

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СКАНДИЯ(III) С 2,2',3,4-ТЕТРАОКСИ-  
3'-СУЛЬФО-5'-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**С.Р.ГАДЖИЕВА, Т.И.АЛИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*chiraqov@mail.ru*

*Спектрофотометрическим методом исследованы комплексы скандия(III) с азосоединением, синтезированным на основе пирогаллола – 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом ( $H_3R$ ) в отсутствие и в присутствии третьего компонента – поверхностно-активных компонентов- цетилтриметиламмоний бромистого и цетилпиридиний хлористого. Установлены оптимальные условия их образования, рассчитаны спектрофотометрические характеристики. Вычислены константы устойчивости комплексов. Изучение влияния посторонних ионов на комплексообразование показало, что определение скандия(III) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии цетилтриметиламмоний бромистого и цетилпиридиний хлористого обладает относительно высокой избирательностью и точностью по сравнению с известными реагентами.*

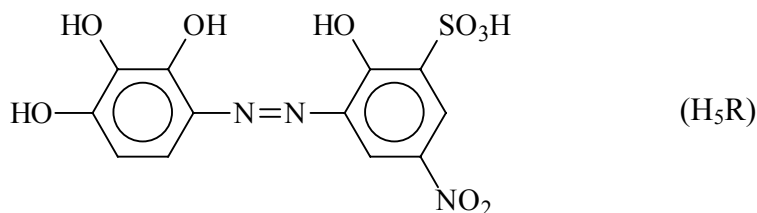
До сих пор неизвестны цветные реакции скандия с о,о'-тетраоксиазосоединениями. Реагенты-о,о'-тетраоксиазосоединения, синтезированные на базе пирогаллола, зарекомендовали себя как весьма перспективные реагенты для фотометрического определения многих элементов [1-2]. А также нужно отметить, что в последнее время для улучшения аналитических характеристик реакции в спектрофотометрическом анализе широко применяются разнолигандные комплексы [3].

Поэтому изучение новых реакций этого реагента с скандием(III) с целью установления и сравнительного обсуждения их аналитических возможностей представляет несомненный интерес. В связи с этим в данной работе, с целью повышения чувствительности и избирательности определения скандия, исследована его цветная реакция с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом ( $H_3R$ ), а также как продолжение предыдущих исследований, в настоящей работе были изучены влияния цетилтриметиламмоний бромистого (ЦТМАВr) и цетилпиридиний хлористого (ЦПСl) на комплексообразования скандия(III) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом.

**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  $l=1$  см. Значение pH анализируемых растворов контролировали pH-метром марки pH-121 со стеклянным электродом. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

**Реагенты и растворы.** Реагент-2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол синтезирован по известной методике, описанной в [1], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1578 (-N=N-); 1042, 1046, 1050, 1054 (Ar-OH)

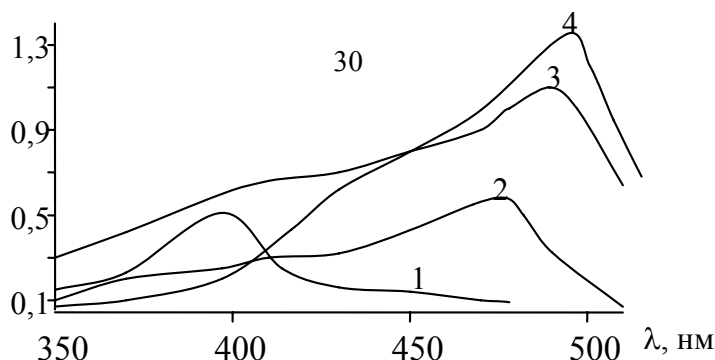
Вычислено, % С 38,81; Н 2,43; N 11,32; S 8,63.

Найдено, % С 38,79; Н 2,39; N 11,30; S 8,60.

Данный реагент-2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол хорошо растворим в воде. Исходный раствор скандия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  М готовили растворением рассчитанной навески металлического скандия в HCl по известной методике [4]. Более разбавленные растворы готовили разбавлением исходного раствора. Использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор скандия (III) и  $1 \cdot 10^{-3}$  М водный раствор реагента – 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензола (H<sub>5</sub>R). В качестве третьего компонента использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М водно-этанольные растворы цетилтриметиламмоний бромистого (ЦТМАВr) и цетилпиридиний хлористого (ЦПCl). Измерения проводили в двух интервалах значений pH. Растворы с pH 1÷2 приготовили с помощью фиксанала HCl, а растворы с pH 3÷11 с помощью аммиачно-ацетатных буферных растворов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса ScR максимален при pH 2 ( $\lambda_{\max}=477$  нм), реагент имеет максимум поглощения при 397 нм. При введении поверхностно-активных веществ в систему ScR образуются разнолигандные комплексы, с образованием которых наблюдается bathochromный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса. В присутствии цетилтриметиламмоний бромистого (ЦТМАВr) образуется трехкомпонентное соединение оптимальное при pH 2,  $\lambda=494$  нм (ScR-ЦТМАВr), а при введении цетилпиридиний хлористого (ЦПCl) образуется трехкомпонентное соединение оптимальное при pH 1,  $\lambda=489$  нм (ScR-ЦПCl). (Рис.1)



**Рис.1.** Спектры поглощения раствора реагента и его комплексов с скандием(III) в присутствии и отсутствии цетилпиридиний хлористого и цетилтриметиламмоний бромистого при оптимальном значении pH соответствующих систем  
 1- $H_5R$ ; 2. Sc-R; 3. Sc-R-ЦПСи; 4. Sc-R-ЦТМАВг  
 $C_{Sc}=1 \cdot 10^{-3} M$ ;  $C_R=1 \cdot 10^{-3} M$ ;  
 $C_{ЦТМАВг}=C_{ЦПСи}=1 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\lambda_{40}$ ,  $l=1$  см, фон- $H_2O$

Было изучено влияние pH раствора на оптическую плотность комплексов ScR, ScR-ЦПСи, ScR-ЦТМАВг. При образовании разнолигандного комплекса ScR-ЦПСи pH комплексообразования сдвигается в более кислую среду. В дальнейшем для установления оптимальных условий были изучены влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного и разнолигандных комплексов.

Основные спектрофотометрические характеристики комплексов скандия(III) приведены в таблице 1.

Таблица 1

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

Реагент	Длина волны, $\lambda_{max}$ , нм	pH среды	Соотношение Sc: R	МКП, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол [5]	612	5	1:3	9,2	0,08-2,8
$H_5R$	477	2	1:2	18,5	0,03-2,5
$H_5R + ЦПСи$	489	1	1:2:1	21,0	0,05-2,5
$H_5R + ЦТМАВг$	494	2	1:2:1	22,5	0,05-2,9

Из таблицы видно, что бинарные и смешанолигандные комплексы скандия(III) имеют иные максимумы поглощения, чем поглощение реагента. Эти соединения скандия(III) образуются сразу и устойчивы в течении более суток и при нагревании до  $70^{\circ}C$ . Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий [6]. Методом Астахова определены

числа протонов, выделяющихся в результате комплексообразования и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах [7]. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычислены из кривых насыщения. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера.

Вычислены константы устойчивости бинарного и смешанолигандных комплексов скандия (III). Для расчета константы устойчивости комплекса ScR использовали метод пересечения кривых [8]. Согласно расчетам  $\lg K_1=4,21\pm 0,09$  ( $n=4$ ;  $P=0,95$ ).

С использованием кривой насыщения  $8\cdot 10^{-5}$  М раствора комплекса ScR растворами цетилпиридиний хлористого и цетилтриметиламмоний бромистого по методу пересечения кривых определены константы устойчивости смешанолигандных комплексов. С этой целью для нескольких точек кривой насыщения находили равновесные концентрации комплексов ScR-ЦПСи, ScR-ЦТМАВг при соотношении компонентов Sc:R:ЦПСи=1:2:1 рассчитывали  $\lg K_1=6,11\pm 0,05$ ; Sc:R:ЦТМАВг=1:2:1;  $\lg K_1= 6,82\pm 0,08$ .

Полученные комплексы исследованы также методом кондуктометрического титрования [9]. Сравнение удельной электропроводности бинарного и смешанолигандных комплексов скандия(III) при pH 1 и pH 2 показывает, что ScR- ЦПСи, ScR- ЦТМАВг устойчивее чем ScR (табл.2).

Таблица 2

**Удельная электропроводность ( $m\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) бинарного– и смешанолигандных комплексов скандия при pH 2 и pH 1**

$V_R$ , мл Комплекс	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ScR	9,02	9,02	9,01	8,92	8,86	8,72	8,64	8,57	8,43	8,3
ScR+ЦПСи	8,56	8,51	8,49	8,44	8,4	8,3	8,27	8,23	8,19	8,1
ScR+ЦТМАВг	8,63	8,6	8,56	8,52	8,43	8,38	8,32	8,27	8,23	8,2

Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразования скандия(III) в виде бинарного и разнолигандных комплексов показало, что в присутствии поверхностно-активных веществ значительно увеличивается избирательность реакции. Установлено, что разработанные методики определения скандия(III) с реагентом в присутствии цетилтриметиламмоний бромистого и цетилпиридиний хлористого обладают высокой избирательностью. Так, определению скандия в виде разнолигандных комплексов не мешают многократные количества щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 3).

Таблица 3

Допустимые соотношения посторонних веществ к скандию(III) при ее определении в виде бинарного(ScR) и смешанолигандных (ScR-ЦПСI), (ScR-ЦТМАBr) комплексов

Ион или вещество	ScR	ScR-ЦТМАBr	ScR-ЦПСI	Ализарин С [2-3]	Хлорфосфоназо [10]
Na(I)	50	4009	5111		
K(I)	90	5200	8667	мешает	
Mg(II)	27	427	373		
Ca(II)	444	622	622	То же	
Ba(II)	1522	2436	2131	То же	
Zn(II)	72	1011	1011		
Cd(II)	124	1493	1742		
Mn(II)	61	244	122		
Ni(II)	66	1049	948		
Co(II)	131	1080	1049		
Cu(II)	711	853	996	То же	
Pb(II)	46	164	232	То же	
Al(III)	60	480	360	То же	Мешает
In(III)	63	128	127	То же	
Ga(III)	80	124	109	То же	
Bi(III)	23	279	279	То же	
Nb(III)	22	226	221		
Cr(III)	97	231	346		То же
Sn(IV)	132	1587	2116		
Zr(IV)	101	416	420		Мешает
V(V)	6	57	68	То же	
Mo(VI)	21	107	640		
W(VI)	204	2044	2862		
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21	42	42		Мешает
Мочевина	667	933	1067		
Тиомочевина	846	1184	1353		
Трилон Б	84	413	331		
Лимон.кис.	43	213	256		То же

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбаров Д.Г. / Новый класс фотометрических реагентов-соединений на основе пирогаллола. Автореферат дис. док. хим. наук. М.:МГУ, 1984, 38 с.
2. Гамбаров Д.Г., Имамвердиева Ф.Б., Чырагов Ф.М., Аюбова А.М., Фатизаде Р.Ф. / «Химия комплексных соединений». I Респ. науч.конф. Баку, 1999, 33-37 с.
3. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналит.химии. М.: Химия, 1983, 222 с
4. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия , 1976, 184 с.
5. Bhalotra Anju, Puri Bal K.// Anal.Sci. 2000, V. 16, №5, p. 507-511.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.
7. Астахов К.В., Верников В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.Д. // Журн. неорг. химии. 1961. т.6, №14, с 2069
8. Спицын В.И. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, 264 с.
9. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хроно-

- кондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976, 304 с.  
10. Zhou Zhi-ming , Liu Wen-han, Cheng-Li-fei. //Zhejiang Univ. Technol. 2002,V. 30, №2, p.117-125.

**Sc (III)-UN 2, 2', 3, 4 – TETRAOKSİ - 3' - SULFO-5'-  
NİTROAZOBENZOLLA KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİNİN  
SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN İŞTİRAKINDA  
SPEKTROFOTOMETRİK TƏYİNİ**

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

**XÜLASƏ**

Spektrofotometrik metodla 2,2',3,4 – tetraoksi - 3' - sulfo-5'-nitroazobenzolun (R) skandiumun (III)-un səthi-aktiv maddələrin setiltrimetilammonium bromid və setilpiridin xlorid iştirakında kompleks əmələ gətirməsi öyrənilmişdir. Onların əmələgəlməsinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmiş, spektrofotometrik kəmiyyətlər hesablanmışdır. Komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Təyinatə kənar ionların və pərdələyicilərin təsiri öyrənilmişdir.

**SPEKTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SCANDIUM  
WITH 2, 2', 3, 4-TETRAOXU-3' -SULFO-5' -NITRO AZOBENZENE  
WITH SURFAC AKTIV SUBSTANCES**

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

**SUMMARY**

Spektrophotometric determination of scandium with 2,2',3,4-tetraoxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene, with III components 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 constants of stability of complexes have been calculated and there have been elaborated by the selective photometric methods for determination of scandium in complex object in the form of heteroligand complex.