

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III)
С БИС-(2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО) БЕНЗИДИНОМ
И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ В ВИДЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ**

Р.А.АЛИЕВА, М.Ф.МАМЕДОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ
Бакинский Государственный Университет

Исследовано комплексообразование железа(III) с бис-(2,3,4-тригидрокси-фенилазо) бензидином в присутствии и в отсутствие трифенилгуанидина (ТФГ) и дифенилгуанидина (ДФГ). Найденны оптимальные условия образования бинарного и разнолигандных комплексных соединений. Разработана методика определения железа(III) в сплавах цинковой основе.

Для улучшения аналитических характеристик реакции в настоящее время в спектрофотометрическом анализе широко применяются разнолигандные комплексы [1]. В связи с этим, в настоящей работе нами изучено влияние дифенилгуанидина (ДФГ) и трифенилгуанидина (ТФГ) на комплексообразование железа(III) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином (R) и установлено, что при их участии повышается избирательность и чувствительность реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы железа(III), этанольный раствор (R) и $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольные растворы ТФГ и ДФГ. Раствор железа готовили из металлического железа [2], растворы ТФГ и ДФГ готовили в водно-этанольной смеси (1:1) и этаноле соответственно. Реагент (R) хорошо растворим в этаноле. Для создания необходимых значений pH использовали HCl (pH 1-2), аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Оптические плотности растворов измеряли на фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной $l=1$ см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионы железа (III) с реагентом (R) образуют окрашенный комплекс с максимумом светопоглощения при $\lambda=436$ нм, а реагент поглощает при $\lambda=346$ нм. При введении ТФГ и ДФГ, в спектре FeR наблюдаются гипсохромные эффекты при $\lambda=432$ нм и $\lambda=433$ нм соответственно (рН 1 $\lambda_R=346$ нм, $\lambda_{R+ТФГ}=346$ нм, $\lambda_{ТФГ}=260$ нм, рН 0 $\lambda_R=354$ нм, $\lambda_{R+ДФГ}=353$ нм, $\lambda_{ДФГ}=238$ нм). Оптимальное значение рН комплексообразования для системы FeR равен 2. В присутствии третьих компонентов ДФГ и ТФГ рН_{опт} комплексообразования сдвигается в более кислую область и равен 0 и 1 соответственно. Оба комплекса образуются сразу после смешивания растворов компонентов и устойчивы в течение суток и при нагревании до 70 °С.

Методами изомолярных серий, Старика-Барбанеля и сдвига равновесия установлено, что составы образующихся окрашенных соединений равны 2:2 (FeR), 2:2:2 (FeR –ДФГ) и (FeR -ТФГ) [3]. Установлено, что в присутствии ДФГ и ТФГ наблюдается незначительное повышение чувствительности реакции, т.е. повышается значение молярного коэффициента светопоглощения $\varepsilon=8500$ (FeR) и $\varepsilon=8750$ (FeR-ДФГ), $\varepsilon=9000$ (FeR-ТФГ). Подчинение закону Бера наблюдается в диапазоне концентраций 0,90-4,48 мкг/мл железа (FeR), 0,22-2,24 мкг/мл (FeR-ДФГ) и (FeR-ТФГ) соответственно.

Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на определение железа(III) показало, что в присутствии ДФГ и ТФГ значительно увеличивается избирательность реакции.(табл.1)

Таблица 1

Сравнение избирательности реагентов при определении железа(III)

Ион или вещество	R	R- ДФГ	R- ТФГ
Na(I)	1:1040	1:3080	1:2027
K(I)	1:1741	1:8705	1:15670
Mg(II)	1:750	1:964	1:964
Ca(II)	1:89	1:1250	1:1607
Ba(II)	1:4281	1:5504	1:4281
Zn(II)	1:1451	1:2612	1:2612
Cd(II)	1:2500	1:4500	1:4500
Mn(II)	1:1228	1:1719	1:2210
Ni(II)	1:1317	1:2371	1:2370
Co(II)	1:1317	1:2370	1:2317
Cu(II)	1:285	1:1429	1:1429
Pb(II)	1:924	1:2772	1:4621
Sr(II)	1:388	1:3536	1:3536
Al(III)	-	1:1085	1:603
Cr(III)	1:1625	1:2090	1:1161
C ₂ O ₄ ²⁻	1:2768	1:5063	1:5063
NH ₄ F	1:1652	1:1652	1:14866
Мочевина	1:1339	1:1875	1:2411
Na ₂ HPO ₄	1:11187	1:1598	1:1598
Трилон Б	1:11625	1:8304	1:14946
Лим.к-та.	1:857	1:4286	1:4286
Вин.к-та	1:670	1:3348	1:6027

Вычислены константы устойчивости бинарного и смешаннолигандных комплексов железа(III). Для расчета константы устойчивости комплекса FeR использовали метод пересечения кривых.

$$K_n = \frac{C_k}{(C_{Me} - C_k)(C_R - nC_k)^n}; \quad C_k = C_{Me}(\Delta A / \Delta A_{пр}),$$

где $\Delta A_{пр}$ -предельное значение оптической плотности раствора в условиях насыщения при $C_{Me} = \text{const}$, ΔA -измеренное значение оптической плотности при $C_{Me} = \text{const}$, n -целое число. Согласно расчетам $\lg K_1 = 4,83 \pm 0,18$ (FeR) ($n=4$; $P=0,95$). n -число опытов, P -доверительная вероятность.

С использованием кривой насыщения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса FeR растворомДФГ и ТФГ по методу пересечения кривых определены константы устойчивости разнолигандного комплекса. С этой целью для нескольких точек кривой насыщения находили равновесную концентрацию (C_k) комплексов FeR-ДФГ и FeR-ТФГ:

$$K_n = \frac{C_k}{(C_{Me-R} - C_k)(C_x - nC_k)^n}; \quad C_k = C_{FeR}(\Delta A / \Delta A_{пр}),$$

где $\Delta A / \Delta A_{пр}$ -предельное значение разности оптических плотностей растворов разнолигандного комплекса в условиях насыщения и раствора комплекса FeR при $C_{FeR} = \text{const}$, C_x - концентрации третьих компонентов. Затем по уравнению при соотношении компонентов Fe:R:ДФГ=1:1:1 и Fe:R:ТФГ=1:1:1 рассчитывали $\lg K_1 = 8,10 \pm 0,20$ (FeR-ТФГ) и $\lg K_1 = 8,31 \pm 0,12$ (FeR-ДФГ).

Для определения констант диссоциации реагента проводили рН-метрическое титрование в этанольной среде с учетом поправки по Бейтсу [4].

Объем $2 \cdot 10^{-3}$ М титруемых растворов составлял 50 мл. Ионную силу ($\mu=0,1$) поддерживали постоянным введением рассчитанного количества КСI [5]. Титрантом служил $4 \cdot 10^{-2}$ М раствор КОН, свободный от углекислоты. Для расчета константы диссоциации реагента использовали уравнения [6]:

$$K_1 = \frac{[H^+]\{\alpha\{C_R + [H^+] - [OH^-]\}\}}{(1 - \alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]},$$

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

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

$$K_4 = \frac{[H^+]\{(\alpha - 3)C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(4 - \alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]},$$

$$K_5 = \frac{[H^+]\{(\alpha - 4)C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(5 - \alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]},$$

$$K_6 = \frac{[H^+]\{(\alpha - 5)C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(6 - \alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]},$$

здесь, C_R - общая концентрация реагента, α -точка нейтрализации. Результаты расчетов приведены в табл 2.

Таблица 2

Константы диссоциации реагента (R)

pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	pK ₆
4,36±0,06	4,93±0,06	6,44±0,07	7,17±0,03	9,65±0,03	10,69±0,03

На основе этих данных построены диаграммы распределения реагента в растворе, при этом использовали известное уравнение [7].

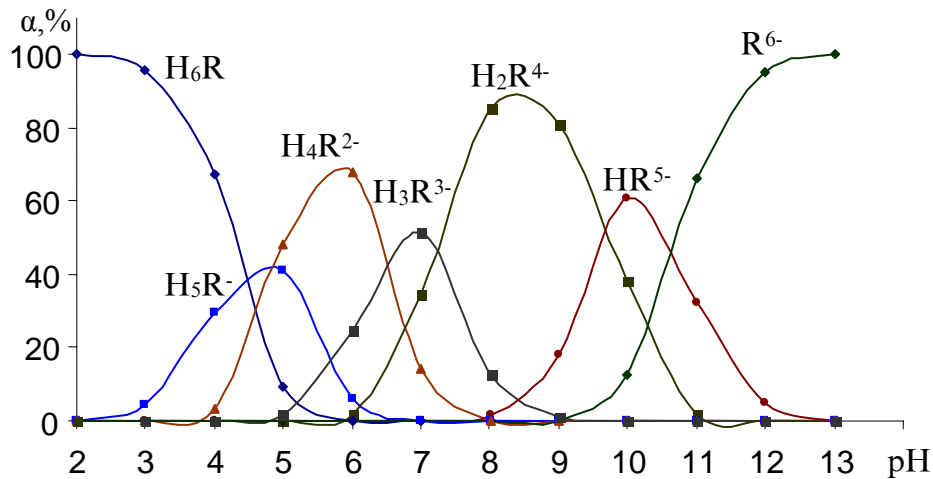


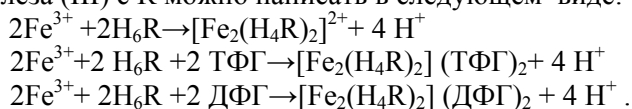
Рис. Диаграмма распределения реагента в растворе.
1- H_6R ; 2 - H_5R^- ; 3 - H_4R^{2-} ; 4 - H_3R^{3-} ; 5 - H_2R^{4-} ; 6 - HR^{5-} ; 7 - R^{6-} .

Из рисунка видно, что кривые пересекаются при pH 4,36; 4,93; 6,44; 7,17; 9,65; 10,69, что соответствует pK₁, pK₂, pK₃, pK₄, pK₅ и pK₆.

Реакционноспособной формой реагента в условиях комплексообразования являются H_6R , т.е. $\alpha_{H_6R} = 100\%$.

Методом Астахова [8] установлено, что зависимость $\lg(\Delta A / \Delta A_{пр} - \Delta A)$ от pH в области 2M HCl-1 M HCl (для системы Fe-R-ТФГ); pH1-0 (для системы Fe-R-ДФГ); pH1-2 (для системы Fe-R) имеет тангенс угла наклона 4. Поэтому, в присутствии и в отсутствие ТФГ и ДФГ реакцию

взаимодействия железа (III) с R можно написать в следующем виде:



Определение железа в сплавах на цинковой основе. 0,1 г образца [А 95-4 (Al 0,180 %; Fe 0,025 %; Pb 0,025 %; Cd 0,010 %; Cu 0,010 %; Sb 0,010 %; Sn 0,007 %; Zn ост.), А 95-5 (Al 0,230 %; Fe 0,040 %; Pb 0,040 %; Cd 0,015 %; Cu 0,015 %; Sb 0,015 %; Sn 0,010 %; Zn ост.)] в химическом стакане растворяют в смеси 10 мл водного раствора 5 мл HCl + 1-2 капли HNO₃ при 50⁰C, переводят в колбу емк. 50 мл и разбавляют водой до метки.

1 мл из полученного раствора вводится в колбу на 25 мл, добавляют 2 мл 1×10⁻³ М раствора R, 2 мл 1×10⁻³ М ТФГ и разбавляют до метки буферным раствором (рН 1). Оптическую плотность растворов измеряют при 440 нм в кювете с ℓ=1 см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта (табл. 3).

Таблица 3

Результаты определения железа в цинковых сплавах (N=3; P=0,95)

Стандартный образец	Содержание Fe по паспорту, %	Найдено железа(III), % $x \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$
А 95-4	0,025	0,024±0,003
А 95-5	0,040	0,040±0,002

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.:Химия,1983, 221с.
2. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия , 1964, 386 с.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.
4. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1972 , 400 с.
5. Булатов М.И.Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984, 185 с.
6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 417 с.
7. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.
8. Астахов К.В., Верникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.Д. // Журнал неорганической химии. 1961, №6, С.2069.

**DƏMİRİN(III) BIS-(2,3,4-TRİOKSİFENİLAZO)BENZİDİN, TRİFENİL-
QUANİDİN VƏ DİFENİLQUANİDİNLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI
KOMPLEKSİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏYİNİ**

R.Ə.ƏLİYEVƏ, M.F.MƏMMƏDOVA, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Spektrofotometrik metodla dəmirin (III) bis-(2,3,4-trioksifenilazo) benzidin, trifenilquanidin və difenilquanidin iştirakında kompleksmələgəlməsi öyrənilmişdir. Eyniliqanlı və müxtəlif liqanlı komplekslərin optimal şəraiti və tərkibi müəyyənləşdirilmişdir. Əsas spektrofotometrik kəmiyyətlər və komplekslərin şərti davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Təyinatə kənar ionların və pərdələyicilərin təsiri öyrənilmişdir.

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON WITH BIS-(2,3,4-
TRIOXYPHENILAZO) BENZIDINE, TRIPHENILGUANIDINE AND
DIPHENILGUANIDINE IN THE FORM OF HETEROLIGAND COMPLEX**

R.A.ALIEVA, M.F.MAMEDOVA, F.M.CHIRAGOV

SUMMARY

Complex formation of heteroligand (III) complex of iron with bis-(2,3,4-trioxyphenilazo)benzidine, triphenilguanidine and difenilguanidine has been studied. The optimum conditions of formation and composition of binary and heteroligand complexes of scandium have been established. The basic spektrophotometric characters and constans of stability of complexes have been calculated.