

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СКАНДИЯ(III) С 2,3,4-ТРИОКСИ-4'-  
СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ  
ГИДРОФОБНЫХ АМИНОВ****С.Р.ГАДЖИЕВА, Т.И.АЛИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**  
*Бакинский Государственный Университет*

*Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование скандия (III) с азосоединением синтезированным на основе пирогаллола-2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом (R) в присутствии и отсутствии гидрофобных аминов- диантипирилметана (ДАМ) и диантипропилметана (ДАПМ). Установлено, что в присутствии диантипирилметана (ДАМ) и диантипропилметана (ДАПМ) образуется разнолигандный комплекс и оптимальный pH образования сдвигается в более кислую среду.*

*Рассчитаны спектрофотометрические характеристики комплексов, определены составы бинарного и разнолигандных комплексов различными методами. Изучение влияния посторонних ионов на комплексообразование показало, что определение скандия(III) с 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом в присутствии (ДАМ) и (ДАПМ) обладает высокой избирательностью. Разработанную методику применяли для фотометрического определения содержания скандия в природном объекте (СГХМ-1).*

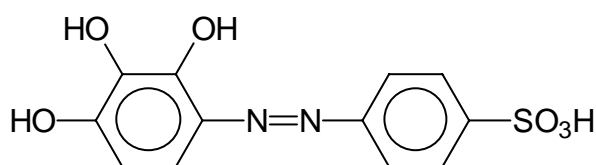
В литературе описано сравнительно много реагентов для фотометрического определения скандия. Среди них 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-изопропил-5-(2-безоксазолил) формазан, резорцилальдегид-формил гидразон, салицилальдегид-семикарбазон, о-оксифенилфлуорон, хлорфосфо-назо III, арсеназо III, стильбазо, хромазуrol S, ( альберон ), торон, пирока-техиновый фиолетовый и другие реагенты.[1-4]. А также известно, что азосоединения на основе пирогаллола являются перспективными реагентами в аналитической химии для определения ионов ряда металлов [5]. Изучение аналитических свойств азозамещенных пирогаллола показало, что при пользовании их для фотометрического определения неорганических ионов повышается не только чувствительность, но, в ряде случаев, и избирательность определения. Поэтому открытие новых аналитических возможностей азосоединений, синтезированных на основе пирогаллола вызывает практический интерес. В этой же работе с целью повышения чувствительности и избирательности определения скандия исследована

его цветная реакция с азопроизводным синтезированным на основе пирогаллола-с 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом в присутствии и в отсутствии ДАМ и ДАПМ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аппаратура.** Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda-40» с компьютерным обеспечением (фирмы «Perkin Elmer») и на фотоэлектрокалориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя  $\ell=1$  см. Значение рН анализируемых растворов контролировали рН-метром марки рН-121 со стеклянным электродом. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

**Реагенты и растворы.** Реагент синтезирован по методике [5], его состав и строение установлены разными физико-химическими методами анализа.



В работе использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворы скандия (III), водный раствор азосоединения, синтезированного на основе пирогаллола реагента (R) и в качестве третьего компонента  $1 \cdot 10^{-2}$  М водно-этанольные растворы ДАМ и ДАПМ. Исходный раствор скандия готовили растворением рассчитанной навески металлического скандия в HCl по методике [6], более разбавленные растворы готовили разбавлением исходного раствора.

Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (рН=3÷11), фиксаж HCl (рН=0-2) . Все использованные реагенты имели квалификацию ч.д.а.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости комплексообразования от рН показало, что выход комплекса ScR максимален при рН=7 и  $\lambda=441$  нм. Сам реагент поглощает при  $\lambda=364$  нм. Нами было изучено влияние ДАМ и ДАПМ на комплексообразование скандия с 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом и установлено, что при введении третьего компонента в раствор бинарного комплекса образуются разнолигандные комплексы Sc-R-ДАМ и Sc-R-ДАПМ. Максимальное поглощение разнолигандных комплексов также наблюдаются при  $\lambda=453$  и  $\lambda=448$  нм.

Таблица 1

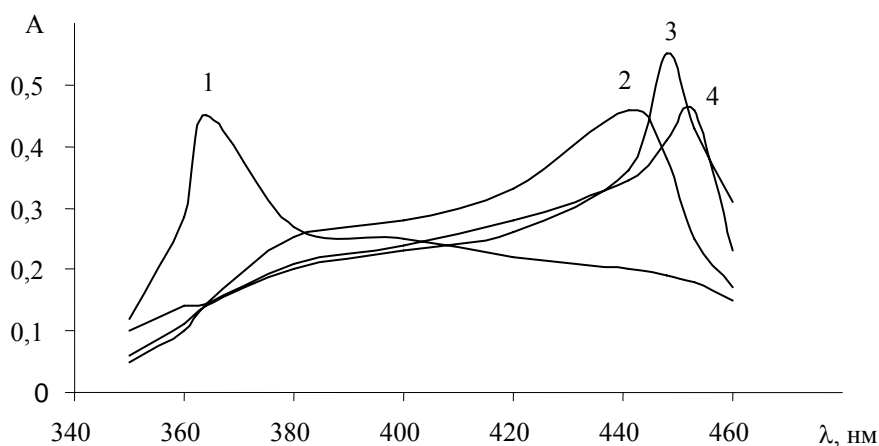
**Основные фотометрические характеристики реакций  
скандия(III) с органическими реагентами**

Реагент	$\lambda_{\max}$ , нм	pH	Sc:R	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
1-(2-пиридилазо)резорцин [8]	540	3,9	1:2	14,7	0,05-2,0
О-оксифенилфлуорон [2]	530	7	1:3	9,7	0,37-4,5
ТСАБ	441	7	1:2	12	0,05-2,8
ТСАБ+ДАМ	453	5	1:2:2	13,75	0,05-5,52
ТСАБ+ДАПМ	448	5	1:2:2	15,5	0,05-6,7

Из таблицы видно, что однородно и смешанолигандные комплексы образуются в слабокислой среде, чем известный комплекс Sc(III), а также можно заранее прогнозировать, что в присутствии третьего компонента значительно увеличится избирательность реакции.

Спектры поглощения комплексов скандия с ТСАБ в присутствии и отсутствии ДАМ и ДАПМ приведены в рис.1

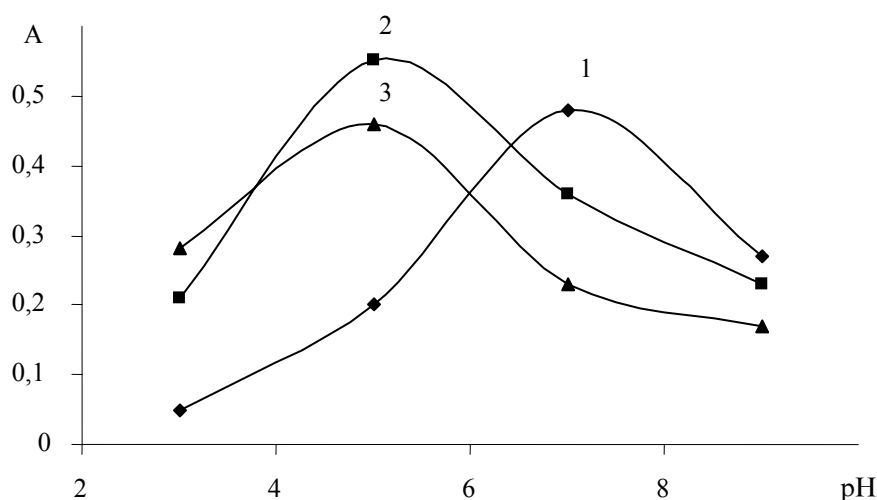
Из рисунка видно, что однородно и смешанолигандные комплексы скандия имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются bathochromно по отношению к максимуму поглощения реагента; при переходе от однородно к смешанолигандному комплексу наблюдается значительный bathochromный эффект.



**Рис.1.** Спектры поглощения раствора реагента и его комплексов с скандием (III) в присутствии и отсутствии диантипирилметана и диантипропилметана при оптимальном значении pH соответствующих систем. 1.R; 2. Sc-R; 3. Sc-R-ДАМ; 4. Sc-R-ДАПМ  $C_{Sc}=1 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_R=1 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_{ДАМ}=C_{ДАПМ}=1 \cdot 10^{-2}$  М,  $\lambda_{40}$ ,  $\ell=1$  см, фон- $H_2O$ .

Было изучено влияние pH раствора на оптическую плотность комплексов ScR, ScR-ДАМ и ScR-ДАПМ (рис.2). Как видно из рисунка, мак-

симальное поглощение бинарного и разнолигандных комплексов наблюдается при рН 7 и рН 5.



**Рис.2.** Зависимость оптической плотности растворов комплекса скандия(III) от рН в присутствии и отсутствии диантипирилметана и диантипропилметана при  $\lambda_{\text{опт}}$  на фоне холостого опыта. 1. ScR; 2. ScR-ДАМ; 3. ScR-ДАПМ

Методами изомолярных серий Старика-Барбанеля и сдвига равновесия установлено, что состав образующихся окрашенных соединений равен 1:2 (ScR), 1:2:1 (ScR-ДАМ и ScR-ДАПМ) [9]. Установлено, что в присутствии ДАМ и ДАПМ наблюдается повышение чувствительности реакции, т.е. повышается значение молярного коэффициента светопоглощения. Они равны  $\epsilon=12000$  (ScR),  $\epsilon=15500$  (ScR- ДАПМ),  $\epsilon=13750$  (ScR-ДАМ).

Подчинение закону Бера наблюдается в диапазоне концентраций 0,05-2,88 мкг/мл (ScR), 0,05-4,8 мкг/мл (ScR- ДАМ ) и 0,05—5,52 мкг/мл (ScR- ДАПМ ) соответственно.

Методом Астахова определены числа протонов, выделяющихся в результате комплексообразования и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах.[10]

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование скандия в присутствии и отсутствии ДАМ и ДАПМ. При сравнении избирательности реагентов для определения скандия(III), известных из литературы и реагента ТСАБ видно, что этот реагент более избирателен в присутствии ДАМ и ДАПМ (Таблица 2)

Таблица 2

**Допустимые соотношения посторонних веществ к скандию (III) при ее определении в виде бинарного и разнолигандных комплексов (массовые соотношения с погрешностью 5%)**

Ион или вещество	P	P-ДАМ	P-ДАПМ	1-(2-пиридил-азо)-резорцин [8]	Сульфоназо [7]
Na (I)	1:350	1:726	1:700		
K (I)	1:433	1:867	1:1299		
Mg (II)	1:267	1:534	1:801	не мешает	
Ca (II)	1:444	1:1020	1:888	то же	
Ba (II)	1:1522	1:3045	1:2436		
Zn (II)	1:722	1:806	1:1444	мешает	мешает
Cd (II)	1:13	1:1244	1:747	то же	не мешает
Mn (II)	1:122	1:244	1:611	мешает	не мешает
Co (II)	1:60	1:131	1:131	то же	мешает
Ni (II)	1:78	1:131	1:156	то же	мешает
Cu (II)	1:76	1:172	1:152	то же	мешает
Al (III)	1:30	1:300	1:150	мешает	мешает
Ga (III)	1:7	1:28	1:56	то же	
In (III)	1:13	1:52	1:64	мешает	
La (III)	1:30	1:60	1:90		не мешает
V (V)	1:6	1:18	1:36		мешает
Mo (VI)	1:1067	1:1127	1:1134	не мешает	не мешает
Zr (IV)	1:108	1:216	1:324	то же	мешает
W (VI)	1:20	1:204	1:409		мешает
Hf (IV)	1:395	1:441	1:790		
$UO_2^{2+}$	1:6	1:36	1:42	то же	то же
$C_2O_4^{2-}$	1:3	1:28	1:31		
трилон Б	1:8	1:24	1:80		
$F^-$	1:4	1:41	1:60	мешает	
$HPO_4^{2-}$	1:4	1:40	1:36	то же	мешает
тиомочевина	1:101	1:202	1:208		
Сульфосалициловая кислота	1:17	1:22	1:28		
Лимонная кислота	1:41	1:123	1:164		
Винная кислота	1:32	1:64	1:96		

Вычислены константы устойчивости бинарного и смешанолигандных комплексов скандия(III). Для расчета константы устойчивости комплекса ScR использовали метод пересечения кривых. Согласно расчетам  $\lg K_1 = 4,25 \pm 0,03$  (ScR) ( $n=4; p=0,95$ ). При соотношении компонентов Sc:R:ДАМ и Sc:R:ДАПМ = 1:2:1 рассчитывали  $\lg K_1 = 6,23 \pm 0,07$ ;  $\lg K_1 = 5,4 \pm 0,21$ .

Полученные комплексы исследованы также методом кондуктометрического титрования [11]. Сравнение удельной электропроводности однородно и смешанолигандных комплексов скандия (III) при pH 5 показывает, что ScR-ДАМ и ScR-ДАПМ устойчивее, чем ScR.

Таблица 3

**Удельная электропроводность ( $m \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) бинарного–  
и смешанолигандных комплексов скандия при оптимальных рН**

$V_R$ , мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Комплекс										
ScR	9,05	9,02	9,01	8,97	8,84	8,71	8,61	8,54	8,41	8,2
ScR+ДАМ	8,23	8,21	8,17	8,12	8,1	8,09	8,05	8,01	7,9	7,8
ScR+ДАПМ	8,21	8,16	8,12	8,09	8,04	8,01	7,97	7,91	7,87	7,7

**Определение скандия в карбонатносиликатных рыхлых отложениях  
(СГХМ -1)**

Аттестуемая характеристика: массовая доля компонентов.

SiO<sub>2</sub>-45,59; TiO<sub>2</sub>-0,63; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11,6; Pb-0,0016; Zr-0,014; CaO-7,05  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4,62; K<sub>2</sub>O-2,96; Na<sub>2</sub>O-0,87; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,15; S-0,05; Ba-0,047;  
MgO-5,82; Be-0,0002; Co-0,0014; Cr-0,0066; Rb-0,009; Sr-0,03  
MnO-0,073; Sn-0,00037; V-0,009; Y-0,0023; Yb-0,00025;  
Cu-0,0048; Zn-0,005; Ga-0,0012; La-0,0032; Li-0,01; Nb-0,0012;  
Ni-0,0033

**Ход анализа.** Для анализа взято 2,5 г образца карбонатносиликатного рыхлого отложения (СГХМ- 1). Растворяют образец в смеси 10 мл HF +5мл HNO<sub>3</sub> +15 мл HCl нагревают в графитовом тигле при 50<sup>0</sup>-60<sup>0</sup> С. Для полной отгонки избытка HF в осадок прибавляют 3 раза 5 мл HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор растворяют в дистиллированной воде, переводят в колбу емкостью 25 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора помещают в две колбы вместимостью 25 мл. В первую колбу добавляют 2 мл 1·10<sup>-3</sup>М реагента (ТСАБ)+1 мл 1·10<sup>-2</sup> М ДАМ, разбавляют до метки с раствором, имеющим рН=5, во вторую колбу 2 мл 1·10<sup>-3</sup>М реагента +1 мл 1·10<sup>-2</sup>М ДАПМ и разбавляют до метки с рН 5. Оптическую плотность растворов измеряют при  $\lambda=440$  нм в кювете  $l=1$  см на КФК-2 относительно раствора фона. По калибровочной кривой определяют содержание скандия в пробе. Полученные данные показаны в таблице 4.

Таблица 4

**Результаты определения скандия в карбонатносиликатных  
рыхлых отложениях (СГХМ-1)**

Образец (СГХМ-1)	Найдено, %	По паспорту, %	Найдено, мкг/мл
Sc-R-ДАМ	0,00091±0,0007	0,0009	0,0072
Sc-R- ДАПМ	0,00091±0,0006	0,0009	0,0072

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунова Г.Н. // Журнал «Заводская лаборатория». 2002, №3, с. 21.
2. Хольцбехер З., Крал М., Дивиш Л., Шука Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М: Мир, 1979, 752 с..

3. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971, 352 с.
4. Дегтев М.И., Мельников П.В. // Журнал «Заводская лаборатория» 1998, №5, с.12
5. Гамбаров Д.Г. / Новый класс фотометрических реагентов-азосоединений на основе пирогаллола. Дисс. док. хим. наук. М.: МГУ, 1984, 383 с.
6. Лазарев А.И. Харламов И.П. Яковлев П.Я. Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976, 184 с.
7. Бусев А.И. Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966, 412с
8. Chhatre Mangesh H, Shinde Vijay M. Talanta 1999, V. 47, №2, p. 413-419 – РЖХ 19 Г171, 2000.
9. Булатов М.М. Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.
10. Астахов К.В., Верникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.Д. // Журнал неорганической химии. 1961, №6, с.2069
11. Худякова Т.А. Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976, 304 с.

### **HİDROFOB AMİNLƏRİN İŞTİRAKINDA 2,3,4-TRİOKSİ-4'-SULFOAZOBENZOLLA SKANDİUMUN(III) QARŞILIQLI TƏSİRİ**

**S.R.HACIYEVA, T.İ.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV**

#### **XÜLASƏ**

Spektrofotometrik metodla 2,3,4-trioksi-4'-sulfoazobenzolun(R) skandium (III) ilə hidrofob aminlər-diantipirilmətan və diantipropilmətan iştirakında kompleksmələgətməsi öyrənilmişdir. Eyniliqanlı və müxtəlif liqandlı komplekslərə uyğun olaraq pH-7 və 5-də əmələ gəlir. Komplekslərin spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmış, binar və müxtəlifliqanlı komplekslərin tərkibi müxtəlif metodlarla təyin edilmişdir. Kənar ionların kompleksmələgəlməyə təsiri göstərir ki, üçüncü komponentlərin iştirakında seçicilik xeyli artır. SQXM-1 təbii obyektində skandiumun fotometrik təyini metodikasını işlənilib hazırlanmışdır.

### **DETERMINATION OF SCANDIUM WITH 2,3,4-TRIOXY-4'-SULFOAZOBENZENE AND WITH HIDROPHOBE AMINES**

**S.R.GADJIEVA, T.I.ALIYEVA, F.M.CHIRAGOV**

#### **SUMMARY**

Determination of scandium with 2,3,4-trioxy-4'-sulphoazobenzene with diantipirilmethane and diantipropilmethane has been studied. The optimum conditions of formation and composition of binary and heteroligand complexes of scandium have been established. The basic spectrophotometric characters and constants of stability of complexes have been calculated and there have been elaborated by the selective photometric methods for determination of scandium in - SGXM-1 complex object in the form of heteroligand complex.