

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ(IV)  
2,2,3,4-ТЕТРАОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-ХЛОРАЗОБЕНЗОЛОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ФЕНАНТРОЛИНА И  $\alpha\alpha'$ -ДИПИРИДИЛА**

А.М.Абдулла

*Бакинский государственный университет*

*Изучено комплексообразование гафния (IV) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом в присутствии фенантролина и  $\alpha\alpha'$ -дипиридила. Найдены оптимальные условия образования бинарных и разнолигандных комплексов. Разными физико-химическими методами вычислены соотношения компонентов, молярные коэффициенты поглощения, установлен интервал подчиняемости закону Бера.*

В литературе [1] известно, что азосоединения на основе пирогаллола являются ценными аналитическими реагентами для фотометрического определения металлов. Надо отметить, что в последнее время для улучшения аналитических характеристик реакций в спектрофотометрическом анализе широко применяются разнолигандные комплексы. Нами разработаны некоторые методики фотометрического определения Mo(VI), W(VI), Fe(III), Sn(II) и других ионов металлов с использованием азосоединений на основе пирогаллола в виде разнолигандных комплексов [2-4]. Как продолжение предыдущих исследований, в настоящей работе изучено комплексообразование гафния(IV) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом (ТСХАБ) в присутствии фенантролина и  $\alpha\alpha'$ -дипиридила.

В работе использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор гафния(IV), который готовили растворением рассчитанной навески  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$  в разбавленной серной кислоте [5]. Растворы ТСХАБ, фенантролина и  $\alpha\alpha'$ -дипиридила той же концентрации готовили растворением их навесок в воде и этаноле соответственно. Для создания необходимых значений pH использовали аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11) и фиксанал HCl (pH 0-2). Величину pH растворов контролировали с помощью pH-метра марки pH-121 со стеклянным электродом. Оптические плотности окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и

фотокалориметре КФК-2 ( $l=1$  см), удельную электропроводность - на кондуктометре N574.

Изучение зависимости комплексообразования от кислотности среды показало, что гафний(IV) с ТСХАБ образует окрашенное комплексное соединение красно-оранжевого цвета при pH=2, с максимальным светопоглощением при 454 нм, а сам же ТСХАБ поглощает свет при 390 нм. Нами изучено влияние фенантролина,  $\alpha\alpha'$ -дипиридила на комплексообразование Hf(IV) с ТСХАБ и установлено, что в присутствии фенантролина и  $\alpha\alpha'$ -дипиридила образуются разнолигандные комплексы Hf(IV)-ТСХАБ-Фен и Hf(IV)-ТСХАБ- $\alpha\alpha'$ -дипиридил. В спектрах образованных комплексов наблюдается bathochromный сдвиг и оптимальный pH комплексообразования сдвигается в кислую среду. Максимальное поглощение разнолигандных комплексов Hf(IV)-ТСХАБ-Фен и Hf(IV)-ТСХАБ- $\alpha\alpha'$ -дипиридил наблюдается при pH 0.5 и 1.0,  $\lambda=470$  и 466 нм соответственно. Окраска реагента зависит от pH среды.

Изучена зависимость комплексообразования от концентрации ТСХАБ, Фен и  $\alpha\alpha'$ -дипиридила и установлено, что для полного связывания ионов Hf(IV) в комплекс Hf(IV)-ТСХАБ необходима  $8 \cdot 10^{-8}$  М концентрация ТСХАБ, а в комплексы Hf(IV)-ТСХАБ-Фен и Hf(IV)-ТСХАБ- $\alpha\alpha'$ -дипиридил -  $8 \cdot 10^{-8}$  М и  $1.6 \cdot 10^{-8}$  М концентрации ТСХАБ, фенантролина и  $\alpha\alpha'$ -дипиридила соответственно. Оба комплекса

гафния(IV) образуются сразу после смешивания растворов компонентов, и их окраска не меняется в течение более двух часов и при нагревании до 80<sup>0</sup>С.

Составы комплексов Hf(IV)-ТСХАБ и Hf(IV)-ТСХАБ-Х (Х=Фен, αα'-дипиридил) 1:1, 1:1:1 соответственно установлены методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомольярных серий [6]. Молярные коэффициенты светопоглощения при λ<sub>опт</sub> комплексов Hf(IV)-ТСХАБ, Hf(IV)-ТСХАБ-Фен и Hf(IV)-ТСХАБ-αα'-дипиридил равны 1200, 13200 и 12700. Комплексы гафния(IV) подчиняются закону Бера в диапазоне 0.71-7.14 мкг/мл и 0.71-8.57 мкг/мл Hf(IV) в виде Hf(IV)-ТСХАБ и Hf(IV)-ТСХАБ-Х (Х=Фен, αα'-дипиридил).

Вычислены константы устойчивости

однородно- и смешанолигандных комплексов Hf(IV). Для расчета констант устойчивости комплекса Hf-ТСХАБ использовали метод пересечения кривых [7]. Для комплекса Hf(IV)-ТСХАБ lgK<sub>1</sub>=5.17±0.02. С использованием кривой насыщения 8·10<sup>-5</sup>М раствора комплекса Hf(IV)-ТСХАБ растворов αα'-дипиридила и фенантролина по методу пересечения кривых определены константы устойчивости смешанолигандных комплексов. С этой целью для нескольких точек кривой насыщения находили равновесную концентрацию (С<sub>к</sub>) смешанолигандных комплексов при соотношении компонентов Hf:ТСХАБ:Фен(αα'-дипиридил)=1:1:1. lgK<sub>1</sub>=8.85±0.18 (Hf(IV)-ТСХАБ-αα'-дипиридил), lgK<sub>2</sub>=8.89±0.02 (Hf(IV)-ТСХАБ-Фен).

Сравнение избирательности фотометрического определения гафния (IV)

| Посторонние ионы и вещества                 | Допустимое соотношение Hf(IV) |             |                       |            |
|---|-------------------------------|-------------|-----------------------|------------|
|   | ТСХАБ                         | ТСХАБ + Фен | ТСХАБ + αα'-дипиридил | ТСХАБ+Бфен |
| Ca(II)                                      | 1:320                         | 1:2800      | 1:2850                | 1:2800     |
| Mg(II)                                      | 1:1200                        | 1:1700      | 1:1740                | 1:1740     |
| Cu(II)                                      | 1:8                           | 1:230       | 1:230                 | 1:220      |
| Co(II)                                      | 1:300                         | 1:320       | 1:330                 | 1:320      |
| Ni(II)                                      | 1:350                         | 1:1100      | 1:1000                | 1:1100     |
| Cd(II)                                      | 1:680                         | 1:1500      | 1:1450                | 1:1500     |
| Mn(II)                                      | 1:350                         | 1:1100      | 1:1050                | 1:1050     |
| Pb(II)                                      | 1:150                         | 1:1400      | 1:1450                | 1:1440     |
| Sn(II)                                      | 1:2                           | 1:5         | 1:6                   | 1:5        |
| In(II)                                      | 1:240                         | 1:1700      | 1:1540                | 1:1500     |
| Al(III)                                     | 1:130                         | 1:300       | 1:270                 | 1:300      |
| Fe(III)                                     | 1:2                           | 1:50        | 1:40                  | 1:55       |
| Zr(IV)                                      | 1:6                           | 1:3         | 1:2                   | 1:2        |
| Th(IV)                                      | 1:35                          | 1:450       | 1:400                 | 1:430      |
| Mo(VI)                                      | 1:1                           | 1:1,5       | 1:2                   | 1:2        |
| W(VI)                                       | 1:2                           | 1:9         | 1:9                   | 1:8        |
| V(VI)                                       | 1:900                         | 1:850       | 1:820                 | 1:800      |
| F <sup>-</sup>                              | 1:5                           | 1:300       | 1:310                 | 1:300      |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1:45                          | 1:240       | 1:235                 | 1:210      |
| Трилон Б                                    | 1:24                          | 1:30        | 1:40                  | 1:40       |
| Тиомочевина                                 | 1:270                         | 1:500       | 1:510                 | 1:480      |
| Лимон.к-та                                  | 1:220                         | 1:480       | 1:480                 | 1:450      |
| Винная к-та                                 | 1:530                         | 1:1500      | 1:1550                | 1:1500     |

Полученные комплексные соединения также исследовали методом кондуктометрического титрования [8]. Сравнение значений констант устойчивости и удельной электропроводности однородно- и смешанолигандного комплексов Hf(IV) показывает, что Hf(IV)-ТСХАБ-Фен более устойчив, чем Hf(IV)-ТСХАБ и Hf(IV)-ТСХАБ- $\alpha\alpha'$ -дипиридил.

Изучение влияния посторонних ионов на определение Hf(IV) показало, что в присутствии фенантролина значительно увеличивается избирательность реакции (табл.). Это дает возможность успешно применить разработанную методику фотометрического определения Hf(IV) с ТСХАБ в присутствии фенантролина для определения его в сложных объектах.

#### **Построение градуировочного графика .**

В мерную колбу емкостью 25 мл вводили 0.71-8.57 мкг Hf(IV), приливали 20 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора ТСХАБ и 0.4 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М фенантролина и объем доводили до метки 0.3 М HCl (pH=0.5). Оптическую плотность растворов измеряли на приборе КФК-2 при 480 нм в кювете с толщиной слоя  $l=1$  см, относительно раствора холостого опыта (ТСХАБ+Фен). На основе полученных данных построен градуировочный график и вычислены относительные стандартные отклонения и доверительный интервал определения для каждой точки. Установлено, что во всех случаях определенное

количество гафния(IV) входит в доверительный интервал.

Разработанную методику можно применить для фотометрического определения микроколичеств гафния(IV) в сложных объектах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбаров Д.Г. // Дисс... док.хим. наук.М. 1984. 295 с.
2. Гусейнов А.И.// Дисс... канд.хим. наук. Баку. 1982.
3. Aliyeva R.A., Mamedova M.F., Çıraqov F.M. //Bakı Universitetinin xəbərləri.. 2006. t.60. №2. S.35.
4. Алиева Р.А., Нагиев Х.Д., Сулейманов Р.И. и др. // Respublika Elmi konfransı «Kompleksbirləşmələr kimyası». Bakı. 2002 S.86.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ М.: Наука. 1964.261 с.
6. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа Л.: Химия. 1986. 432 с.
7. Шевченко Ф.Д. //Укр.хим. журн. 1965. т.31. С.229.
8. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М: Химия. 1976. 304 с.

#### **HAFNIUMUN(IV) FENANTROLİN VƏ $\alpha, \alpha'$ -DİPİRİDİL İŞTİRAKINDA 2,2,3,4 – TETRAOKSİ -3'-SULFO-5'-XLORAZOBENZOLLA FOTOMETRİK TƏYİNİ**

A.M. ABDULLA

*Hf(IV) – un 2,2',3,4-trioksi-3'-sulğfo-5'-xlorazobenzolla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin fenantrolin və  $\alpha\alpha'$ -dipiridil iştirakında kompleks əmələgəlməsi öyrənilmişdir. Müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlarla komponentlərin nisbəti müəyyən edilmiş, molyar udma əmsalının qiyməti hesablanmış, Beer qanununa tabeçilik intervalı müəyyən edilmişdir.*

#### **PHOTOMETRIC DETERMINATION OF HAFNIUM (IV) WITH 2,2,3,4-TETRAHYDRO-3'-SULPHO-5'-CHLOROAZOBENZOL IN THE PRESENCE OF PHENANTHROLINE AND $\alpha,\alpha'$ -DIPYRIDII**

A.M.ABDULLA

*The complex formation of Hf(VI) with 2,2,3,4-tetrahydro-3'-sulpho-5'-chloroazobenzol in the presence of phenanthroline and  $\alpha,\alpha'$ -dipyridile has been studied and the optimal conditions of formation of binary different-ligands complexes identified. Ratio of components, molar absorption coefficients have been calculated and an interval of compliance with Beer's law established through the use of various physical-chemical methods.*