

УДК 543.4:541.49:54.412. 2

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТОРИЯ(IV) С 2,3,4-ТРИГИДРОКСИ-4'-ФТОРО-АЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬИХ КОМПОНЕНТОВ

Р.А.АЛИЕВА, З.М.АЛИЕВА, В.И.МАРДАНОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ
Бакинский Государственный Университет
vusala_chem@mail.ru

Изучено влияние диантипирилметан, 1,10-фенонтролин и батофенонтролин на комплексообразование тория (IV) с 2,3,4 тригидрокси-4'-фторо-азобензолом (H_3L). Однородно- $Th(H_2L)_2$ и смешаннолигандные $Th(H_3L)_2(ДАПМ)_2$, $Th(H_3L)_2(Фен)_2$ и $Th(H_3L)_2(БФ)_2$, комплексные соединения образуются при рН 4, 3, 3, 2, соответственно. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе однородно (1:2) и смешаннолигандных 1:2:2 соединений. Определен интервал подчинения закону Бера в комплексах тория(IV).

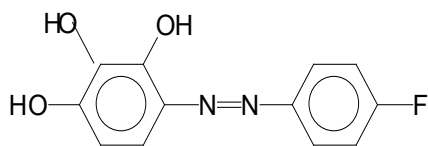
Ключевые слова: спектрофотометрия, тории(IV), 2,3,4-тригидрокси-4'-фторо-азобензол, диантипирилметан, 1,10-фенонтролин и батофенонтролин

Среди многих комплексообразующих реагентов азосоединения отличаются своими хромогенными свойствами. Они образуют интенсивно окрашенные комплексы со многими тяжелыми металлами, которые успешно применяются при их определении в фотометрическом анализе [1-4]. Для улучшения аналитических параметров комплексообразования азосоединения с металлами применяются третьи компоненты.

В данной работе изучено влияние третьих компонентов диантипирилметан (ДАПМ), 1,10-фенонтролин (Фен) и батофенонтролин, (БФ) условия на комплексообразование тория(IV) с 2,3,4-тригидрокси-4'-фторо-азобензолом (H_3L), а также изучены аналитические параметры образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты: Реагент синтезирован по методике [5], его состав и старение установлено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольный раствор H_3L и $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольные растворы (3:7) ДАПМ, Фен и БФ. $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор тория(IV) готовили из $Th(NO_3)_4$ (ч.д.а) растворением точной навески в воде. Для поддержания pH использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы. Кислотность буферных растворов измеряли на иономере pHС-25, настроенным стандартным буферным растворами. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lamda 40 (Perkin Elmer) и фотокolorиметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

Результаты и их обсуждение

При взаимодействии тория(IV) с H_3L образуется бинарный комплекс при pH 4 с максимумом светопоглощения при 440 нм. В этих условиях реагент имеет максимум поглощения при 428 нм. Исследование комплексообразования в присутствии ДАПМ, Фен и БФ показало, что под влиянием третьих компонентов смешаннолигандные комплексы образуются в более кислой среде, чем бинарный $Th(H_3L)_2(Фен)_2$ pH 3, для $Th(H_3L)_2(ДАПМ)_2$ pH 3 и для $Th(H_3L)_2(БФ)_2$ pH 2.

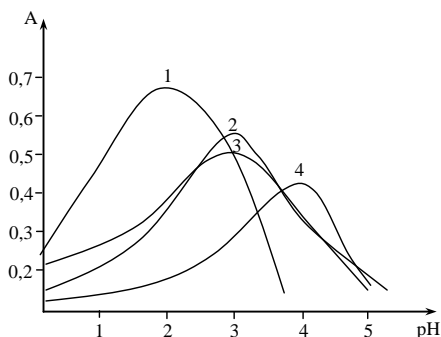


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса тория(IV) от pH в присутствии и в отсутствии третьих компонентов при $\lambda_{\text{опт.}}$ на фоне контрольного опыта. 1- $Th(H_3L)_2(БФ)_2$, 2- $Th(H_3L)_2(Фен)_2$, 3- $Th(H_3L)_2(ДАПМ)_2$, 4- $Th(H_3L)_2$.

Максимумы поглощения смешаннолигандных комплексов наблюдаются при 495 нм, 439 нм и 489 нм $Th(H_3L)_2(Фен)_2$, $Th(H_3L)_2(ДАПМ)_2$ и $Th(H_3L)_2(БФ)_2$, соответственно. Под влиянием БФ смешаннолигандный комплекс образуется в более кислой среде (pH 2) по сравнению с другими образующимися комплексами. У всех комплексов наблюдается bathochromный эффект.

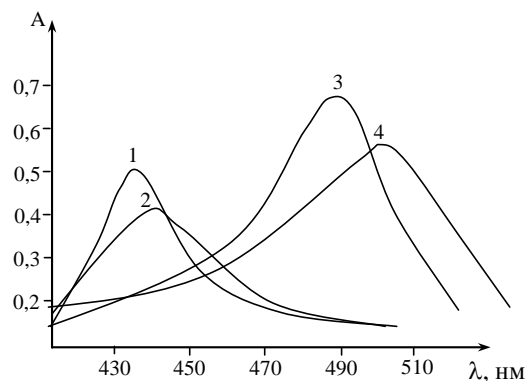


Рис. 2. Спектры поглощения растворов комплексов тория(IV)
 1 – $\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{ДАПМ})_2$, 2 – $\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2$, 3- $\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{БФ})_2$,
 4- $\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{Фен})_2$, $C_{\text{Th}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{H}_3\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Для определения констант устойчивости и соотношения реагирующих компонентов в комплексах использовали метод пересечения кривых [6] (табл. 1). Молярные соотношения компонентов в однородно- и смешаннолигандных комплексах равны $\text{Th} : \text{H}_3\text{L} = 1:2$, $\text{Th} : \text{H}_3\text{L} : \text{Фен} = 1:2:2$, $\text{Th} : \text{H}_3\text{L} : \text{ДАПМ} = 1:2:2$ и $\text{Th} : \text{H}_3\text{L} : \text{БФ} = 1:2:2$

Таблица 1

Основные характеристики комплексов тория (IV)

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	p H	Соотношение компонентов	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	$\text{Lg}K_f$
ТСАБ [5]	480	-	2	-	1,6	0,8-8,0	-
$\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2$	442	12	4	1:2	$1,05 \pm 0,04$	0,74 - 11,14	$4,35 \pm 0,04$
$\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{Фен})_2$	495	67	3	1:2:2	$1,35 \pm 0,03$	0,93 - 9,28	$4,98 \pm 0,06$
$\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{ДАПМ})_2$	435	11	3	1:2:2	$1,25 \pm 0,02$	0,74 - 9,28	$5,73 \pm 0,08$
$\text{Th}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{БФ})_2$	489	61	2	1:2:2	$1,675 \pm 0,04$	0,93 - 11,14	$5,96 \pm 0,05$

Как видно под влиянием третьих компонентов в спектрах реагента наблюдается bathochromic эффект. Максимальная делокализация π -электронной системы реагента приводит к bathochromic смещению полосы поглощения образующихся ассоциаты [7].

Для определения констант диссоциации реагента использовали рН-метрическое титрование в водной среде. Объем $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ титруемых растворов составляет 50 мл. Ионную силу ($\mu=0.1$) поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl . Титрантом служил $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ раствор KOH , свободный от угольной кислоты. Для расчета констант диссоциации реагента использовали уравнение [8].

$$K_1 = \frac{[H^+]\{\alpha C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(1-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}; \quad K_2 = \frac{[H^+]\{(\alpha-1)C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(2-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}$$

$$K_3 = \frac{[H^+]\{(\alpha-2)C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(3-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}$$

C_R - общая концентрация титрованной многоосновной кислоты, α - точка нейтрализации.

Согласно расчетам, $pK_1=7.29\pm 0.01$, $pK_2=8.39\pm 0.03$, $pK_3=9.52\pm 0.02$. С использованием уравнения [9], на основе pK_1 , pK_2 и pK_3 рассчитаны мольные доли ионной и молекулярной форм H_3L и построены диаграммы распределения реагента в растворах (рис 3).

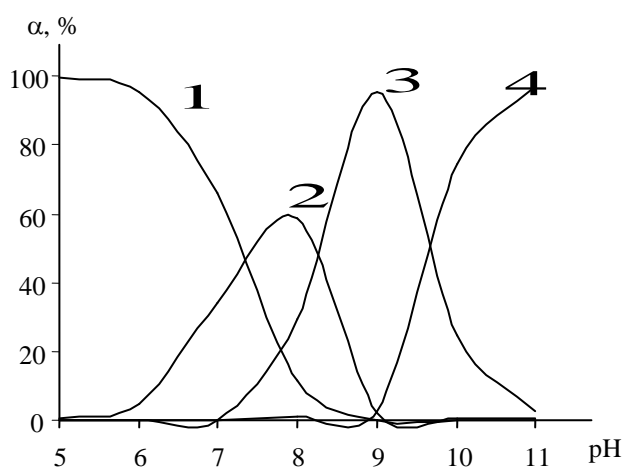


Рис. 3. Диаграмма распределения реагента в растворе
1- H_3L , 2- H_2L^- , 3- HL^{2-} , 4 L^{3-}

В результате исследования было определено, что три основные реагенты в зависимости pH бывают в 4-х формах. Из рис. 3 видно, что реагент при pH 7 бывает полностью в молекулярной, pH 7-9,5 в молекулярной и ионной, pH < 9,5 полностью в ионной форме.

Из рис. 3 видно, что реакционноспособной формой реагента в присутствии и в отсутствии Фен, ДАПМ и БФ является молекулярная форма реагента.

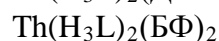
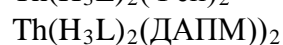
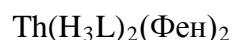
Из табл. 1 видно, что константы устойчивости смешаннолигандных комплексов больше по сравнению с однороднолигандными. Определены коэффициенты уравнения градуировочного графика по методу наименьших квадратов [10]. При комплексообразовании тория(IV) зависимость $A=f(c)$ выражается следующими линейными уравнениями.

$$A = (0,15 \pm 0,02)c + (3,40 \pm 0,12)10^{-2} \quad \text{Th}(H_3L)_2$$

$$A=(0,23\pm 0,01)c+(0,71\pm 0,12)10^{-2}$$

$$A=(0,33\pm 0,01)c+(1,66\pm 0,12)10^{-2}$$

$$A=(0,41\pm 0,01)c+(1,36\pm 0,12)10^{-2}$$



Как видно, с возрастанием угла наклона (α) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов.

При оптимальных условиях комплексообразования H_3L -ТК (ТК-Фен, ДАПМ и БФ) титровали раствором тория(IV) кондуктометрическим методом [11] (табл. 2).

Таблица 2

Результаты кондуктометрического титрования раствора H_3L -ТК раствором тория(IV) ($m \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)

V_{Ni} , мл	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
Система										
H_3L	1.78	1.74	1.71	1.69	1.65	1.62	1.61	1.61	1.61	1.61
H_3L – Фен	1.70	1.68	1.65	1.62	1.58	1.55	1.51	1.51	1.51	1.51
H_3L – ДАПМ	1.61	1.58	1.53	1.50	1.47	1.45	1.42	1.42	1.42	1.42
H_3L – БФ	1.65	1.63	1.60	1.58	1.51	1.48	1.46	1.46	1.46	1.46

Результаты показывают, что чем меньше удельная электропроводность, тем больше устойчивость комплексов. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование тория (IV) с H_3L в отсутствие и в присутствии третьих компонентов. Установлено, что в присутствии третьих компонентов избирательность реакций комплексообразования значительно увеличивается (табл.3). Данные реагенты избирательнее для спектрофотометрического определения тория(IV) по сравнению с реагентами, известными из литературы [12]

Таблица 3

Допустимые соотношения посторонних ионов к торию(IV) при его определении в виде однородно- и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

Посторонние ионы	H_3L	H_3L - Фен	H_3L - ДАПМ	H_3L - БФ	ТСАБ[12]
Na(I)	*	*	*	*	
K(I)	*	*	*	*	
Mg(II)	*	*	*	*	
Ca(II)	*	*	*	*	90
Ba(II)	*	*	*	*	
Zn(II)	60	120	240	364	5
Cd(II)	1000	1200	1600	1202	
Co(II)	520	520	780	1040	5
Cu(II)	400	660	840	840	3
Ni(II)	240	488	860	920	1
Mn(II)	800	1600	1800	1800	
Al(III)	330	330	664	856	2
Fe(II)	110	110	220	220	10

Fe(III)	**	4	2	4	2
Cr(III)	450	450	850	654	
Pb(II)	24	48	64	128	
V(V)	200	300	200	425	
U(VI)	**	2325	4650	5030	4650
PЗЭ(III)	12000	12000	14000	18000	6600
Ti(IV)	1000	1000	1000	2000	510
F ⁻	10000	12000	10000	16000	
C ₂ O ₄ ²⁻	3000	6000	42000	6000	
HPO ₄ ²⁻	1000	2000	25000	30000	
SO ₄ (II)	20000	10000	20000	30000	10000
Лимонная кислота	1600	1800	2400	1800	
Винная кислота	1000	1500	2000	3000	

Замечание: * не мешает, ** мешает

Разработанные методики можно применить для определения тория(IV) в объектах окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. //Комплексообразование малонатов циркония(IV), тория(IV) и урана(VI) с арсеназоIII и арсеназо M на волокнистых монобиенных материалах// Журн. аналит. химии. 2012. т. 67, № 6, с. 589.
2. Urase A.B., Zade Amil B. //Microspectrophotometric Determination of thorium(IV) and Uranium(VI) with Methylthymol Blue// J.Indian Chem. Soc. 2005, v.82, No9, p. 853-856
3. Khan M.H., Ali A., Khan N. N.// Spectrophotometric determination of thorium with disodium salt of Arsenazo-III in perchloric acid// J.of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, v. 250, No2, p. 353–357
4. Sai Yin, Zhang Jing Спектрофотометрическое определение микроколичеств тория с реагентом 3,5- дибромсалицилфлуорон с использованием ионообменного разделения \\ Guangpu xue yu guangpu fenxi 2011, т.21, № 6, с. 843-845.
5. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
6. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов Под. ред. Спицына В.И. М.: Наука, 1982. 264 с.
7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
8. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 417 с.
9. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.
10. Батуер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Хим. лит., 1963, 638 с.
11. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976, 304 с.
12. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов – азосоединения на основе пирогаллола. // Дисс. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1984, 295 с.

**TORIUMUN(IV) 2,3,4-TRİHİDROKSİ -4'-FTORO-AZOBENZOL REAGENTİ İLƏ
ÜÇÜNCÜ KOMPONENT İŞTİRAKINDA
KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN TƏDQIQI**

R.Ə.ƏLİYEVƏ, Z.M.ƏLİYEVƏ, V.İ.MƏRDANOVA, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Toriumun(IV) 2,3,4-trihidroksi-4'-ftoro-azobenzol reagenti ilə diantipirilmətan, 1,10-fenontrolin və batofenontrolin iştirakında kompleksəmələgətirməsi tədqiq edilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti öyrənilmişdir. Binar ((Th(H₂L)₂) və müxtəlifliqandlı ((Th(H₃L)₂(DAPM))₂, Th(H₃L)₂(Fen)₂ və Th(H₃L)₂(BF)₂) komplekslər uyğun olaraq pH 4 və pH 3, 3, 2-də əmələ gəlir. Komplekslərin tərkibi 1:2 (Th(H₂L)₂) və 1:2:2. (Th(H₃L)₂(DAPM))₂, Th(H₃L)₂(Fen)₂ və Th(H₃L)₂(BF)₂) kimidir. Toriumun(IV) Ber qanununa tabeçilik intervalı öyrənilmişdir.

Açar sözlər: Spektrofotometriya, 2,3,4-trihidroksi-4'-flüoro-azobenzol, torium(IV), diantipirilmətan, 1,10-fenontrolin, batofenontrolin

**COMPLEXFORMATION OF THORIUM(IV) WITH 2,3,4-THREEHYDROXY-4'-
FLUARINE-AZO BENZENE IN THE PRESENCE OF THIRD COMPONENTS**

R.A.ALIYEVA, Z.M.ALIYEVA, V.I.MARDANOVA, F.M.CHIRAGOV

SUMMARY

Photometric determination of thorium (IV) ion with 2,3,4-threehydroxy-4'-fluarine-azobenzole has been investigated in the presence of diantypirilmətan, 1,10-fenontrolin and batofenontrolin. Binary (Th(H₂L)₂) and triple (Th(H₃L)₂(DAPM))₂, Th(H₃L)₂(Fen)₂ and Th(H₃L)₂(BF)₂) complexes form at pH 4 and pH 3, 3, 2, respectively. The composition proportion of the binar system is 1:2 while the composition proportion of the triple complex is 1:2:2. The concentration interval of thorium(IV) which obeys Beer law has been investigated.

Key words: Photometric study, thoriumun(IV), 2,3,4the-threehydroxy-4'-fluarine-azobenzole, diantypirilmətan, 1,10-fenontrolin, batofenontrolin

Поступила в редакцию: 20.11.2013 г.

Подписано к печати: 11.06.2014 г.