

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИНДИЯ(III) С 2, 3, 4-ТРИГИДРОКСИ-4'-
ФТОРАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ УРОТРОПИНА**

Р.А. АЛИЕВА, Ф.С. АЛИЕВА, Ф.М. ЧЫРАГОВ

*Бакинский Государственный Университет
chiraqov@mail.ru*

На основе пирогаллола синтезирован 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазо-бензол(R). Изучено комплексообразование индия(III) с синтезированным реагентом в присутствии и в отсутствие уротропина (Ur). Однородно InR и смешанолигандное InR-Ur соединения образуются при pH 5 и pH 2, соответственно. Соотношение компонентов равно 1:1 в бинарно- и 1:1:1 в смешанолигандных соединениях. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций индия 0,23-3,68 (InR) и 0,10-3,80 мкг/мл (InR-Ur). Константы устойчивости комплексов $\lg K_1=5,38 \pm 0,08$ InR; $\lg K_1=8,61 \pm 0,04$ InR-Ur. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ. Установлено, что в присутствии уротропина увеличивается избирательность реакции..

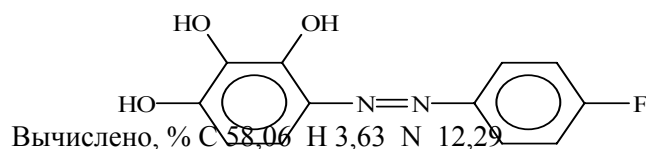
Разработка методики определения микроколичеств элементов является одной из основных задач современной аналитической химии. С этой целью в последнее время в спектрофотометрическом анализе широко применяются разнолигандные комплексы, т.к. их образование часто сопровождается повышением чувствительности и избирательности реакции.

Известны методики [1-5] фотометрического определения индия(III) с применением разнолигандных комплексов. Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие ионов индия (3+) с хромазуролом S (ХАЗ) и бромидом цетилпиридиния (ЦП) и с красителями-эриохромом черным Т (ЭР.ЧЕР.) и галлионом (ГАЛ.) в присутствии водорастворимого полимера поливинилпирролидона (ПВПД).

Цель настоящей работы - изучить комплексные соединения индия(III) с 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазобензолом в присутствии уротропина.

Экспериментальная часть

Реагент синтезирован по методике [6], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.



Найдено, % С 57,86 Н 3,44 N 12,10
 ИК-спектр (см⁻¹): 1580 (-N=N-); 1040, 1044, 1048 (Ar-OH)
 ЯМР ¹H спектр (DMSO- d₆, δ, м.д.) 6,6 d
 (1 H, аром. пирогаллола),
 7,5 м (1 H, аром. фторбензол), 7,85 м (1 H, аром. фторбензол),
 8,15 d (1 H, аром. пирогаллола).

Реагент хорошо растворим в этаноле. Использовали 1·10⁻² М водно-этанольный раствор уротропина. Исходный раствор индия с концентрацией 1·10⁻¹ М готовили растворением точной навески х.ч. индия в концентрированной HCl при нагревании [7]. Рабочие растворы с меньшим содержанием индия(III) готовили разбавлением исходного раствора с дистиллированной водой. Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1÷2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3÷11). Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотокалориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход бинарного комплекса InR максимален при pH 5 λ_{max}= 448 нм (рис.1, кр.2), реагент имеет максимум светопоглощения при pH 3 λ_{max}=369 нм(рис.1,кр.1). В присутствии уротропина образуется трехкомпонентное соединение InR-Ur, оптимальный pH 2, λ_{max}=440 нм (рис. 1, кр.3).

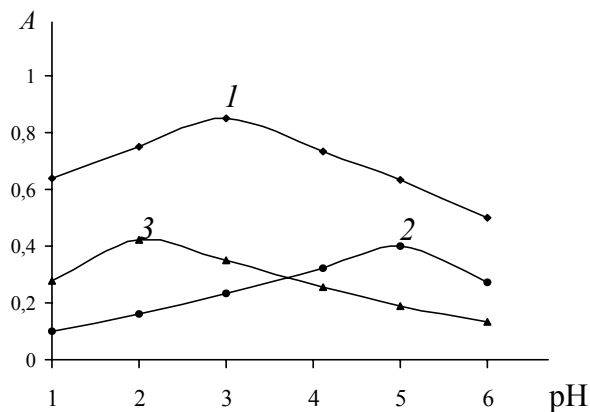


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплексов индия(III) от pH в присутствии и в отсутствие уротропина при λ_{опт.} на фоне контрольного опыта. C_{In}=4·10⁻⁵ М; C_R=1·10⁻⁴ М; C_{Ur}=3,2·10⁻⁴ М КФК-2; l=1см. 1-R; 2- InR; 3-InR-Ur

Видно, что однородно и смешанолигандные комплексы индия(III) имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются bathochромно по отношению к максимуму поглощения реагента; при переходе от однородно- к смешанолигандному комплексу наблюдается гипсохромный эффект (рис. 2).

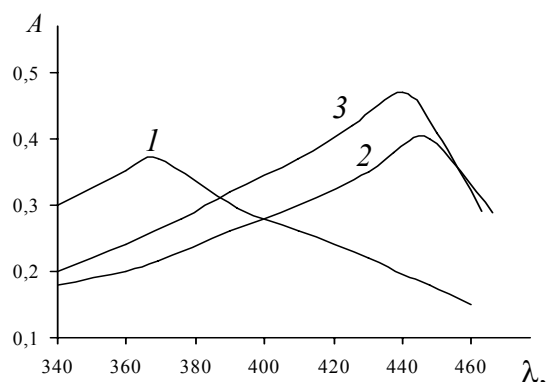


Рис. 2. Спектры поглощения раствора реагента(R) и его комплексов с индием(III) в присутствии и в отсутствие уротропина.
 $C_{In}=4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_R=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{Ur}=3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 КФК-2; $l=1 \text{ см}$. 1-R; 2-InR; 3-InR-Ur

Комплексные соединения образуются быстро и стабильны в течение 2 ч. Соотношение компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [8]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл.1). Из таблицы видно, что смешанолигандный комплекс образуется в более кислой среде, чем известные [4,5] комплексы In(III). Поэтому можно заранее прогнозировать, что в присутствии третьего компонента значительно увеличится избирательность реакции.

Таблица 1

**Основные фотометрические характеристики
исследованных комплексов индия(III)**

Комплекс	Среда	$\lambda_{max}, \text{ нм}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Подчинение закону Бера, мкг/мл
In-ХАЗ-ЦП [4]	pH 4	574	4,2	0,11-0,92
In-ПВПД+ЭР.ЧЕР. [5]	pH 3,7	586	5,7	0,11-1,03
In-ПВПД+ГАЛ. [5]	pH 6	630	0,76	
In-R	pH 5	448	1,0	0,23-3,68
In-R-Ur	pH 2	440	1,175	0,1-3,8

Вычислены константы устойчивости бинарно- и смешано-лигандных комплексов индия(III). Для расчета константы устойчивости комплекса InR использовали метод пересечения кривых [9]. Согласно расчетам $\text{InR } \lg K_1 = 5,38 \pm 0,08$.

С использованием кривой насыщения $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ раствора бинарного ком-

плекса с раствором уротропина по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешанолигандного комплекса. $\text{InR-Ur } \lg K_f = 8,61 \pm 0,04$.

Полученные комплексы исследованы также методом кондуктометрического титрования [10]. Сравнение удельной электропроводности бинарного и смешанолигандного комплексов индия(III) при pH 5 и pH 2 показывает, что InR-Ur устойчивее, чем InR (табл.2).

Таблица 2

**Удельная электропроводность ($m \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)
бинарного– и смешанолигандных комплексов индия при pH 5 и pH 2**

V_R , мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
InR при pH=5	6,02	5,95	5,87	5,80	5,74	5,66	5,60	5,53	5,53	5,53
InR-Ur при pH=2	5,00	4,94	4,87	4,81	4,74	4,67	4,60	4,53	4,53	4,53

Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на определение индия(III) показало, что в присутствии уротропина значительно увеличивается избирательность реакции.

Допустимые соотношения по массе посторонних веществ к индию(III) при его определении в виде бинарно-(InR) и смешанолигандного(InR-Ur) комплексов, соответственно: K^+ (2034 и 8478); Na^+ (400 и 500); Cu^{2+} (1 и 139); Ni^{2+} (257 и 510); Ba^{2+} (775 и 2978); Mg^{2+} (830 и 1009); Ca^{2+} (418 и 1217); Mn^{2+} (478 и 1674); Cd^{2+} (195 и 974); Co^{2+} (308 и 513); Zr^{2+} (158 и 1187); Pb^{2+} (1080 и 4500); Al^{3+} (1 и 587); Ga^{3+} (1 и 213); Hg^{4+} (1 и 77); V^{5+} (177 и 443); Mo^{6+} (0.5 и 21); лим. кис.(20 и 2504); тиомочев.(70 и 1817); NH_4F (129 и 9652). Данные по избирательности дает возможность применить разработанную методику фотометрического определения индия в виде разнолигандного комплекса в сложных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Имиленко Ф.О., Микуленко О.В., Чмиленко Т.С., Навет О.С.// Вопр. Химии и хим. технол. 2004. №2. С.23.
2. Ганаго Л.И., Ищенко Н.Н. // Журн. анал. хим. 1980. Т.35. №4. С. 1718.
3. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия 1986. 432 с.
6. Шевченко Ф.Д. // Укр. хим. журн. 1965. Т.31. №1. С. 229
7. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976, 304 с.

**In(III)-un 2, 3, 4 – TRİHİDROKSİ - 4' - FLÜORAZOBENZOLLA
UROTROPİN İŞTİRAKINDA KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK TƏYİNİ**

R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.S.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Piroqallol əsasında sintez olunmuş azoreaqlentlə indiumun (III)-un urotropin iştirakında kompleksəmələgətirməsi öyrənilmişdir. Kompleks əmələgəlmənin optimal şəraiti InR üçün pH 5, InR-Ur üçün isə pH 2. Komplekslərin tərkibində komponentlərin nisbəti InR üçün 1:1, InR-Ur üçün isə 1:1:1-dir. InR və InR-Ur-in molyar udma əmsalları uyğun olaraq 9500, 11750-dir. Bu kompleks birləşmələrin şərti davamlılıq sabitləri: $\lg K_1=5,38\pm 0,02$ (InR) və $\lg K_1=8,61\pm 0,01$ (InR-Ur) kimi hesablanmışdır. Təyinatə kənar ionların və pərdələyicilərin təsiri öyrənilmişdir. Urotropin iştirakı ilə reaksiyanın seçiciliyinin artması müşahidə olunmuşdur.

**SPEKTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION
In(III) WITH 2,3,4-TRIOXY-4'-FTORAZOBENZENE IN PRESENCE UROTROPIN**

R.A.ALIYEVA, F.S.ALIYEVA, F.M.CHIRAQOV

SUMMARY

Synthesized azocompounds based on pyrogallol are offered at the first time for the determination of In(III) as an analytical reagent. Complex formation of indium with synthesized reagent has been investigated in the presence and absence of urotropin. Optimum complexformation medium of the given complexes are pH 5 $\lambda=448$ nm (InR), and pH=2 $\lambda=440$ nm (InR-Ur). The composition proportion of binar system is 1:1 and the composition proportion triple complex is 1:1:1. Molar absorptivities both of complexes are 9500, 11750 of the InR, InR-Ur. The effect of interfering ions and masking agents has been learned. This method is highly sensitive and selective. Stability constants of complexes have been determined: $\lg K_1=5,38\pm 0,02$ (InR) and $\lg K_1=8,61\pm 0,01$ of the (InR-Ur).