

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА (III)
С БИС-(2,3,4-ТРИГИДРОКСИ-ФЕНИЛАЗО)БЕНЗИДИНОМ
В ПРИСУТСТВИИ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА
И ЕГО ГОМОЛОГОВ**

Р.А.АЛИЕВА, М.Ф.МАМЕДОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ

Бакинский Государственный Университет

e-mail: minaya_m@mail.ru

Изучено влияние диантипирилметана (ДАМ) и его гомологов- диантипирилпропилметана (ДАПМ) и диантипирилфенилметана (ДАПФМ) на комплексообразование железа(III) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином и найдены оптимальные условия образования разнолигандных комплексов при их присутствии. Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов железа(III). Установлена подчиняемость закону Бера. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработана методика фотометрического определения железа (III) в вишне.

Из литературы известно, что для определения железа используются некоторые реагенты, среди них ароматические диамины, динитробензолазосалициловая кислота, хромазуrol S, 1-10-фенантролин и т.д.[1-3]. Нами была исследована реакция комплексообразования железа(III) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином в присутствии и в отсутствии третьих компонентов. Диантипирилметан и его гомологи также играют значительную роль среди известных органических реагентов для фотометрического определения железа(III) [4]. Опубликованы некоторые работы по фотометрическому определению железа(III) в виде разнолигандных комплексов его с гомологами диантипирилметана (ДАМ) – диантипирилпропилметаном (ДАПМ) и диантипирилфенилметаном (ДАПФМ) [5].

Цель данной работы заключается в оптимизации условий образования разнолигандных комплексов железа(III) с бис-(2,3,4-триоксифенилазо)бензидином в присутствии диантипирилметана и его гомологов, а также разработана фотометрическая методика определения железа(III) в объектах.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda-40» с компьютерным обеспечением (фирмы «Perkin Elmer») и на фотоэлектроколориметре КФК – 2 ($l=1$ см). Величину рН растворов измеряли с помощью рН-метра рН-121 со стеклянным электродом.

Реагенты. Стандартный $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ раствор железа(III) готовили растворением рассчитанной навески металлического железа в HCl по методике [6]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

В качестве третьего компонента использовали диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи: диантипирилпропилметан (ДАПМ) и диантипирилфенилметан (ДАФМ). Рабочие $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ растворы третьих компонентов и бис-(2,3,4-триоксифенилазо)бензидина (R) готовили растворением соответствующих навесок в этаноле и в водно-этанольной смеси (3:1). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а». Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3-11) и HCl (pH 0-2).

Результаты и их обсуждение

Влияние ДАМ и его гомологов на химико-аналитические свойства системы Fe (III)-R. Химико-аналитические свойства комплекса железа(III) с бис-(2,3,4-триоксифенилазо)бензидином улучшаются при проведении комплексообразования в присутствии ДАМ и его гомологов. На рис.1 приведены спектры поглощения реагента бинарного и разнолигандных комплексов. Светопоглощение реагента максимально при 344 нм, а его бинарного комплекса с железом (III) при 436 нм.

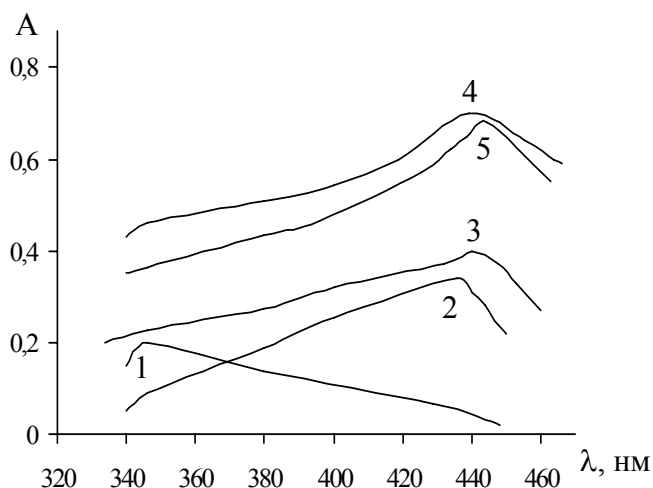


Рис 1. Спектры поглощения реагента бинарного и разнолигандных комплексов.
1. R 2. Fe-R 3. Fe-ДАФМ-R 4. Fe-ДАМ-R 5. Fe-ДАПМ-R

Надо отметить, что разнолигандные комплексы образуются только при соблюдении порядка сливания растворов железа(III) третьего компонента и реагента. При этом образуются разнолигандные комплексы Fe (III)-ДАМ-R, Fe(III)-ДАФМ-R, Fe(III)-ДАПМ-R.

Как видно из рис. 1, при образовании разнолигандных комплексов наблюдается bathochromный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса.

Светопоглощение комплексов Fe(III)-R-ДАМ, Fe(III)-R-ДАФМ и Fe(III)-R-ДАПМ максимально при 439, 436 и 444 нм, соответственно.

Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, что комплекс Fe (III)-ДАМ-R образуется при pH 1, а бинарные комплексы железа(III) образуются при pH 2. МКП для Fe(III)-R равен 8500, для Fe (III)-ДАФМ-R 10000 для Fe(III)-ДАПМ-R и Fe (III)-ДАМ-R равны 17000. Как видно из этих данных в присутствии третьего компонента молярный коэффициент погашения увеличивается.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного и разнолигандных комплексов. Опыт показывает, что при смешении компонентов комплекс образуется мгновенно, комплекс устойчив до 60°C.

Стехиометрия и константы устойчивости. Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия [7]. Все методы показали, что соотношение компонентов Fe(III):R в бинарном комплексе равно 1:1, а в разнолигандных комплексах Fe(III):R:третий компонент=1:1:1. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах [8]. При комплексообразовании Fe(III)-R вытесняется 1 протон, это явление также изучено в смешаннолигандных комплексах.

По методу пересечения кривых определены стехиометрия и константа устойчивости бинарного комплекса Fe(III)-R. Результаты, полученные вышеуказанными методами, подтверждены при определении стехиометрии и найдено, что $\lg\beta=4,83\pm 0,18$. Учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах, определены их константы устойчивости. Установлено, что в присутствии ДАМ и его гомологов, более чем на два порядка повышается устойчивость комплексов: $\lg\beta(\text{Fe-ДАМ-R})=8,82\pm 0,20$; $\lg\beta(\text{Fe-ДАПМ-R})=8,59\pm 0,19$; $\lg\beta(\text{Fe-ДАФМ-R})=8,92\pm 0,31$.

Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации железа (III) 0,90-4,48 мкг/мл для комплекса Fe(III)-R, 0,18-3,65 мкг/мл для Fe(III)-ДАМ-R, 0,22-2,24 мкг/мл для Fe(III)-ДАФМ-R и 0,22-2,24 мкг/мл для Fe(III)-ДАПМ-R, соответственно.

Влияние посторонних ионов. Сравнительные данные по избирательности фотометрического определения железа в виде бинарного и разнолигандных комплексов приведены в табл.1. Как видно, в присутствии ДАМ и его гомологов значительно увеличивается избирательность.

Таблица 1

Сравнение избирательностей реагентов при определении железа(III)

Ион или вещество(Э)	Э:Fe-R	Э: Э:Fe-R-ДАМ	Э: Fe-R-ДАПМ	Э:R- Fe-ДАФМ
Na ⁺	1:1040	1:10268	1:7188	1:7188
K ⁺	1:1741	1:24375	1:12500	1:5357
Mg ⁺²	1:750	1:1071	1:750	1:321
Ca ⁺²	1:89	1:3214	1:893	1:535
Ba ⁺²	1:4281	1:8562	1:4281	1:5504

Zn ⁺²	1:1451	1:1741	1:2612	1:871
Cd ⁺²	1:2500	1:7000	1:4500	1:1500
Mn ⁺²	1:1228	1:4420	1:1228	1:737
Ni ⁺²	1:1317	1:3687	1:2371	1:1295
Co ⁺²	1:1317	1:2634	1:2371	1:1316
Cu ⁺²	1:285	1:571	1:1286	1:1286
Pb ⁺²	1:924	1:9241	1:4621	1:362
Sr ⁺²	1:388	1:5500	1:1964	1:3535
Al ⁺³	-	1:1205	1:844	1:696
Cr ⁺³	1:1625	1:2321	1:2089	1:737
C ₂ O ₄ ²⁻	1:2768	1:1125	1:16875	1:1688
NH ₄ F	1:1652	1:9911	1:4955	1:8259
Мочевина	1:1339	1:1607	1:804	1:1339
Na ₂ HPO ₄	1:11187	1:9589	1:7991	1:11188
Трилон Б	1:11625	1:9954	1:4982	1:4982
Лимонная кислота.	1:857	1:5143	1:1795	1:7714
Винная кислота	1:670	1:1309	1:2008	1:6027

Полученные результаты опробованы в некоторых объектах.

Ниже приведены результаты определения железа(III) в вишне

Взятую для анализа навеску вишни высушили и сожгли в муфельной печи при температуре 550-750⁰С. 2 г полученной золы растворили в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO₃. Для полного удаления HNO₃ образец 2-3 раза был обработан 3-4 мл HCl. Раствор выпаривали до 2 мл и разбавили дистиллированной водой, фильтровали в мерную колбу емкостью 50 мл. В подготовленном для анализа образце содержание железа(III) определялось атомно-абсорбционным и фотометрическими методами анализа. Определение железа (III) фотометрическим методом было проведено по следующей методике:

1 мл подготовленного образца ввели в мерную колбу на 25 мл, сюда же добавили 2 мл 10⁻³ М R, 1 мл 10⁻²М ДАМ 1 мл 10⁻¹М H₂C₂O₄ и разбавили до метки буферным раствором с рН=1. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряли на фоне реагента при 490 нм в кювете толщиной слоя 1 см. Количество железа (III) было определено по градуировочному графику на основании измеренного значения оптической плотности и найдено Fe(III), 0,060 ±0,006. При определении атомно-абсорбционным методом получены похожие результаты: 0,061 ±0,003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов Н.Х., Алиева А.А., Агамалиева М.М. // Жур. хим. проб., 2003, №2, с.83-86
2. Liu De-Long. (Department of Chemistry Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091, P.R.China). Guangpu Shiyanshi-Chin.J. Spectrosc. Lab. 2000. № 2. с.150-152.
3. Paschoal L.R., Tessarolo F. S. // Anal. Let t.-2000,-33, №1. с.81-91. Англ.
4. Гусев С.И. Диантипирилметан и его гомологи-как аналитические реагенты. Пермь, 1974, 279 с.
5. Поляк Л.Я. // Заводская лаборатория, 1961, № 4, с. 338-339.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964. 386 с.
7. Булатов М.И., Калинин.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.

8. Астахов К.В., Верникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.Д. // Журнал неорганической химии. 1961. Т.6. № 6. С. 2069.

**DƏMİR (III)-İN BİS-(2,3,4-TRİOKSİ-FENİL AZO) BENZİDİN LƏ
DİANTİPİRİLMETAN VƏ ONUN HOMOLOQLARININ
İŞTİRAKINDA QARŞILIQLI TƏSİRİ**

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

XÜLASƏ

Dəmir(III)-in bis-(2,3,4-trioksifenilazo)benzidinlə kompleksmələgəlməsinə dianti pirilmetan və onun homoloqlarının təsiri öyrənilmiş və onların iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələgəlməsinin optimal şəraiti tapılmışdır. Dəmir(III)-in komplekslərinin molyar udma əmsalı və davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir. Ber qanununa tabeçilik tapılmışdır. Kompleksmələgəlməyə kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Albalıda dəmirin miqdarı təyin edilmişdir.

**THE INTERACTION OF IRON WITH BIS-2,3,4-TRIOXYPHENYL AZO
BENZIDIN IN PRESENCE DIANTIPYRINEMETHAN
AND ITS HOMOLOGOUS**

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

SUMMARY

It has been studied the influence diantipyrimethan and its homologous to complex formation of iron(III) with bis-2,3,4-trioxyphenylazo benzidine and has been found optimal condition of forming of different ligands complexes and constant stability of complexes iron(III). It has been established the obey to Beers law. It has been the influence foreign ions and masking compounds to complex formation.