

УДК 542.61:546.712

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Hf(IV) С БЕНЗИДИН БИСАЗОПИРОКАТЕХИНОМ И ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДОМ

И.Х.Рустамов, Ш.М. Байрамов

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование Hf(IV) с бензидин-бис-азопирокатахином и катионоактивным веществом – цетилпиридилий хлоридом. Установлены оптимальные условия образования, состав, физические и аналитические характеристики разнолигандного комплекса.

Ключевые слова: *фотометрический метод, азопирокатахин, разнолигандный комплекс, бензидин, цетилпиридин, поверхностно-активные вещества.*

Для определения низких содержаний катионов металлов фотометрический метод является перспективным аналитическим методом. В качестве органических реагентов в этом методе используют полифункциональные азопроизводные пирокатахина [1–3], причем аналитический интерес представляет комплексообразование металлов с полифункциональными азопирокатахинами в присутствии третьего компонента, в роли которого могут выступать поверхностно-активные вещества (ПАВ) [4–7].

Для фотометрического определения катионов металлов наиболее эффективно применяют азопроизводные пирокатахина в

присутствии катионоактивных (ПАВ) [8], потому что реакция комплексообразования сдвигается в кислую область, становится более контрастной и чувствительной. Поверхностно активные вещества оказывают активное влияние и на растворимость продуктов реакции [9].

Поскольку этот факт представляет интерес для анализа, в настоящей работе были изучены условия синтеза и некоторые физико-химические свойства разнолигандного комплекса гафния(IV) с бензидин-бис-азопиро-катахином (ББАП) в присутствии катионного поверхностно-активного вещества - цетилпиридилий хлорида (ЦП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и аппаратура: Стандартный раствор гафния (IV), содержащий $1.68 \cdot 10^{-2}$ М/мл, готовили растворением металла квалификации «о.ч» в H_2F_5 (1:5) и H_3BO_3 с последующим окислением несколькими каплями концентрированной азотной кислоты. Рабочий раствор, содержащий 20 мкг/мл гафния, получали разбавлением исходного [10].

Исходные растворы ББАП ($5 \cdot 10^{-3}$ М), ЦП ($1 \cdot 10^{-3}$ М) были приготовлены из препаратов квалификации (ч.д.а.) растворением в этаноле и воде.

Необходимые условия образования

комплекса создавали с помощью 0.5 М H_2SO_4 , 1N NaOH и контролировали на универсальном иономере ЭВ-74.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-46 и фотоколориметре КФК-2.

Методика эксперимента. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили 1 мл раствора гафния (IV), 0.8 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) ББАП, 0.8 мл ($1 \cdot 10^{-3}$ М) ЦП, устанавливали необходимую кислотность, разбавляли водой до метки и измеряли оптическую плотность раствора относительно холостого опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гафний (IV) образует в растворах однороднолигандный комплекс с ББАП красного цвета в интервале рН 1-6. При введении цетилпиридиний хлорида комплексообразование смещается в более кислую область, и в области рН 5 и 4М H_2SO_4 образуется разнолигандный комплекс. Оптическая плотность разнолигандного комплекса максимальна и постоянна при рН 2.5 и 2М H_2SO_4 (рис.1).

Согласно спектрам поглощения реагентов и их комплексов с гафнием(IV), снятым при рН 5 и 2М H_2SO_4 , максимальное поглощение однороднолигандного комплекса наблюдается при 480 нм, а реагента – при 390 нм.

В присутствии ЦП максимум поглощения разнолигандного комплекса наблюдается при 520 нм, при этом он смещается батохромно, $\Delta\lambda=130$ нм.

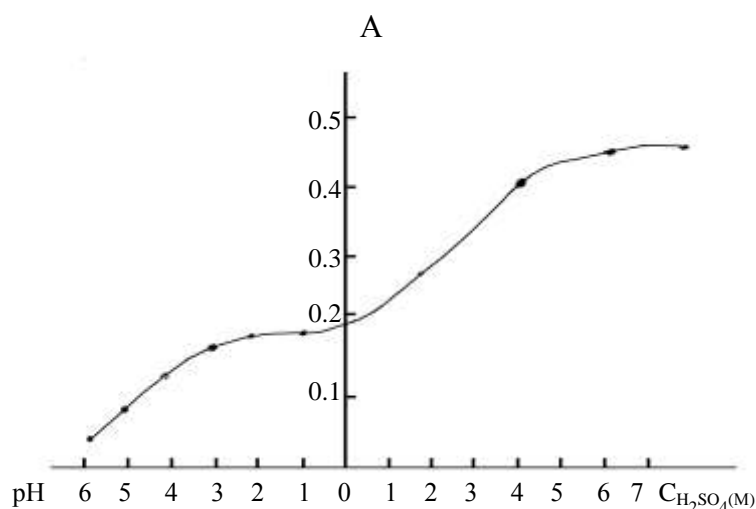


Рис.1. Влияние кислотности на образование комплекса Hf(IV) – ББАП–ЦП.

Изучена зависимость комплексообразования гафния(IV) с ББАП и ЦП от концентрации ББАП и ЦП. Установлено, что для максимального образования разнолигандного комплекса необходимы концентрации ББАП $1.6 \cdot 10^{-4}$ М и ЦП $3.2 \cdot 10^{-5}$ М.

Разнолигандный комплекс образуется мгновенно при смешивании реагентов и устойчив в течение рабочего дня. Через сутки образуется мало растворимый хлопьевидный осадок.

Методом сдвига равновесия и ограничения на логарифм [10] определено молярное соотношение компонентов в разнолигандном комплексе Hf(IV):ББАП:ЦП=1:2:4. Различными фотометрическими методами установлен молярный коэффициент $\epsilon_m = 55882$. Константа устойчивости β_k установлена методом пересечения кривых, $\beta_k = 3.4 \cdot 10^9$. Закон Бера соблюдается в интервале 1–15 мкг Hf/25 мл. Определению гафния (IV) мешают Zr(IV), Ge (VI), Sn (IV), W(IV), Sb(III).

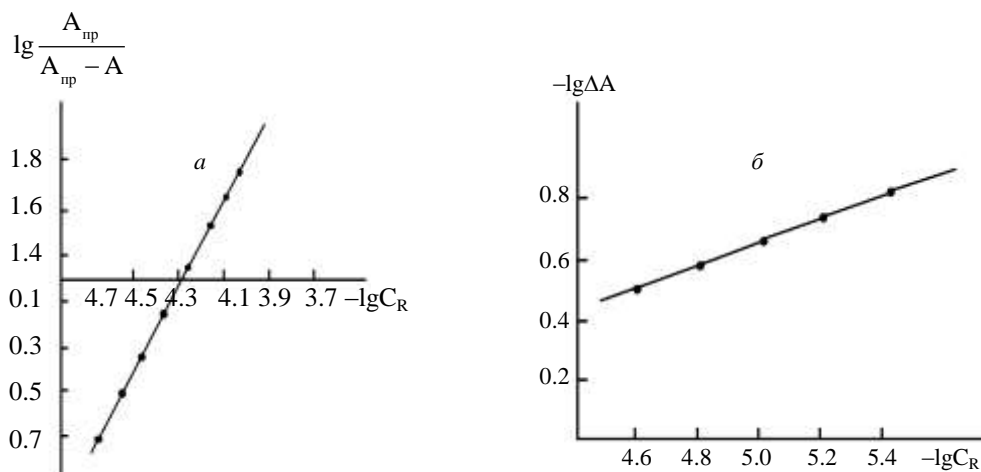


Рис. 2. Молярное соотношение компонентов разнолигандного комплекса Hf(IV) – ББАП–ЦП. *a* – Hf(IV) – ББАП, *б* – ББАП – ЦП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амелин В.Г., Иванов В.М. // Журн. аналит.химии. 2000. Т 35. в.4. С.411-418.
2. Иванов В.М., Нгуен Хыу Ви. //Журн. аналит.химии. 1981. т.36. №1. С.149.
3. Мясоедова А.С Автореф. дисс. ...канд. хим. наук. М.: МГУ.1977. 24 с.
4. Антонович В.П., Манджгаладзе О.В., Новоселева М.М. Применение ПАВ в фотометрических методах анализа. Тбилиск. Гос ун-т. 1983. С.112.
5. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 541 с.
6. Мамедова А.М, Иванов В.М., Ахмедов С.А. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2004. Т.45. №5. С.117.
7. Иванов В.М., Нгуен Хыу Ви. //Журн. аналит.химии. 1980. Т.35. С.2124.
8. Чернова Р.К. //Журн. аналит.химии. 1977. Т.32. №8. С. 1477.
9. Чернова Р.К., Лобачева И.В. Строение и свойства молекул. //Межвуз. Науч. сб. Вып.3. Изд-во Куйбышевск. Ун-та. 1978. С. 109.
10. Корестелов П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. С. 260.

Hf(IV)-UN BENZİDİN-BİS-AZOPIROKATEXİN VƏ SETİLPİRİDİNXLORİDLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİ

N.X.Rüstəmov, Ş.M. Bayramov

Hf(IV)-un benzidın-bis-azopirokatexin və kationlu səthi-aktiv maddə setilpiridinxloridlə kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik üsulla tədqiq edilmişdir. Müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsinin optimal şəraiti, tərkibi fiziki analitik xarakteristikası müəyyən edilmişdir.

COMPLEX FORMATION OF Hf(IV) WITH BENZIDIN-BIS-AZOPIROKATECHNOL AND CETILPIRIDINECHLORIDE

N.Kh.Rustamov, Sh.M.Bayramov

The complex formation of Hf(IV) with benzidın bis-azopirokatechol and cationic surface active substance – cethylpyridine chloride has been analyzed by spectrophotometric method. Optimal conditions of the content, physical and analytical characteristics of complex established.