

УДК 543.54;543.42

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)
С БИС-АСЕТИЛАСЕТОНЭТИЛЕНДИИМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ
ТРИТОН X-114, АНТИПИРИНА И КОРДАМИНА**

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

**Независимый Исламский Университет, Каражский филиал*

***Бакинский Государственный Университет*

farqana_chem@mail.ru

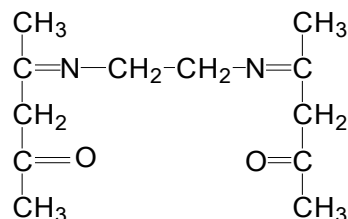
Изучено комплексообразование Fe(III) с бис-асетиласетонэтилендиимином (R) в присутствии Тритон X-114, антипирин и кордамина. Установлены оптимальные условия комплексообразования смешаннолигандных комплексов. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики комплексов. Изучено влияние некоторых ионов и маскирующих веществ на образование разнолигандных комплексов железа (III). Разработанные методики были применены для определения железа в медных сплавах.

Ключевые слова: железо, комплексообразование, разнолигандные, спектрофотометрия

Бис-асетиласетонэтилендиимин применяются в фотометрическом определении Fe(III), Co (II), Cu (II) [1]. Известно, что использование третьего компонента увеличивает избирательность и чувствительность комплексообразования [2]. В литературе отсутствуют смешаннолигандные комплексы с бис-асетиласетонэтилендиимин. Исходя из этого актуальным является изучение комплексообразования Fe(III) с бис-асетиласетонэтилендиимин в присутствии кордамина, антипирин и тритона X-114.

Экспериментальная часть

Реагент синтезирован по методике [3]. Его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК спектроскопии.



Реагент хорошо растворим в воде. В работе использовали $1 \cdot 10^{-2}$ М водные растворы кордиамина, антипирина и этанольный раствор Тритон X-114. Исходный ($1 \cdot 10^{-1}$ М) раствор железа готовили растворением точной навески из металлического железа (ч.д.а.) в конц. HCl при нагревании [4]. Рабочие растворы с меньшим содержанием железа готовили разбавлением исходного раствора. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные растворы (pH 3-11).

pH растворов контролировали с помощью иономера Н-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотокалориметре КФК-2 ($l = 1$ см).

Результаты и их обсуждение

Из литературы известно, что бис-асетиласетонэтилендиимин образует с ионами железа(III) два комплекса [1]. Первый образуется в кислой среде ($\text{pH}_{\text{опт}} = 1$) и имеет максимальное светопоглощение при длине волны $\lambda_{\text{опт}} = 455$ нм, а второй комплекс образуется при более высоком pH ($\text{pH}_{\text{опт}} = 6$) (рис.2) с максимальным светопоглощением $\lambda_{\text{опт}} = 440$ нм. В присутствии тритона X-114, антипирина оптимальная среда комплексообразования смещается в кислую область (pH = 0), а в присутствии кордиамина $\text{pH}_{\text{опт}}$ не меняется. Максимальное светопоглощение комплекса наблюдается при длине волны $\lambda_{\text{опт}} = 496$ нм (Тритон X-114), $\lambda_{\text{опт}} = 493$ нм (антипирин), $\lambda_{\text{опт}} = 488$ нм (кордиамин) (рис.1). Как видно из этих данных в присутствии третьего компонента наблюдается батохромный сдвиг по сравнению с бинарной системой. Основные спектрофотометрические характеристики даны в таблице 1.

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики реакций железа (III) с органическими реагентами.

Реагент	λ_{max}	pH	Соотношение	E_{max}	Интервал подчинения з. Бера, мкг/мл
R	455	1	1:1	900	3-110
R+Тритон X-114	496	0	1:1:1	3200	1,12-17,92
R+антипирин	493	0	1:1:1	3000	2,24-17,92
R+кордиамин	488	1	1:1:1	3700	1,12-22,24

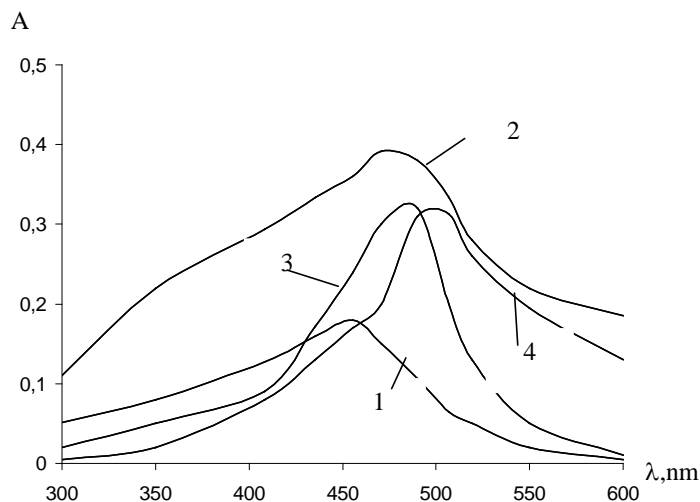


Рис.1 Спектры светопоглощения реагента и его комплексов с железом (III) в присутствии и отсутствии кордиамина, антипирин и тритона X-114: 1 – R; 2 – R+кордиамин; 3-R+антипирин; 4 – R+Тритон X-114.

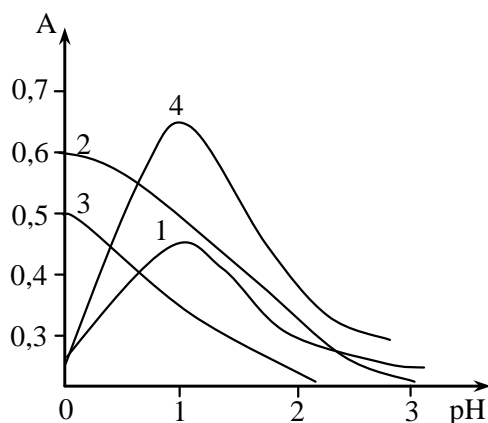


Рис.2. Зависимость оптической плотности растворов комплексов железа (III) от рН в присутствии и в отсутствие кордиамина, антипирин и тритона X-114 при $\lambda_{\text{опт.}}$ на фоне контрольного опыта КФК-2; $l=1\text{см}$. 1-R; 2- R-Тритон X-114; 3-R-антипирин; 4 - R-кордиамин

Комплексы образуются быстро и устойчивы по крайней мере в течение 24 часов. Растворы устойчивы при нагревании до 70°C .

Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода, Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомольярных серий [5]. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [5]. Установлены интервалы концентраций, при которых наблюдается закон Бера (табл. 1).

Вычислены константы устойчивости бинарного и смешанно-лигандных комплексов Fe (III). Для расчета константы устойчивости комплекса FeR использовали метод пересечения кривых [5]. Согласно

расчетам, $\lg\beta = 7.50 \pm 0.25$. С использованием кривой насыщения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса FeR растворами Тритон X-114, антипирина, кордиамина по методу пересечения кривых определены константы устойчивости смешаннолигандных комплексов: $\lg\beta = 11.26 \pm 0.06$ (Тритон X-114), $\lg\beta = 11,04 \pm 0.04$ (антипирин), $\lg\beta = 9,71 \pm 0.07$ (кордиамин).

Комплексы исследованы также методом кондуктометрического титрования. Сравнение удельной электропроводности бинарного и смешаннолигандных комплексов железа (III) при оптимальном pH показывает, что смешаннолигандные комплексы устойчивы (табл. 2).

Таблица 2

Удельная электропроводность ($m \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) бинарного и смешаннолигандных комплексов железа при оптимальном pH

V_R , мл	0,5	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Комплекс									
Fe-R	6,27	6,26	6,25	6,24	6,22	6,21	6,20	6,19	6,19
Fe-R-Тритон	3,93	3,92	3,91	3,90	3,87	3,86	3,85	3,84	3,84
Fe-R-антипирин	4,01	4,00	3,98	3,97	3,95	3,94	3,93	3,92	3,92
Fe-R-кордиамин	4,90	4,88	4,86	4,84	4,83	4,82	4,81	4,80	4,80

Изучено влияние некоторых ионов и маскирующих веществ на образование разнолигандных комплексов железа. Показано, что в присутствии третьего компонента значительно увеличивается избирательность реакции (табл.3).

Таблица 3

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

Ион или вещество	Fe-R, pH 1 [1]	Fe-R-Тритон	Fe-R-антипирин	Fe-R-кордиамин	О-фенантролин [6]
Щелочные металлы	2000*	2000*	2000*	2000*	500
Щелочно-земельные металлы	2000*	2000*	2000*	2000*	500
Ni(II)	143	280	265	230	2
Co(II)	114	290	280	210	10
Zn(II)	2200*	2200*	2200*	2200*	10
Mn(II)	1000	1400	1250	1200	500
Cu(II)	230	285	280	255	10
Pb(II)	1000	1080	1020	1000	500
Cd(II)	1200*	2200*	2200*	2200*	50
Al(II)	1000*	1200*	1200*	1200*	500
Ga(II)	1000*	1200*	1200*	1200*	-
In(III)	1000*	1200*	1200*	1200*	-
Bi(III)	1000*	1200*	1200*	1200*	мешают
Cr(III)	21	35	30	25	20
PЗЕ	500*	500*	500*	500*	-
Ti(IV)	43	80	55	50	-
Sn(IV)	100	160	130	130	-

Zr(IV)	100	160	135	125	-
V(V)	50	80	80	68	-
Sb(V)	18	30	35	26	30
$M_0O_4^{2-}$	150	200	200	180	5
WO_4^{2-}	700	980	840	800	5
NO_3^-	1000*	1000*	1000*	1000*	500
Cl ⁻	2000*	2000*	2000*	2000*	500
F ⁻	М.л.к.	5	5	5	500
SO_4^{2-}	2000*	2000*	2000*	2000*	500
HP_4^{2-}	260	380	350	310	20
Лимонная кислота	150	240	230	180	-
Винная кислота	170	245	230	200	-

Определение железа в медных сплавах. Состав медных сплавов: (77,0-83,0)% Cu, (8,0-11,0)% Al, (3,0-5,5)% Fe, (3,0-6,0)% Ni, (0,1-1,5)% Mn, (0,1-1,4)% Zn, (0,005-0,1)% Pb, (0,0008-0,005)% As, (0,005-0,03)% P, (0,05-0,5)% Sn, (0,05-0,5)% Si, (0,001-0,008)% Sb, (0,0008-0,008)% Bi. 0,5 г навески растворяют в 20 мл HNO_3 (1:1) при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из этого раствора брали определенные аликвоты, переводили в колбу емкостью 25 мл и добавляли 5 мл 2%-ного R и 2 мл Тритона X-114 и довели до метки 1 н HCl. Оптическую плотность раствора измеряли на КФК-2 при $\lambda=490$ нм на фоне R-Тритона X-114. По градуировочному графику определяют содержание железа в пробе. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Фотометрическое определение железа (III) в стандартных образцах сплавов на медной основе с бис- асетиласетонэтилендииминном в присутствии Тритон X-114 (n=5, p=0.95)

Марка образца	По паспорту, %	Найдено, %	
		С помощью о-фенантролина	R-Тритона X-114
491	3,15	3,2	3,16±0,0087
495	3,20	3,18	3,21±0,068
493	4,15	4,07	4,15±0,080

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаев А.К. Фотометрическое определение железа (III) и некоторых сопутствующих элементов β-дикетонами и их азометиновыми производными / Дисс. канд. хим. наук. М.: 1982, 188 с.
2. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия. 1983, 221 с.
3. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972, 245 с.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261 с.
5. Булатов М.И. Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.

6. Немодрук А.А., Абалакина В.М., Морейская Л.В., Бурмистров М.Т. Руководство методы аналитического контроля в интенсивной металлургии. М.: 1983, т.9. 92 с.

FE(IV)-in BIS-ASETİLASETONETİLENDİİMİNLƏ TRİTON X-114, ANTİPİRİN VƏ KORDİAMİN İŞTİRAKINDA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI

F.ESPANDI, R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.S.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Fe(IV)-in triton X-114, antipirin və kordiamin iştirakında bis-asetilasetonetilendiiminlə 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 1:1, müxtəlifliqandlı komplekslər üçün 1:1:1. Kompleksəmələgəlməyə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Fe-in mis əsaslı ərintilərdə təyini üçün fotometrik metodika işlənmişdir.

Açar sözlər: dəmir, kompleksəmələgəlmə, spektrofotometriya, müxtəlifliqandlı

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF MIXED-LIGAND COMPLEXES OF IRON

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

SUMMARY

The complex formation of iron (III) with asetilasetonetilendiimin was studied in the presence of triton X-114, antipirin, cordiamin. By the spectrophotometric method, the optimal conditions for their formation were determined and spectrophotometric characteristics were calculated. The stability constants of the complexes were calculated spectrophotometrically. The composition of complexes was determined on the position of 1:1 for mono-ligand and 1:1:1 for mixed-liqand. The effect of foreign ions on the complex formation was studied. The method of photometric determination was used for determination of iron in the copper based alloy.

Key words: spectrophotometric, iron, mixed-ligand, complex formation

Поступило в редакцию: 03.09.2013 г.

Подписано к печати: 29.10.2013 г.