

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГАЛЛИЯ(III)  
С 2,3,4-ТРИГИДРОКСИ-4'-БРОМАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Р.А.АЛИЕВА, Ф.С.АЛИЕВА, Ф.В.ГАДЖИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**  
*Бакинский Государственный Университет*

*Изучено комплексообразование галлия(III) с 2,3,4-тригидрокси-4'-бромазобензолом (R) в присутствии и отсутствие бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАВr) и хлорида цетилтиридиния (ЦПСІ). Найдены оптимальные условия образования комплексов. Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов галлия. Установлена область подчинения закону Бера. Разработана методика фотометрического определения галлия в горных породах.*

В методах фотометрического определения различных элементов все более широкое применение находят поверхностно-активные вещества (ПАВ). В литературе сравнительно мало данных [1-2] относительно образования галлием подобных комплексов, хотя применение ПАВ часто позволяет существенно повысить контрастность цветных реакций за счет батохромного смещения максимумов светопоглощения комплексов и могут оказаться незамечеными при определении следовых количеств этого элемента.

Цель настоящей работы-изучение комплексообразование галлия(III) с 2,3,4-тригидрокси-4'-бромазобензолом, синтезированным на основе пирогаллола и в присутствии поверхностно-активных веществ.

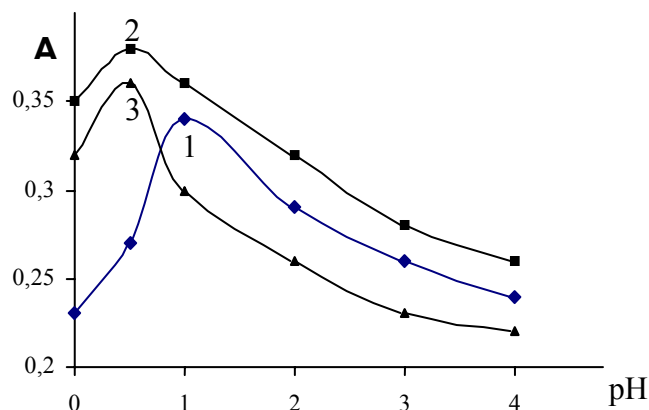
**Экспериментальная часть**

Реагент (R) синтезирован ранее [3], по методике [4]. В работе использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М этанольный раствор R;  $1 \cdot 10^{-2}$  М этанольный раствор ЦПАВr; ЦПСІ и  $1 \cdot 10^{-1}$  М раствор галлия (III), который готовили по методике [5]. 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 однородного комплекса GaR максимален при pH 1 ( $\lambda_{\max}=432$  нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 383 нм. В присутствии ЦПАВr,

ЦПСІ образуется трехкомпонентное соединение GaR-ЦПАВr; GaR-ЦПСІ оптимальный pH 0,5;  $\lambda_{\max}=447,41; 441,47$  нм, соответственно.

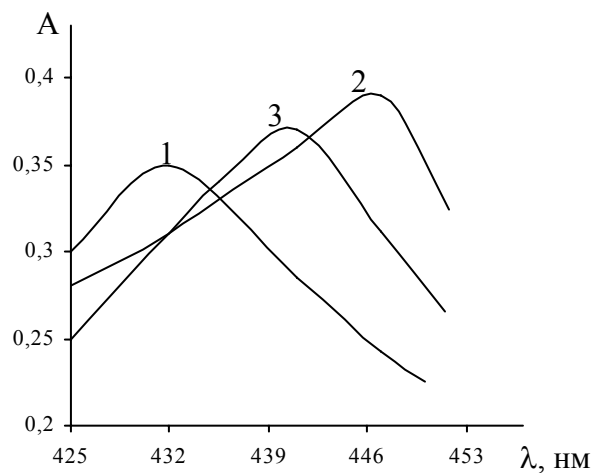


**Рис. 1.** Зависимость оптической плотности растворов комплекса галлия (III) от pH в присутствии и в отсутствие поверхностно-активных веществ при  $\lambda_{\text{опт.}}$  на фоне контрольного опыта.  
1-GaR; 2-GaR-ЦПАВr; 3-GaR-ЦПСІ.

Замечание:  $[c_{\text{Ga}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}; c_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M};$

$c_{\text{x}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ( $\text{x} = \text{ЦПСІ, ЦПАВr}$ );

Видно, что однородно- и смешанолигандные комплексы галлия(III) имеют максимуму поглощения, которые сдвигаются bathochromно по отношению к максимуму поглощения реагента. При переходе от однородно- к смешанолигандным комплексам наблюдается также bathochromный эффект.



**Рис. 2.** Спектры поглощения растворов комплексов с галлием (III). 1 – GaR; 2 – GaR-ЦПСІ ; 3 – GaR-ЦПАВr

Однородно – GaR и смешанолигандные GaR-ЦПАВr; GaR-ЦПСІ соединения образуются быстро. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барба-

неля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [5]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл.1).

**Таблица 1**

Основные фотометрические характеристики реакций галлия (III)  
с органическими реагентами

РЕАГЕНТ	Соотношение Ga:реагент	$\lambda_{\max}$ нм	$\varepsilon_{\max} \times 10^5$	pH	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
Тимолфталексон S+ЦПСI [1]	2:1	600	-	6	-
ДМ-фенилфлуорон-ЦПАВг [2]	-	568	2,33	7-9	0-10
R+ЦПАВг	1:2:2	447	1,3	0,5	0,084-2,24
R+ ЦПСI	1:2:2	441	1,15	0,5	0,14-2,8

Из таблицы видно, что однородно- и смешанолигандные комплексы образуются в сильно кислой среде, чем известные комплексы Ga(III). Поэтому можно заранее прогнозировать, что в присутствии третьих компонентов (ЦПАВг, ЦПСI) значительно увеличится избирательность реакции.

Методом Астахова [6] установлено, что зависимость  $\lg(\Delta A/\Delta A_{\text{пр}}-\Delta A)$  от pH в области pH 0-1 имеет тангенс угла наклона 2. Следовательно при взаимодействии галлия(III) с молекулой R в присутствии ЦПАВг вытесняется 2 протона. Зависимость  $\lg(\Delta A/\Delta A_{\text{пр}}-\Delta A)$  от pH в области pH 0-0,5 выражается прямой с тангенсом угла наклона 2.

Вычислены константы устойчивости однородно и смешанолигандных комплексов галлия(III). Для расчета константы устойчивости комплекса GaR использовали метод пересечения кривых [7]. Согласно расчетам  $\lg K_f=8,12\pm 0,03$  ( $n=4$ ;  $P=0,95$ ). С использованием кривой насыщения  $1 \times 10^{-3}$  М раствора комплекса GaR с раствором ЦПАВг, ЦПСI по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешанолигандных комплексов. С этой целью для нескольких точек кривой насыщения находили равновесную концентрацию ( $c_k$ ) комплекса GaR-ЦПАВг; GaR-ЦПСI:  $c_k = c_x (\Delta A/\Delta A_{\text{пр}})$ ,  $\Delta A/\Delta A_{\text{пр}}$ - отношение предельного значения разности оптических плотностей раствора смешанолигандных комплексов в условиях насыщения и раствора комплекса GaR при GaR=const. Затем по уравнению  $K_n = c_k / (c_{\text{GaR}} - c_k)(c_x - n c_k)^n$  или  $K_1 = [GaR-x]/[GaR][x]$  при молярном соотношении компонентов Ga:R: ЦПАВг =1:2:2; Ga:R: ЦПСI =1:2:2 рассчитывали константу устойчивости. ( $x$ =ЦПАВг; ЦПСI).  $\lg K_f$  GaR-ЦПАВг=9,34±0,11;  $\lg K_f$  GaR-ЦПСI=9,18±0,09

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование галлия в присутствии и в отсутствие третьих компонентов. Установлено, что в присутствии ПАВ определению галлия не мешают большие количества ионов металлов(табл. 2).

Таблица 2

Допустимые соотношения посторонних веществ к галлию(III) при ее определении в виде однородно- GaR (I) и смешанолигандных GaR-ЦПАВг (II); GaR-ЦПСи (III) комплексов (погрешность 5 %)

Ион или вещество	I	II	III
K <sup>+</sup>	2185	*	*
Na <sup>+</sup>	1643	*	*
Ca <sup>2+</sup>	572	*	*
Mg <sup>2+</sup>	1700	*	*
Ba <sup>2+</sup>	1000	*	*
Cu <sup>2+</sup>	90	182	182
Ni <sup>2+</sup>	250	502	504
Co <sup>2+</sup>	56	168	168
Mn <sup>2+</sup>	786	*	*
Zn <sup>2+</sup>	464	*	*
Cd <sup>2+</sup>	800	*	*
Ga <sup>2+</sup>	872	1745	1745
In <sup>3+</sup>	1026	2054	2054
Cr <sup>3+</sup>	8	8	80
Pb <sup>4+</sup>	15	30	30
V <sup>5+</sup>	8	8	8
Mo <sup>4+</sup>	**	**	**
F <sup>-</sup>	2	10	10
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	4	2
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1022	*	*
ЭДТА	5314	*	*
Лим. кислота	2	2	2
Тиомочевина	514	858	858

\* не мешает; \*\* мешает

**Определение галлия в горных породах.** Для анализа взяли стандартный образец (трап I A) 519-84 П, (% вес.) (В- 0,0015; Ва- 0,023; Ве- 0,00009; S- 0,04; V- 0,032; Cr- 0,014; Cs- 0,00009; Cu- 0,022; Zr- 0,013; H<sub>2</sub>O- 0,97; Nb- 0,0008; Th- 0,0025; U- 0,00008; Co- 0,0046; Zn- 0,015; F- 0,025; Ga- 0,0046; Ge- 0,00016; Li- 0,0014; Mo- 0,00017; Sc- 0,0043; Pb- 0,0005; Sn- 0,00035; SiO<sub>2</sub>- 49,1; TiO<sub>2</sub>- 1,85; Ni- 0,0090; Pd- 0,005; La- 0,0014; Ce- 0,0026; Pr- 0,00027; Yb- 0,00038; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 14,23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 15,22; FeO- 10,26; MnO- 0,21; CaO- 10,20; MgO- 5,74; Na<sub>2</sub>O- 2,49; K<sub>2</sub>O- 0,7; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 0,21; Sr- 0,027; Ta- 0,00012; Nd- 0,0015; Sm- 0,0005; W- 0,00007; Eu- 0,00023).

**Ход анализа.** 5г образца в чашке из стекла углерода растворяют в смеси 10 мл HF+9 мл HCl+3 мл HNO<sub>3</sub>. Полученную пасту обрабатывают 5-6 мл HNO<sub>3</sub> при 70-80° С до полной отгонки HF. Полученный осадок растворяют в воде, фильтруют в колбу емк. 50 мл и разбавляют водой до метки. При определении галлия (III) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу емк. 25 мл, добавляют 2 мл 1×10<sup>-3</sup> М раствора R, 1 мл 1×10<sup>-3</sup> М раствора ЦПАВг и разбавляют до метки раствором

pH 0,5. Оптичку плотность растворов измеряют при 440 нм в кювете с  $l=1$  см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Найдено Ga  $(4,60\pm 0,02)\cdot 10^{-3}$  %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Береговая Н.М., Карибьянц М.А. Итог. науч. конф. АГПУ, Астрахань, 1998. Химия. Физиол. С. 20
2. Diu Xian-Guo, Xang Wen-Hua, Wang Ping. Y. J. Spectros. Lab. 2002. 19. № 3, С. 317-319
3. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола. Дисс. док. хим. наук. М.: МГУ 1984. 295 с.
4. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964. 386 с.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
7. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверева А.Д. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 6. С. 2069.
8. Шевченко Ф.Д. // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31., № 1, С. 229.

### QALLIUMUN 2,3,4-TRIHIDROKSI-4'-BROMAZOBENZOLLA SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏR İŞTİRAKINDA KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.S.ƏLİYEVƏ, F.V.HACIYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV

#### XÜLASƏ

Ga(III)-un 2,3,4-trihidroksi-4'-bromazobenzolla SPABr, SPCL iştirakında və iştirakı olmadan kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Molyar udma əmsalı uyğun olaraq 10500, 13500, 11500-dir. Komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir. Ber qanununa tabeçilik GaR 0,14-2,24 mKq/ml, GaR- SPABr, GaR-SPCL uyğun olaraq 0,084-2,24 mKq/ml; 0,14-2,8 mKq/ml. Qalliumun dağ süxurlarında fotometrik təyini metodikasını işlənilib hazırlanmışdır.

### STUDING OF COMPLEXFORMATION OF QALLIUM WITH 2,3,4-TRIHIDROKSI-4'-BROMINEAZOBENZOL IN PRESENCT SULFACE-ACTIVE SUBSTANCES

R.A.ALIEVA, F.S.ALIEVA, F.V.HADJIEVA, F.M.CHYRAQOV

#### SUMMARY

It has been studied a kompleks formation Ga(III) with 2,3,4-trihydroxy-4'-bromineazobenzol in presencet sulface-active substances the spektrophotometrik method. Molar coefficient lightabsorbtion of complexes GaR, GaR-SPABr, GaR-SPCL equal 10500, 13500, 11500. The obey beer's low observes in region 0,14-2,24 mKq/ml for GaR, 0,084-2, 24 mKq/ml for GaR- SPABr, 0,14-2,8 mKq/ml for GaR-SPCL. The fotometrik determination of qallium(III) has been developed on the mountain rock.