

KİMYA

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГАЛЛИЯ(III)
С БИС (2, 3, 4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО) БЕНЗИДИНОМ
В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИЛАМИНА.**

Р.А.АЛИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ, Ф.С.АЛИЕВА
Бакинский Государственный Университет
farqana_chem@mail.ru

Спектрофотометрическим методом исследованы комплексы галлия(III) с азосоединением, синтезированным на основе пирогаллола-бис-(2,3,4-тригидрокси фенилазо) бензидина (R) в присутствии и отсутствии гидроксиламина (ГА). Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе бинарного-(1:2) и смешанолигандных (1:2:1) комплексов галлия. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,14-2,24 мкг/мл (GaR), 0,08-2,24 мкг/мл для (GaR-ГА). Вычислены константы устойчивости комплексов. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование.

В аналитической химии широко и эффективно используются системы ион металло-окрашенный органический реагент-ароматические амины. Под влиянием аминов в этих системах наблюдается значительные бато- и гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения комплексов[1].

Из литературы известны методики определения галлия(III) в различных объектах [2,3,4].

С целью разработки безэкстракционных и более селективных методов нами изучено комплексообразование галлия с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином (ТГФАБ) в присутствии ароматических аминов. ТГФАБ-органический реагент, содержащий в составе функциональные группы – гидроксизосоединений (-ОН-, -N=N-), обладающих теми или иными высокими аналитическими свойствами, способный вступать во взаимодействие с аминами.

Нами показана возможность использования образующихся аналитических форм в системе Ga-ТГФАБ-ГА для определения галлия в реальных объектах.

Экспериментальная часть

В работе использованы водно-этанолный раствор ГА- 10^{-2} М; $1 \cdot 10^{-3}$ М спиртовой раствор бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидина, ранее нами синтезированного по методике, описанной в работе [1], $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор галлия, приготовленный из металлического галлия высокой чистоты [5]. Более разбав-

ленные растворы готовили перед употреблением. Нужные рН создавали добавлением растворов HCl и NaOH, ацетатно-аммиачных буферных растворов. Значение рН измеряли с помощью потенциометра рН-121, спектры поглощения-с помощью фотокалориметра КФК-2.

Результаты и их обсуждение

Изучены условия образования комплексов галлия в двухкомпонентной системе и в присутствии ГА. В присутствии ГА окрашенный раствор комплекса устойчив в течении суток. Молярные коэффициенты определяли методом насыщения. Основные спектрофотометрические характеристики двойных и тройных комплексов представлены в табл. 1. Нами определены соотношения компонентов в изучаемых комплексах несколькими методами: изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля. Соотношения Me:R:ГА во всех комплексах были определены методом сдвига равновесия [6]. В кислых средах образуются более координационно-насыщенные соединения, чем в нейтральных, так как степень гидролиза ионов галлия повышается с увеличением рН и это приводит к уменьшению координационной емкости ионов металлов [7].

Изучение зависимости комплексообразования от рН (табл.1) показало, что выход комплекса GaR максимален при рН 3 ($\lambda_{\max}=471$ нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 353 нм. Максимальное светопоглощение комплекса равно: $\lambda=460$ нм (GaR-ГА).

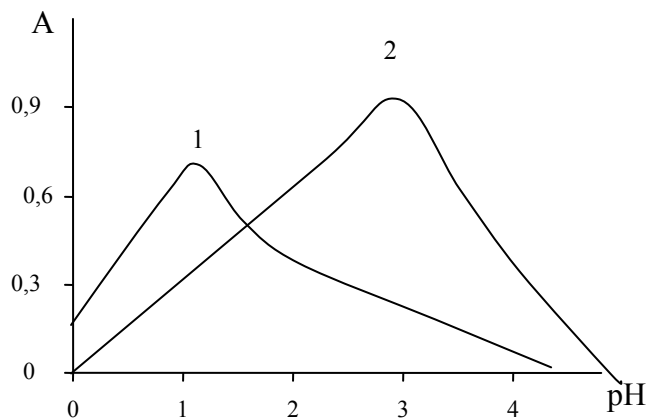


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса галлия (III) от рН в присутствии и в отсутствие ароматических аминов при $\lambda_{\text{опт.}}$ на фоне контрольного опыта. 1- GaR-ГА, 2- GaR
1-GaR; 2-GaR-ЦПАВг; 3-GaR-ЦПСІ.

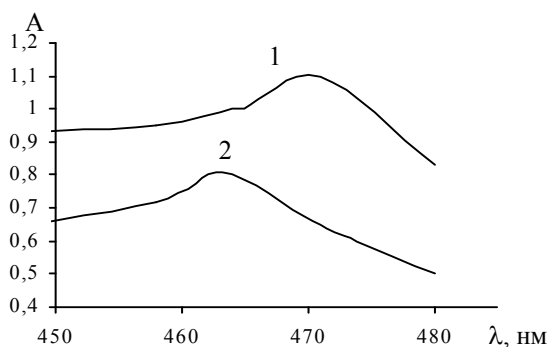


Рис.2. Зависимость комплексообразования от длины волны.
 $C_{Ga} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_R \cdot 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{GA} \cdot 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 1-GaR, 2-GaR-ГА.

Исследованные комплексные соединения образуются быстро. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл.1). Поскольку оптимальные условия образования комплексных соединений разные, следовательно, их составы также различны. Состав бинарных комплексов GaR_1 (pH=3) -1:2, GaR -ГА (pH=1) -1:2:1. При сравнении констант устойчивости видно, что устойчивость смешанолигандных комплексных соединений выше по сравнению с бинарными комплексами.

Таблица 1

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

Комплекс	Среда	λ_{max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Подчинение закону Бера, мкг/мл	Lg K_1
R	pH 3	471	44,5	0,14-2,24	4,88±0,05
R-ГА	pH 1	463	36	0,08-1,68	8,22±0,07

Вычислены константы устойчивости однородного и смешанолигандных комплексов галлия(III). Для расчета константы устойчивости однородного комплекса использовали метод пересечения кривых. Согласно расчетам $lgK_1=4,88 \pm 0,05$

С использованием кривой насыщения $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ раствора комплекса GaR с раствором азотсодержащих органических реагентов по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешанолигандных комплексов: $lgK_1(GaR\text{-}GA)=8,03 \pm 0,18$. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение галлия в виде бинарного и разнолигандных комплексов. Установлено, что в присутствии третьих компонентов избирательность реакции значительно увеличивается (табл. 2).

**Допустимые соотношения посторонних веществ к галлию(III)
при его определении в виде бинарно- (GaR) и
смешанолигандного (GaR-ГА) соединения**

Посторонние ионы и вещества	GaR	GaR-ГА	Ga-KDX-ET[8]
K(I)	**	**	
Na(I)	**	**	
Ca(II)	**	**	**
Mg(II)	1:171	**	**
Ba(II)	**	**	**
Cu(II)	1:23	**	**
Ni(II)	1:421	**	**
Co(II)	1:42	**	**
Mn(II)	**	**	**
Zn(II)	**	**	
Cd(II)	**	**	
Al(III)	1:0.1	**	**
In(III)	1:1	**	**
Bi(III)	1:150	225	
Cr(III)	**	**	
Fe(III)	1:200	1:250	мешает
Pb(II)	мешает	20	
Zr(IV)	1:6	18	
Hf(IV)	1:38	57	
V(V)	1:18	360	мешает
Mo(IV)	1:7	140	мешает
F ⁻	1:264	528	
C ₂ O ₄ ²⁻	1:3	300	
НРО ₄ ²⁻	1:255	**	
ТрилонБ	мешает	100	
Лим.к-та	мешает	150	
Вин.к-та	1:5	250	
Тиомочевина	мешает	50	

** не мешает

Данные по избирательности дают возможность успешно применить разработанную методику фотометрического определения галлия(III) в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Изучение новых комплексных соединений алюминия (III), галлия (III), индия (III) спектрофотометрическим методом. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, № 1, с. 93-95.
2. Liu X., Yang W., Wang P. Спектрофотометрическое определение галлия с ДМ-фенилфлуороном и бромидом цетилтриметиламмония // Chin. J. Spectra Lab., 2002, v.19, № 3, p.317-319.
3. Zhou L., Zhang J., Wang D. Определение оксида галлия в алюминиевых электроли-

4. Singh V., Aghihotri N., Singh H., Sharma R. Simultaneous determination of gallium(III) and indium (III) by derivative spectrophotometry // *Talanta*, 2001, v.55, № 4, p.799-806
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Л.: 1986, 432 с.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, 191 с.
8. Танцюра Г.Ф., Никителова Е.М., Екбал А.К. Определение галлия и титана(IV) с карбоксилдидоксидхроменолом в иловых гязях // *Украинский химический журнал*, 1989, т.55, № 2, с. 179-182.

**QALLIUMUN(III) BİS-(2,3,4-TRİHİDROKSİFENİL AZO) BENZİDİN LƏ
HİDROKSİLAMİN İŞTİRAKINDA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI**

R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV, F.S.ƏLİYEVƏ

XÜLASƏ

Qalliumun(III) piroqallol əsasında sintez olunmuş bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo) benzi-dinlə hidrosilamin iştirakında və iştirakı olmadan əmələgətirdiyi komplekslər spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdir. Binar və qarışıqlıqandlı komplekslərdə komponentlər nisbəti təyin edilmişdir: (*GaR*)-1:2, (*GaR-HA*)-1:2:1. Ber qanununa təcəllik intervalı binar və qarışıqlıqandlı sistemlər üçün uyğun olaraq 0,14-2,24 mkg/ml və 0,08-2,24 mkg/ml. Komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Kompleksəmələgəlməyə kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, komplekslər yüksək seçiciliklə xarakterizə olunur.

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEXFORMATION
OF GALLIUM(III) WITH [2,3,4-TRIHIDROXYFENILAZO] BENZIDYN
IN THE PRESENCE OF HYDROXYLAMINE**

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

SUMMARY

The article studies complexes of gallium(III) with the azocompound synthesized on the base of pyrohallow-bys-/2,3,4-trihydroxyfenilazo/ benzidyn (R) in the presence and absence of hydroxylamine (HA) by spectrophotometric method. The correlation between reagents in the composition of binary and mixedligand complexes of gallium is established. Ber's law is maintained in the 0,14-2,24 mkg/ml (*GaR*) and 0,08-2,24 mkg/ml (*GaR-HA*) intervals of concentration. The influence of foreign ions to complexation is analyzed as well.