

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ(III)
С 2,3,4-ТРИГИДРОКСИ-4'-БРОМАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ И
ОТСУТСТВИИ УРОТРОПИНА И ДИФЕНИЛГУАНИДИНА

Р.А.АЛИЕВА, Ф.С.АЛИЕВА, Ф.В.ГАДЖИЕВА,
А.А.МЕЛИКОВ, Ф.М.ЧЫРАГОВ
Бакинский Государственный Университет
E-mail: chiraqov@mail.ru

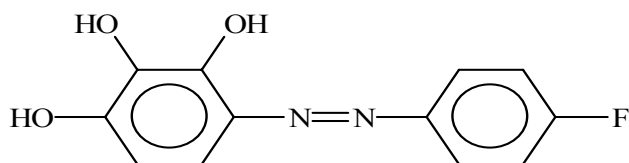
Синтезированы азосоединения на основе пирогаллола и изучены аналитические возможности этого реагента на алюминий. Изучено комплексообразование алюминия синтезированным реагентом в присутствии и отсутствии уротропина и дифенилгуанидина спектрофотометрическим методом. Оптимальные условия комплексообразования для AlR pH 4, $\lambda=442$ нм, pH=3 $\lambda=413$ нм (AlR-Ur), pH=2 $\lambda=424$ нм (AlR-DFQ). Состав бинарного комплекса 1:1, а для разнолигандных комплексов 1:1:1(AlR-Ur), 1:2:1(AlR-DFQ). Молярные коэффициенты комплексов AlR, AlR-Ur, AlR-DFQ 9500, 14000, 8500, соответственно. Определены константы устойчивости комплексов: $\lg K_1$ (AlR)=4,37±0,05; $\lg K_1$ (AlR-Ur)=4,63±0,04; $\lg K_1$ (AlR-DFQ)=4,21±0,03.

Для фотометрического определения алюминия(III) используют ализарин, трифенилметановые красители, азот- и кислородсодержащие соединения (8-гидроксихиолин), кетпферол, хромазурол S и др. [1,2,3]. Имеются сведения об определении алюминия (III) с пирокатехиновым фиолетовым в присутствии гуанидина [4].

Цель настоящей работы, изучение комплексообразования алюминия (III) 2,3,4-тригидрокси-4'-бромазобензолом (R) в присутствии уротропина (Ur) и дифенилгуанидина (DFQ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент синтезирован по методике [5], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии:



Вычислено, %: С 58,06; Н 3,63; N 12,29

Найдено, %: С 57,86; Н 3,44; N 12,10

ИК-спектр (см⁻¹): 1480 (-N=N-), 1040, 1044, 1048 (Ar-OH)

Реагенты хорошо растворимы в этаноле. Использовали 1·10⁻² М водно-этанольный раствор уротропина и дифенилгуанидина. Исходный раствор Алюминия (III) с концентрацией 1·10⁻¹ М готовили растворением точной навески чистого алюминия в концентрированной HCl при нагревании [6]. Рабочие растворы

с меньшим содержанием алюминия(III) готовили разбавлением исходного раствора с дистиллированной водой. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК 2 ($l=1$ см).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплексов AIR максимален при pH 4 ($\lambda_{\max}=442$ нм), соответственно. Реагент имеет максимумы светопоглощения при pH 4 ($\lambda_{\max}=383$ нм) (табл.1, рис.1).

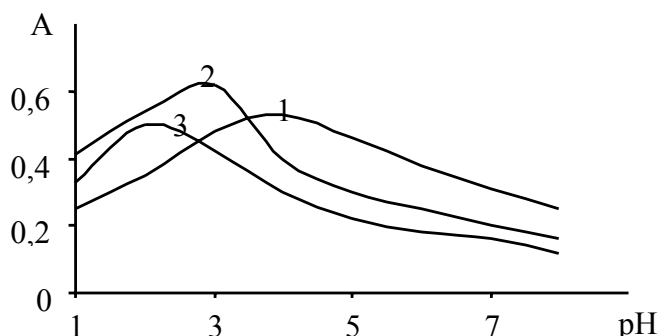


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса алюминия от pH в присутствии и отсутствии азотсодержащего органического реагента при $\lambda_{\text{опт.}}$ на фоне холостого опыта. 1-AIR; 2-AIR-Ur; 3-AIR-DFQ. $C_{\text{Al}}=4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{R}}=1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{X}}=4 \cdot 10^{-4}$ М (X= Ur, DFQ) КФК-2; $l=1$ см.

В присутствии азотсодержащих органических реагентов оптимальные комплексообразования смещаются в кислую область pH=3 (AIR-Ur), pH=2 (AIR-DFQ). Максимум светопоглощения комплексов (рис. 2.) равно: $\lambda=424$ нм (AIR-Ur), $\lambda=413$ нм (AIR₂-DFQ), соответственно.

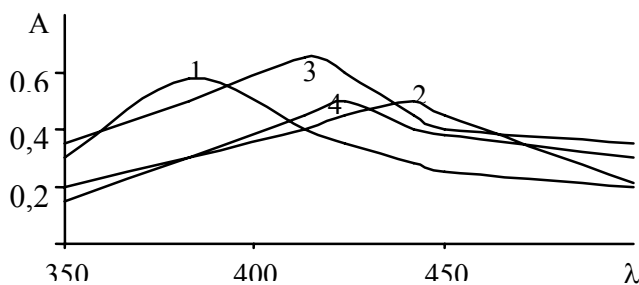


Рис. 2. Спектры поглощения раствора реагента и его комплексов с алюминием (III) в присутствии и отсутствии азотсодержащего органического реагента. 1-R, 2-AIR; 3-AIR-Ur; 4-AIR-DFQ. $C_{\text{Al}}=4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{R}}=1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{X}}=4 \cdot 10^{-4}$ М (X=Ur, DFQ) КФК-2; $l=1$ см.

При введении аминов в систему AIR образуются разнолигандные комплексы, с образованием которых наблюдается гипсохромный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса.

Исследованные эти комплексные соединения образуются быстро. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [7]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл.1).

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики реакций алюминия с органическими реагентами

Комплекс	pH	λ_{\max} , нм	ϵ_{MeR}	Состав к-сов	Подчинение закону Бера, мкг/мл
AIR	4	442	9500	1:1	0,054-0,648
AIR-Ур	3	413	14000	1:1:1	0,054-0,432
AIR-ДФГ	2	424	8500	1:2:1	0,216-1,08

Вычислены константы устойчивости однородного и смешанолигандных комплексов алюминия. Для расчета константы устойчивости однородного комплекса использовали метод пересечения кривых. Согласно расчетам $\lg K_1 = 4,37 \pm 0,05$.

С использованием кривой насыщения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса AIR раствором азотсодержащих органических реагентов по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешанолигандных комплексов: $\lg K_1$ (AIR-Ур) = $4,63 \pm 0,04$; $\lg K_1$ (AIR-ДФГ) = $4,21 \pm 0,03$.

Сравнительная избирательность систем приведена в табл. 2. Как видно, в присутствии третьих компонентов избирательность реакции увеличивается (табл.2).

Таблица 2

Допустимые соотношения посторонних веществ к алюминию(III) при его определении в виде бинарного AIR и смешанолигандных AIR-Ур, AIR-ДФГ комплексов

Ион или вещество	AIR	AIR-Ур	AIR-ДФГ	Al-TCHAB* [8]
K ⁺	не меш.	не меш.	не меш.	4444
Na ⁺	не меш.	не меш.	не меш.	2299
Ca ²⁺	1480	2960	2220	не опр.
Mg ²⁺	888	1244	1800	4444
Ba ²⁺	400	5060	6088	не опр.
Cu ²⁺	меш.	474	меш.	не опр.
Ni ²⁺	218	436	436	2,37
Co ²⁺	40	1308	1308	222

Mn ²⁺	2036	2850	2020	281
Zn ²⁺	4	2406	1444	4,44
Cd ²⁺	828	2488	2484	2370
Cr ³⁺	38	2886	3840	370
Pb ⁴⁺	76	154	16	9,63
V ⁵⁺	4	4	18	не опр.
Mo ⁶⁺	меш.	меш.	меш.	не опр.
F ⁻	меш.	меш.	2	888
C ₂ O ₄ ²⁻	меш.	4	46	не опр.
HPO ₄ ²⁻	14	1326	2650	2370
Трилон Б	14	2734	2754	7,4
Лим. к-та	меш.	496	4962	не опр.
Вин. к-та	меш.	112	224	не опр.
Мочевина	2222	2222	2222	не опр.

* 2,2',3,4-триокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол.

По таблицам видно, что избирательность реакций в присутствии уротропина и дифенилгуанидина увеличивается в несколько раз по сравнению с бинарным комплексом и с данными, известными из литературы. Поэтому данные по избирательности дают возможность успешно применить разработанную методику фотометрического определения алюминия(III) в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с. .
2. Jang Bo, Zhou Li-Qiong, Hu Qiu-Fen. // J. Spectrosc, Lab. 2000. 17, № 5. С. 518-520
3. Попов В.А., Руденко Э.И., Пальчук Т.А., Курбатова Л.А. // Зав. лаб. 1990. Т. 56, №2, С. 103-104.
4. Гамбаров Д.Г., Глущенко Э.Л., Абрамов А.Р., Асадова З.Л., Талыбова А.К. // Журн. неорг. химии. 1991, Т. 36, В. 6, С.1494.
5. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.:МГУ, 1972, 245 с.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: 1986, 432 с.
8. Tufan G., Ulku Dilek U., Tefvik G., Huseyinli A.A. // Anal. Chim. Acta. 2005, V. 545, P. 107.

ALÜMİNİUMUN(III) 2,3,4-TRİHİDROKSİ-4'-BROMAZOBENZOLLA UROTROPİN VƏ DİFENİLQUANİDİN İŞTİRAKINDA VƏ İŞTİRAKI OLMADAN KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI

R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.S.ƏLİYEVƏ, F.V.HACİYEVƏ,
Ə.A.MƏLİKOV, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Piroqallol əsasında azobirləşmə sintez olunmuş və Al(III) təyininə analitik imkanları öyrənilmişdir. Alüminiumun sintez olunmuş bu reagentlə difenilguanidin və urotropin iştirakında və iştirakı olmadan kompleksəmələgətirməsi

spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Kompleksmələgəlmənin optimal şəraiti AlR üçün pH 4 $\lambda=442$ nm, pH=3 $\lambda=413$ nm (AlR-Ur), pH=2 $\lambda=424$ nm (AlR-DFQ) təyin olunmuşdur. Binar sistem üçün tərkib 1:1, qarışıqlıqandlı sistemlər üçün isə 1:1:1 (AlR-Ur), 1:2:1 (AlR-DFQ) kimidir. Molyar udma əmsalları uyğun olaraq 9500, 14000, 8500 (Al-R, AlR-Ur, AlR-DFQ). Şərti davamlılıq sabitləri $\lg K_1(\text{AlR})=4,37\pm 0,05$; $\lg K_1(\text{AlR-Ur}) = 4,63 \pm 0,04$; $\lg K_1(\text{AlR-DFQ})=4,21\pm 0,03$.

**SPEKTROFOTOMETRIC INVESTIGATION OF COMPLEX
FORMATION AL(III) WITH 2,3,4-TRIOXY-4'-BROMAZOBENZENE IN
PRESENCE UROTROPINE AND DIPHENILGUANIDIN.**

**R.A.ALIYEVA, F.S.ALIYEVA, F.V.GADJIEVA,
A.A.MALIKOV, F.M.CHIRAGOV**

SUMMARY

Synthesized azocompounds based on pyrogallol are offered at the first time for the determination of Al(III) as an analytical reagent. Complex formation of aluminium with synthesized reagent has been investigated in the presence and absence of diphenilguanidin and urotropine. Optimum complexformation medium of the given complexes are pH 4 $\lambda=442$ nm, (AlR) and pH=3 $\lambda=413$ nm (AlR-Ur), pH=2 $\lambda=424$ nm (AlR-DFQ). The composition proportion of binar system is 1:1 and the composition proportion triple complex is 1:1:1(AlRUr), 1:2:1(AlR-DFQ). Molar absobtivities both of complexes are 9500, 14000, 8500 of the AlR, AlR-Ur, AlR-DFQ,. The effekt of interfering ions and masking agents has been learnd. Stability constants of complexes have been determined: $\lg\beta=4,37\pm 0,05(\text{AlR})$ and $\lg\beta=4,63\pm 0,04$, $\lg\beta=4,21\pm 0,03$ of the AlR-Ur, AlR-DFQ.