

УДК 543.422

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ (IV) С
2,3,4-ТРИОКСИ-4-СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ*****Р.А.АЛИЕВА, **С.Р.МАРДАНОВА, *Ф.С.АЛИЕВА, *Ф.М.ЧЫРАГОВ*****Бакинский Государственный Университет******Гянджинский Государственный Университет****farqana_chem@mail.ru**

В настоящей работе нами было исследовано комплексообразование германия(IV) с 2,3,4-триокси-4-сульфоазобензолом (ТСАБ) в присутствии катионных поверхностно-активных веществ хлорида цетилпиридиния (ЦПСI), бромида цетилпиридиния (ЦПBr), бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАBr). Спектрофотометрическим методом вычислены константы устойчивости комплексов. Состав комплексов 1:2 для однороднолигандного и 1:2:1 для смешаннолигандных. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование.

Ключевые слова: спектрофотометрия, германий, разнолигандные, комплексообразования

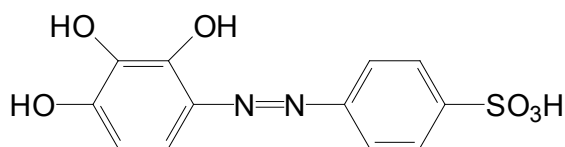
Ранее было изучено комплексообразование Ge(IV) с азопроизводными пирогаллола в присутствии и отсутствии третьего компонента [1-3]. Установлено, что эти реагенты обладают ценными аналитическими свойствами для определения германия(IV). Как продолжение предыдущих исследований в настоящей работе нами было исследовано комплексообразование германия с 2,3,4-триокси-4-сульфоазобензолом (ТСАБ) в присутствии катионных поверхностно-активных веществ хлорида цетилпиридиния (ЦПСI), бромида цетилпиридиния (ЦПBr), бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАBr).

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 pH анализируемых 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 ТСАБ 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.

Реагент синтезирован по методике [5], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии:



Исследовано взаимодействие 2,3,4-триокси-4-сульфоазобензола (ТСАБ) с катионно поверхностно-активными веществами хлорида цетилпиридиния (ЦПСл), бромиды цетилпиридиния (ЦПВr), бромиды цетилтриметиламмония (ЦТМАВr). Установлено, что германий в присутствии ПАВ с реагентом образует окрашенные устойчивые разнолигандные комплексы с соотношением $\text{Ge(IV)}:\text{R}:\text{ПАВ}=1:2:3$. Изучено влияние рН, времени, температуры и концентрации реагирующих компонентов на образование разнолигандных комплексов. Установлено мешающее влияние на образование комплексов.

Результаты и обсуждение

Комплексообразование германия (IV) с реагентом в присутствии ПАВ. Для установления оптимальных условий комплексообразования ионов Ge(IV) с ТСАБ изучали спектры поглощения растворов комплекса и самого реагента. Установлено, что при взаимодействии Ge(IV) с ТСАБ образуется окрашенное комплексное соединение при рН 4, с максимальным поглощением при 427 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-ЦПСл , Ge(IV)-R-ЦПВr , Ge(IV)-R-ЦТМАВr максимально при 462, 467, 470 нм, соответственно (табл.1). Изучение зависимости оптической плотности от рН раствора показало, что Ge(IV)-R-ЦПСл образуются в кислой среде при рН 2, а комплексы Ge(IV)-R-ЦПВr , Ge(IV)-R-ЦТМАВr образуются при рН 1(рис.1).

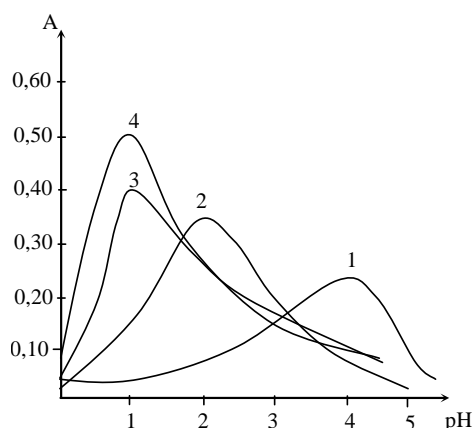


Рис. 1. Зависимость светопоглощения комплексов германия(IV) от pH раствора в присутствии и отсутствии КПАВ 1- Ge-R, 2 - Ge -R- ЦПСІ 3- Ge -R- ЦПВr 4- Ge-R-ЦТМАВr.

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики компонентов Ge (IV)

Ком.	pH	$\lambda_{\text{опт}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$Lg\beta$	Соот. ком-ов	Интервал линейности град. графика мкг/мл
Ge-R	4	427	17,2	$7,12 \pm 0,08$	1:2	0,29-2,92
Ge-R- ЦПСІ	2	462	19,1	$11,74 \pm 0,12$	1:2:2	0,29-2,92
Ge -R- ЦПВr	1	467	20,6	$11,98 \pm 0,09$	1:2:2	0,29-2,92
Ge-R- ЦТМАВr	1	470	21,6	$11,67 \pm 0,11$	1:2:2	0,29-2,92

При образовании разнолигандных комплексов выход сдвигается в более кислую среду по сравнению с соответствующими бинарными комплексами. Окраска реагента и комплексов зависит от pH 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).

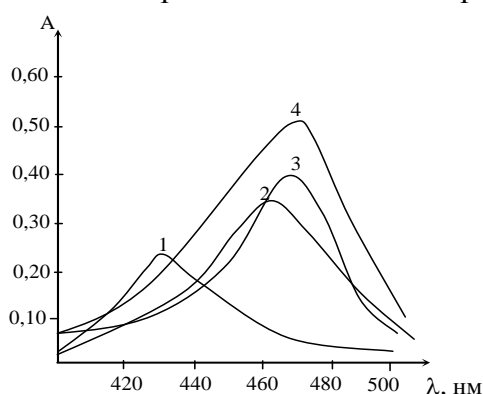
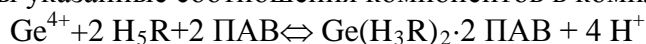


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов германия (IV) в присутствии и отсутствии КПАВ: 1- Ge-R, 2 - Ge -R- ЦПСІ, 3- Ge -R- ЦПВr, 4- Ge-R- ЦТМАВr

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- ЦПСl $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $6 \cdot 10^{-5}$ ЦПСl, Ge(IV)-R- ЦПBr $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $4 \cdot 10^{-5}$ ЦПBr, Ge(IV)-R- ЦТМАBr $8 \cdot 10^{-5}$ MR и $5,2 \cdot 10^{-5}$ ЦТМАBr. 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 , а 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 Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. 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 мольярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах определены их константы устойчивости:

$$\begin{aligned} \lg\beta (\text{Ge-R}) &= 7,12 \pm 0,08; & \lg\beta (\text{Ge-R- ЦПСl}) &= 11,74 \pm 0,12; \\ \lg\beta (\text{Ge-R- ЦПBr}) &= 11,98 \pm 0,09; & \lg\beta (\text{Ge-R- ЦТМАBr}) &= 11,67 \pm 0,11 \end{aligned}$$

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

Мольярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения германия, а также другие микроаналитические характеристики комплексов приведены в табл.1. Как видно с образованием разнолигандных комплексов повышается мольярный 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- ЦПСl	Ge -R- ЦПBr	Ge -R- ЦТМАBr
Щелочные металлы	3000	4000	4000	4000
Ca (II)	350	990	920	920
Mg (II)	300	1000	989	970
Ba (II)	420	800	830	820
Cu(II)	20	380	295	290
Co(II)	11	395	400	400
Ni(II)	16	440	450	430
Zn(II)	50	860	800	885
Pb (II)	25	50	65	65
Mn(II)	45	75	60	65
Al(III)	70	320	300	22
Bi(III)	10	110	110	130
Fe(III)	3	10	10	15
Cr(III)	40	300	310	320
Ga (III)	10	160	145	155
In (III)	мешает	80	80	65
Mo(VI)	мешает	160	160	165
РЗЕ	90	280	280	280
Трилон Б	10	600	610	620
Тиомочевина	10	100	100	110
Винная кислота	9	90	90	120
Аскорбиновая кислота	48	420	380	375
Лимонная кислота	105	340	360	400
$S_2O_3^{2-}$	340	600	610	610
HPO_4^{2-}	18	100	100	110
F^-	1,5	10	8	9

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. Кулешова Н.В., Годованова Н.С., Кирьянов К.В., Замышляева О.Г., Маркова О.С. Фотометрическое определение германия в продуктах сжигания германийорганических соединений. Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского , 2011, №1, с.85-90
3. Марданова С.Р., Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов Ge (IV). // ВU xəbərləri, 2013, №3, с. 16
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.
7. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.

Ge(IV)-un 2,3,4-TRİOKSİ-4-SULFOAZOBENZOLLA SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏR İŞTİRAKINDA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

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

XÜLASƏ

Ge(IV)-un SAM iştirakında 2,3,4-trioksi-4-sulfoazobenzolla 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, müxtəlifliqandlı komplekslər üçün 1:2:1. Kompleksəmələgəlməyə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: spektrofotometriya, germanium, müxtəlifliqandlı, kompleksəmələgəlmə.

INVESTIGATION OF THE COMPLEXFORMATION OF GERMANIUM (IV) WITH 2,3,4-TRIOXY-4-SULPHOAZOBENZOLE IN THE PRESENCE OF SAS

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

SUMMARY

By spectrophotometric method was studied the complex formation of germanium (IV) with 2,3,4-trioxy-4-sulphoazobenzole in the presence of SAS. The optimal conditions for their formation were determined and spectrophotometric characteristics were calculated. The stability constants of the complexes were calculated. The composition of the complexes was spectrophotometrically 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 was studied.

Key words: spectrophotometric, germanium, mixed-ligand, complex formation.

Поступила в редакцию: 11.04.2014 г.

Подписано к печати: 05.11.2014 г.