

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ С БИС-[2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛ-АЗО] БЕНЗИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ УРОТРОПИНА,

ФЕНАНТРОЛИНА, α, α' ДИПИРИДИЛА, ДИБАЗОЛА,

ПАПАВЕРИНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Р.А.АЛИЕВА, Ф.С.АЛИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ

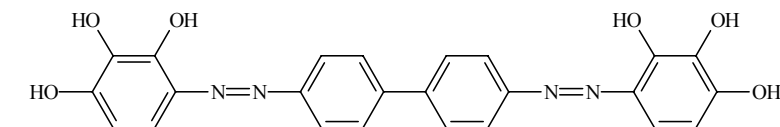
Изучено комплексообразование галлия(III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо] бензидином (R) в присутствии уротропина (Ur), фенантролина (Fen), α, α' -дипиридила (α, α' -dip), дибазола (Dib) и папаверина (Pap). Найдены оптимальные условия образования комплексов. Молярные коэффициенты поглощения 44500, 46000, 28500, 47500, 40000, 42500 соответственно. Определены константы устойчивости комплексов галлия. Подчиняемость закону Бера Ga(III) 0,14-1,68 мкг/мл GaR; 0,14-2,8 мкг/мл GaR-Ur; GaR- α, α' dip, GaR-Pap; 0,14-2,24 мкг/мл GaR-Dib, GaR-Fen соответственно. Разработана методика фотометрического определения галлия(III) в карбонатносиликатных образцах.

Для определения галлия используются различные органические реагенты. По литературе известно, что для фотометрического определения галлия применяют ряд основных красителей. Из ксантеновых красителей можно указать на родамин 6 Ж и бутилродамин В, из трифенилметановых красителей на малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый. В качестве наилучших органических реактивов на галлий приняты азосоединение-галлион [1,2]. Изучены комплексообразование галлия с азопроизводными пирогаллола [3].

Цель данной работы состояла в изучении комплексообразования галлия с бис-[2,3,4-гидроксифенилазо] бензидином (R) в присутствии уротропина (Ur), фенантролина (Fen), α, α' дипиридила (α, α' dip), дибазола (Dib) и папаверина (Pap).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент синтезирован по методике [4], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии:



Вычислено, % С 62,88; Н 3,93; N 12,22.

Найдено, % C 62,51; H 3,62; N 12,01
ИК-спектр (см⁻¹): 1578(-N=N-); 1045, 1048, 1052(Ar-OH)

Реагент хорошо растворим в этаноле. Использовали $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольный раствор уротропина, фенантролина, α, α' -дипиридила, дибазола и папаверина. Исходный раствор галлия с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ М готовили растворением точной навески чистого галлия в концентрированной HCl при нагревании [5]. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda 40» (Perkin Elmer) и фотокалориметре КФК 2 ($l=1$ см). Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса GaR максимален при pH 3 ($\lambda_{\max}=471$ нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 353 нм. В присутствии азотосодержащих органических реагентов оптимальное комплексообразование смещается в кислую область pH 2 (рис.1).

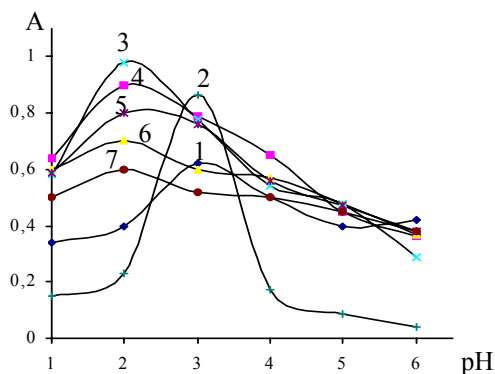


Рис.1. Зависимость комплексообразования от pH.
 $C_{Ga}=2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_R=6 \cdot 10^{-5}$ М, $C_X=3,2 \cdot 10^{-4}$ М (X=Dib., α, α' -Dip., Pap., Fen.), $C_{Ur}=2,4 \cdot 10^{-4}$ М
1-R, 2-GaR, 3-GaR- α, α' -dip, 4-GaR-Ur,
5-GaR-Pap, 6-GaR-Dib, 7-GaR-Fen.

Максимум светопоглощения комплексов равно: $\lambda=465$ нм (GaR-Ur), $\lambda=458$ нм (GaR-Fen), $\lambda=464$ нм (GaR- α, α' dip), $\lambda=464$ нм (GaR-Dib), $\lambda=466$ нм (GaR-Pap) (рис.2).

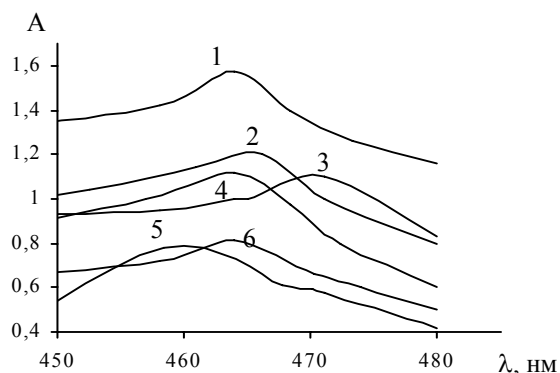


Рис.2. Зависимость комплексообразования от длины волны.

$C_{Ga} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_R \cdot 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_X \cdot 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($X = \text{Dib.},$

$\alpha, \alpha' \text{-Dip. Pap. Fen.}$) $C_{Ur} \cdot 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Исследованные эти комплексные соединения образуются быстро. I-GaR-Dib, 2-GaR-Pap, 3-GaR- $\alpha, \alpha' \text{-dip}$, 4-GaR- $\alpha, \alpha' \text{-dip}$, 5-GaR-Fen, 6-GaR-Ur. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены их кривыми насыщения [5]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера.

Вычислены константы устойчивости однородного и смешанно-лигандных комплексов галлия(III). Для расчета константы устойчивости однородного комплекса использовали метод пересечения кривых [6]. Согласно расчетам $\lg K_1 = 4,88 \pm 0,51$.

С использованием кривой насыщения $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ раствора комплекса GaR раствором азотосодержащих органических реагентов по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешаннолигандных комплексов: $\lg K_1(\text{GaR-Ur}) = 8,12 \pm 0,06$; $\lg K_1(\text{GaR-Fen}) = 8,68 \pm 0,01$; $\lg K_1(\text{GaR-}\alpha, \alpha' \text{dip}) = 8,80 \pm 0,10$; $\lg K_1(\text{GaR-Dib}) = 9,02 \pm 0,24$; $\lg K_1(\text{GaR-Pap}) = 8,32 \pm 0,10$.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение галлия бинарного и разнолигандных комплексов. Установлено, что в присутствии третьих компонентов избирательность реакции значительно увеличивается (табл.1) По литературе известно что, для фотометрического определения галлия используются многие реагенты, но все они неизбирательны по сравнению с данной работой (табл.2) [2,8,9].

Таблица 1

Допустимые соотношения посторонних веществ к галлию(III) при его определении в виде бинарно-(GaR) и смешаннолигандных комплексов: (GaR-Ur), (GaR-Fen), (GaR- α, α' dip), (GaR-Dib), (GaR-Pap)

| Ион или вещество | GaR | GaR-Ur | GaR-Fen | GaR- α, α' dip | GaR-Dib | GaR-Pap |
|---|------|---------------|---------|----------------------------|-------------|-------------|
| K(I) | 1393 | 13929 | 5571 | 11143 | 5571 | 9471 |
| Na(I) | 1640 | 3286 | 6571 | 3200 | 3286 | 3286 |
| Ca(II) | 857 | 3143 | 2000 | 2857 | 2285 | 2857 |
| Mg(II) | 171 | 686 | 857 | 1029 | 1029 | 583 |
| Ba(II) | 979 | 6850 | 4893 | 5871 | 3914 | 5871 |
| Cu(II) | 23 | 55 | 59 | 91 | 64 | 137 |
| Ni(II) | 421 | 2529 | 1686 | 2107 | 1685 | 2529 |
| Co(II) | 42 | 1686 | 2950 | 1686 | 2529 | 1686 |
| Pb(II) | * | 2957 | 300 | 296 | 300 | 1478 |
| Mn(II) | 1178 | 3929 | 3536 | 3929 | 3929 | 3929 |
| Zn(II) | 457 | 1857 | 1928 | 1393 | 1232 | 1464 |
| Cd(II) | 2400 | 4800 | 4000 | 4800 | 4800 | 5600 |
| In(III) | 0,8 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Al(III) | 0,8 | 1 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 2 |
| Sc(III) | 0,2 | 1 | 0,6 | 1 | 1 | 1 |
| Fe(III) | 200 | 400 | 400 | 400 | 400 | 240 |
| Zr(IV) | 6 | 1300 | 26 | 325 | 13 | 351 |
| Hf(IV) | 38 | 254 | 763 | 127 | 387 | 127 |
| V(V) | 18 | 219 | 22 | 73 | 41 | 109 |
| Mo(VI) | 7 | 137 | 41 | 14 | 63 | 137 |
| F ⁻ | 264 | 26429 | 26429 | 15857 | 3217 | 26429 |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 27 | 18 | 9 | 13 | 13 | 9 |
| HPO ₄ ²⁻ | 255 | 2457 | 3014 | 4091 | 4091 | 2457 |
| Лим. к-та | * | 8229 | 5486 | 5486 | 6857 | 8229 |
| Вин. к-та | 5 | 10714 | 643 | 643 | 522 | 10714 |
| Тиомочевина | * | 1629 | 1629 | 1085 | 2643 | 1629 |
| Мочевина | * | 2571 | 4286 | 600 | 1304 | 4286 |

* мешает

Таблица 2

Некоторые фотометрические реагенты, используемые для определения галлия

| Реагент | Среда | λ_{\max} , нм | Интервал определения | Определению мешают |
|---|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|---|
| Хинализарин [8] | 5 | 500 | 0,1-10 мкг | Многие элементы |
| Галлион [8] | 3,6 | 600 | | Многие элементы |
| Ксиленовый оранжевый [9] | 2 | 540 | 6-33 мкг | Ti, Fe, V, Zr, Nb, Ta, Ge |
| ПАР [9] | 4 | 510 | 1-2 млн ⁻¹ | Th, Zr, U, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Zn Cd, Al, In, Tl |
| Малахитовый зеленый [9] | 6 н. HCl TiCl ₃ | 635 | 0,06-1 млн ⁻¹ | Cu, Mo, Sb, Tl, окислители, анализ горных пород. |
| Родамин В [9] | 6 н. HCl NH ₂ OH | 565 | 0,08-10 мкг | In, W; анализ горных пород |
| 2, 2', 3', 4-tet-raoksi-3'-sulfo-5'-xlorazobenzol [3] | | | | Сильно мешает Cu, Ni, In, Fe, Zr, Mo |

Данные по избирательности дают возможность успешно применить разработанную методику фотометрического определения галлия в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах.

Изученные комплексы галлия были исследованы методом кондуктометрического титрования [7] (табл.3).

Сравнение удельной электропроводности однородно- и смешаннолигандных комплексов галлия(БЬБЫ) при pH 3 и 2 показывает, что смешаннолигандные комплексы галлия устойчивее.

Таблица 3.

Удельная электропроводность ($m \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), бинарно- и смешаннолигандных комплексов галлия при pH 3 и 2.

| V, мл | GaR | GaR-Ur | GaR-Fen | GaR- α, α' dip | GaR-Dib | GaR-Pap |
|-------|------|--------|---------|----------------------------|---------|---------|
| 0,5 | 6,10 | 5,61 | 5,25 | 5,00 | 5,49 | 5,30 |
| 1,0 | 6,20 | 5,61 | 5,24 | 5,00 | 5,49 | 5,29 |
| 1,5 | 6,00 | 5,60 | 5,24 | 4,99 | 5,38 | 5,29 |
| 2,0 | 5,99 | 5,58 | 5,24 | 4,98 | 5,37 | 5,28 |
| 2,5 | 5,80 | 5,57 | 5,22 | 4,97 | 5,36 | 5,26 |
| 3,0 | 5,60 | 5,56 | 5,21 | 4,96 | 5,34 | 5,25 |
| 3,5 | 5,60 | 5,55 | 5,20 | 4,95 | 5,33 | 5,25 |
| 4,0 | 5,58 | 5,54 | 5,19 | 4,94 | 5,32 | 5,24 |
| 4,5 | 5,57 | 5,53 | 5,18 | 4,93 | 5,31 | 5,23 |
| 5 | 5,57 | 5,52 | 5,17 | 4,93 | 5,30 | 5,22 |

Определения галлия в стандартных карбонатносиликатных образцах: 2,5 г стандартный образец растворяются в графитовой чашке 50-60 °С в смеси 10 мл HF+5 мл HNO₃+15 мл HCl. Для удаления избытка HF в полученном растворе добавляют 5 мл HNO₃ и этот процесс

повторяют 3 раза. Полученную твердую фазу растворяют в дистиллированной воде и переводят в колбу 100 мл.

Аликвоту полученного раствора помещают в колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М реагента R+0,8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М дибазол, разбавляют до метки с рН 2. Оптическую плотность цветных растворов измеряют при $\lambda=490$ нм в кювете $l=1$ см на КФК-2 относительно раствора фона. По калибровочной кривой определяют содержание галлия(III) в пробе (табл. 4).

Таблица 4.

Результаты определения галлия в карбонатносиликатных образцах.

| Стандартный образец | Содержание галлия(III) в образцах, % | Найдено галлия(III), % |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------|
| СГХМ-1 | 0,0012 | 0,0011±0,00030 |
| СГХМ-2 | 0,0017 | 0,0015±0,00025 |
| СГХМ-3 | 0,0009 | 0,0009±0,00017 |

literaturA

1. А.И.Бусев, М.А.Семенова, С.Н.Еременко. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: «Химия», 1966, 412 с.
2. З. Марченко. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971, 502 с.
3. Алиева Р.А., Нагиев Х.Д., Чырагов Ф.М., Гамбаров Д.Г., Аббасаде Г.Г., Бабаев А.К. //«Химия комплексных соединений» II Республиканский научный конф. Баку-2002. С. 96
4. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: 1986. 432 с.
7. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.
8. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.
9. З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал, Л. Шуха, Ф. Влачил. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 753 с.

QALLIUMUN BİS-[2,3,4-TRİHİDROKSİFENİL AZO] BENZİDİN LƏ
URO TROPİN, FENANTROLİN, α, α' DİPİRİDİL, DİBAZOL, PAPAVERİN
İŞTİRAKINDA SPEKTROFOTOMETRİK TƏYİNİ

R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.S.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV

Annotasiya

Ga(III)-un bis-/2,3,4-trihidroksifenilazo/ benzidinlə urotropin, fenantrolin, α, α' -dipiridil, dibazol, papaverin iştirakında və iştirakı olmadan kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Molyar udma əmsalı uyğun olaraq 44500, 46000, 28500, 47500, 40000, 42500-dür. Komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir. Ber qanununa tabeçilik GaR 0,14-1,68 mkq/ml, GaR-Ur, GaR-Pap, GaR- α, α' dip 0,14-2,8; GaR-Dib, GaR-Fen uyğun olaraq 0,14-2,24 mkq/ml. Qalliumun karbonatsilikat nümunələrində fotometrik təyini metodikası işlənilib hazırlanmışdır.

*spectrophotometric determination of gallium with
bis-[2,3,4-trihydroxyphenylazo] benzidine in presence
urotropine, phenanthroline, α, α' dipiridile, dibazole,
papaverine*

R.A.ALIEVA, F.S.ALIEVA, F.M.CHYRAQOV

ABSTRACT

*IT HAS BEEN STUDIED A COMPLEX FORMATION GA(III) WITH BIS-
/2,3,4-TRIOXYPHENILAZO/ BENZIDINLY IN PRESENCE UROTROPINE,
PHENANTHROLINE, α, α' DIPIRIDILE, DIBAZOLE, PAPAVERINE THE
SPEKTROFOTOMETRİK METHOD. MOLAR COEFFICIENT LIGHT ABSORPTION
OF COMPLEXES GAR, GAR-UR, GAR-FEN, GAR- α, α' DIP, GAR-DIB AND GAR-
PAP EQUAL 44500, 46000, 28500, 47500, 40000, 42500. THE OBEY BEER'S LAW
OBSERVES IN REGION 0,14-1,68 MKQ/ML FOR GAR, 0,14-2,8 MKQ/ML
FOR GAR-UR, GAR- α, α' DIP, GAR-PAP, 0,14-2,24 MKQ/ML FOR GAR-FEN, GAR-
DIB. THE FOTOMETRİK DETERMINATION OF QALLIUM(III) HAS BEEN
DEVELOPED ON THE CARBONOSYLICATE SAMPLES.*