. Все методы показали, что соотношение компонентов Ge(IV):R в бинарных комплексах равно 1:2, а в разнолигандных комплексах Ge(IV)-R-ПАВ=1:2:2. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах [6].



По методу пересечения кривых определены стехиометрия и константы устойчивости бинарных комплексов. Подтверждены результаты, полученные вышеуказанными методами при определении стехиометрии. Учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах определены их константы устойчивости:

$\lg\beta$ (Ge-R)=7,12±0,08; $\lg\beta$ (Ge-R-ЦПCl)=11,74±0,12; $\lg\beta$ (Ge-R-ЦПBr) = 11,98 ± 0,09; $\lg\beta$ (Ge-R-ЦТМАBr)=11,67±0,11; $\lg\beta$ (Ge-R- ДМО) = 11,82 ± 0,08.

Установлено, что в присутствии ПАВ значительно повышается устойчивость комплексов. Методом кондуктометрического титрования определена удельная электропроводимость комплексов. Установлено, что в среде $\text{pH}_{\text{отт}}$ комплексообразования сначала электропроводность растворов уменьшается, а затем остается постоянной при $7,29 \cdot 10^{-3}$ (Ge-R), $7,09 \cdot 10^{-3}$ (Ge-R-ЦПCl), $7,04 \cdot 10^{-3}$ (Ge-R-ЦПBr), $6,96 \cdot 10^{-3}$ (Ge-R- ЦТМАBr), $6,92 \cdot 10^{-3}$ (Ge-R- ДМО) $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, соответственно.

Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения германия, а также другие химикоаналитические характеристики комплексов приведены в табл.1. Как видно с образованием разнолигандных комплексов повышается молярный коэффициент светопоглощения и снижается нижний предел обнаружения германия (IV).

Изучение влияния посторонних ионов на определение германия в виде бинарных и разнолигандных комплексов показало, что в присутствии ПАВ значительно увеличивается избирательность реакции (табл.2)

Таблица 2

Допустимые кратные количества посторонних веществ по отношению к германию (IV) при его определении в виде бинарного и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

Ион или вещество	Ge-R,	Ge -R- ЦПCl	Ge -R- ЦПBr	Ge -R- ЦТМАBr	Ge-R- ДМО
Щелочные металлы	3000	4000	4000	4000	4000
Ca (II)	350	980	900	900	900
Mg (II)	300	900	950	930	900
Ba (II)	420	780	800	820	825
Cu(II)	20	280	265	270	230
Co(II)	11	375	380	380	395
Ni(II)	16	400	400	425	445
Zn(II)	50	760	770	785	820
Pb (II)	25	40	55	55	60
Mn(II)	45	70	60	65	80
Al(III)	70	220	250	20	305
Bi(III)	10	100	100	120	110
Fe(III)	3	20	20	25	30
Cr(III)	40	280	300	320	320
Ga (III)	10	150	135	145	160
In (III)	мешает	90	90	75	80
Mo(VI)	мешает	150	150	165	160

РЗЕ	90	260	260	280	280
Трилон Б	10	590	600	520	525
Тиомочевина	10	120	120	120	115
Винная кислота	9	100	100	120	120
Аскорбиновая кислота	48	320	340	325	330
Лимонная кислота	105	330	350	390	380
$S_2O_3^{-2}$	340	580	610	610	605
HPO_4^{2-}	18	100	100	105	105
F^-	1,5	10	9	10	12

Разработанные методики были применены при определении германия в сплаве. Сплав имел следующий состав: Ga – 28,6%, Se – 61,9% и Ge – 9,5%.

Навеску сплава в 0,1 г помещали в платиновую чашку и нагревали в водяной бане с 3 мл концентрированной HCl и добавляли концентрированную HNO₃. Содержимое чашки выпаривали, а затем высушивали на песочной бане досуха. К сухому остатку добавляли 5 мл горячей воды, растворяли его, фильтровали в мерную колбу объемом 100 мл. Определенный объем полученного раствора переносили в мерную колбу объемом 25 мл, добавляли 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М ТСНАБ и 1,5 мл ЦПС1 и разбавляли до метки с pH 2. Раствор перемешивали и измеряли оптическую плотность его на КФК в кювете с толщиной слоя 1 см при $\lambda_{\text{опт}}$ - 490 нм относительно раствора реагента. Количество германия определяли по градуировочному графику. Результаты определений германия в сплаве контролировали методом добавок (табл. 3).

Таблица 3

Определение германия в сплаве

Аликвоты, мл	Введено Ge, мкг/25 мл	найдено
		мкг/25 мл
0,1	7,3	6,8
0,1	7,3	6,7
0,2	14,6	14,0
0,2	14,6	13,8
0,3	21,9	21,0
0,3	21,9	21,1

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Гамбаров Д.Г., Гусейнова А.Г. 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5-нитроазобензол новый фотометрический реагент на германий (IV). // Азербайджанский химический журнал, 1987, №2, с. 85.
2. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. Цветометрические характеристики двух- и трехкомпонентных комплексов молибдена (VI) с о, о'-диокси- или гетероциклическими азосоединениями. // Журнал аналитической химии. 2000, т. 55, №1, с. 18-25.
3. Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования скандия с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5-нитроазобензолом в присутствии папаверина, дибазола и уротропина. // Журнал аналитической химии. 2006, т.61, №8, с. 803-806.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964, 261 с.

5. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.
6. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И. Зверкова А.Д. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой. // Журнал неорганическая химия. 1961, т.6, с. 2069-2076.

Ge(IV)-un MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏRİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI

S.R.MƏRDANOVA, R.Ə.ƏLİYEVA, F.S.ƏLİYEVA, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Ge(IV)-un KSAM iştirakında 2,2',3,4-tetraoksi-3'-sulfo-5'-xlorazobenzolla kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən edilmiş, əsas spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Spektrofotometrik metod vasitəsilə davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Kompleksin tərkibi binar komplekslər üçün 1:2, müxtəlifliqanlı komplekslər üçün 1:2:1. Kompleksəmələgəlməyə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Ge-un ərintilərdə təyini üçün fotometrik metodika işlənilmişdir.

Açar sözlər: spektrofotometriya, germanium, müxtəlifliqanlı, kompleksəmələgəlmə

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF MIXED-LIGAND COMPLEXES OF GERMANIUM (IV)

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

SUMMARY

The complex formation of germanium (IV) with 2,2',3,4-tetraoxi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol in the presence of KSAS has been studied. By the spectrophotometric method, the optimal conditions for their formation have been determined and spectrophotometric characteristics have been calculated. The stability constants of the complexes have been spectrophotometrically calculated. The composition of the complexes was determined on the position of 1:2 for mono-ligand and 1:2:1 for mixed-ligand. The effect of foreign ions on the complex formation has been studied. The method of the photometric determination of germanium in the alloy was developed.

Key words: spectrophotometer, germanium, mixed-ligand, complex formation

Поступило в редакцию: 07.01.2013 г.

Подписано к печати: 06.03.2013 г.