

УДК 546.631.633:54.412.2

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 3-(2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛАЗО) ПЕНТАН-2,4-ДИОНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ***Эспанди Ф. Эсмаила**Исламский Независимый Университет, Каражский филиал, Тегеран  
ciraqov@mail.ru*

*Исследовано комплексообразование железа(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан-2,4-дионом в присутствии катионного поверхностно-активного вещества. Установлены оптимальные условия образования комплексов, определены спектрофотометрические характеристики. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование Fe(III). Разработана методика фотометрического определения железа(III) в алунитах.*

**Ключевые слова:** *железо(III), комплексообразование, спектрофотометрические характеристики, методика.*

Производные  $\beta$ -дикетонов являются одними из важнейших реагентов для спектрофотометрического определения ионов некоторых металлов [1-3]. Разработаны методики определения меди(II) с азопроизводными  $\beta$ -дикетонов в виде разнолигандных комплексов. Установлено, что в присутствии третьих компонентов значительно увеличиваются аналитические возможности реакции и разработанные

методики характеризуются высокой чувствительностью и избирательностью [4].

Цель данной работы - изучение комплексообразования железа(III) с азопроизводным ацетилацетона - 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) пентан-2,4-дионом (R) в присутствии КПАВ (хлорид цетилпиридиния - ЦПСі, бромид цетилпиридиния - ЦПВr, бромид цетилтриметиламмония - ЦТМАВr).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре Lambda-40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК -2 (l-1cm). Кислотность анализируемых растворов измеряли с помощью рН-метра со стеклянным электродом. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

Исходный раствор железа(III)

готовили растворением металлического железа в HCl. После полного растворения навески раствор неоднократно при нагревании обрабатывали конц. HNO<sub>3</sub> до отрицательной реакции на Fe(III). Затем раствор упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 0.1M HCl. Растворы необходимой концентрации Fe(III) готовили путем соответствующего разбавления исходного раствора.

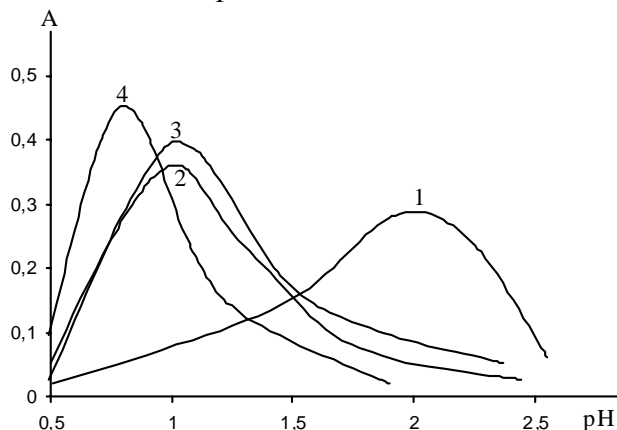
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Было изучено влияние рН среды на комплексообразование железа в присутствии и отсутствии КПАВ (рис 1). Исследование полученного комплекса в присутствии КПАВ в широком интервале рН показало, что при рН 1 под влиянием

КПАВ оптическая плотность раствора комплекса значительно возрастает. При этом наблюдаются батохромные сдвиги в спектрах поглощения. При образовании разнолигандных комплексов выход сдвигается в более кислую среду по

сравнению с соответствующими бинарными комплексами. Спектры светопоглощения R и его комплексов с железом(III) в присутствии и в отсутствие КПАВ приведены на рис 2. Максимальное поглощение R (рН 2) наблюдается при 393

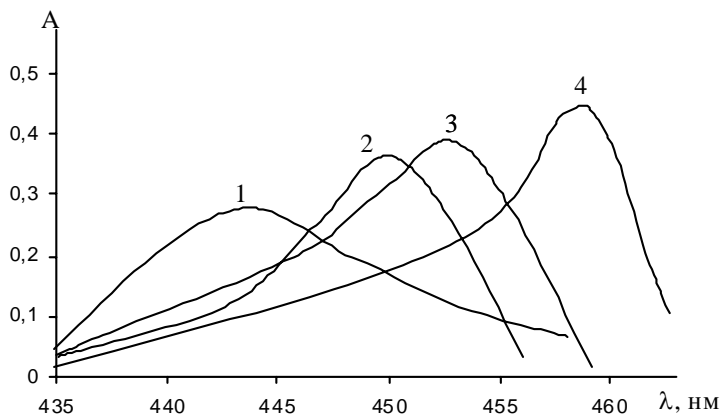
нм, а бинарного комплекса - при 443 нм. Окраска реагента и комплексов зависит от рН среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта (R-КПАВ).



**Рис 1.** Зависимость светопоглощения комплексов железа (III) от рН раствора в присутствии и отсутствии КПАВ: 1. Fe -R; 2. Fe -R-ЦПСI; 3. Fe -R- ЦПBr; 4. Fe -R-ЦТМАBr.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ. Установлено, что выход бинарного Fe(III)-R комплекса максимален при концентрации  $8 \cdot 10^{-5}$  M R;

разнолигандного Fe(III)-R-ЦПСI при  $8 \cdot 10^{-5}$  M R и  $4.8 \cdot 10^{-5}$  M ЦПСI; Fe(III)-R-ЦПBr при  $8 \cdot 10^{-5}$  M R и  $5.2 \cdot 10^{-5}$  M ЦПBr; Fe(III)-R-ЦТМАBr при  $7.2 \cdot 10^{-5}$  M R и  $4 \cdot 10^{-5}$  M ЦТМАBr.



**Рис 2.** Спектры светопоглощения комплексов железа (III) в присутствии и отсутствии КПАВ: 1. Fe-R; 2. Fe -R- ЦПСI; 3. Fe -R- ЦПBr; 4. Fe-R-ЦТМАBr.

Разнолигандные комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и устойчивы в течение двое суток при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ .

Соотношения компонентов установлены методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и Асмуса [5] и составляют для бинарного Fe(III):R=1:2, а для разнолигандных

Fe(III):R:КПАВ=1:2:2. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании. Подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексе [6]. Для определения констант устойчивости смешанно-лигандных комплексов железа(III)

использовали метод пересечения кривых. Присоединение третьего компонента к хелатному комплексу приводит к увеличению константы устойчивости комплекса, значения которой приведены в таблице 1.

**Табл. 1.** Основные фотометрические характеристики реакции железа(III) с R в присутствии и отсутствии третьего компонента

Реагент	pH	$\lambda_{\max, \text{нм}}$	Соотношение компонентов	$\epsilon_{\max} \cdot 10^4$	Интервал подчинения закону Бера мкг/мл	$lg\beta$
R	2	443	1:2	1.45±0.01	0.11-2.24	11.87±0.02
R-ЦПCl	0.1 N HCl	450	1:2:2	1.84±0.02	0.11-2.74	17.47±0.03
R-ЦПBr	0.1 N HCl	452	1:2:2	1.96±0.02	0.11-2.74	17.74±0.02
R-ЦТМАBr	0.2 N HCl	459	1:2:2	2.22±0.03	0.11-3.36	19.31±0.04

Методом кондуктометрического титрования определены значения удельной электропроводности бинарного и разнолигандных комплексов. В среде 0.1 N HCl электропроводность растворов сначала уменьшается, а затем остается постоянной при  $8.72 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (Fe-R);  $4.98 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (Fe-R-ЦПCl);  $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (Fe-R-ЦПBr);  $4.64 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (Fe-R-ЦТМАBr).

Для выяснения возможностей количественного определения железа(III) в различных материалах изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование, которое охарактеризовано предельно допустимыми отношениями по массе элемента железа, при этом погрешность определения не превышает 5%. (табл.2)

**Табл. 2.** Сравнение избирательности реагентов при определении железа(III) (погрешность 5%)

Ион или вещество	R	R-ЦПCl	R-ЦПBr	R-ЦТМАBr	1,10-фенантролин[7]	2-теноилтрифтороацетон[8]
Na(I)						
K(I)						
Mg(II)						1:100
Ca(II)						1:100
Ba(II)						
Zn(II)					1:10	
Cd(II)					1:50	1:10
Mn(II)					1:500	1:10
Ni(II)					1:2	1:1
Co(II)					1:10	1:10
Cu(II)		1:80	1:70	1:140	1:10	1:1
Al(III)	1:2410	1:2600	1:2610	1:2705	1:500	1:1
Sm(III)	1:803	1:920	1:915	1:1080		
Ga(III)	1:625	1:780	1:760	1:910		
In(III)	1:1026	1:1120	1:1135	1:1260		
Bi(III)	1:112	1:180	1:200	1:260		
Sn(IV)	1:637	1:695	1:680	1:725		

Hf(IV)	1:318	1:360	1:370	1:418		
Zr(IV)	1:812	1:925	1:920	1:1055		
Ti(IV)	1:429	1:460	1:480	1:510		
Mo(VI)	1:857	1:880	1:875	1:930		
C <sub>2</sub> O <sup>2-</sup> <sub>4</sub>	1:120	1:130	1:140	1:160		
ЭДТА	1:332	1:350	1:340	1:370		
Лимонная к-та	1:180	1:190	1:185	1:210		
NaHPO <sup>2-</sup> <sub>4</sub>	1:320	1:350	1:350	1:375	1:20	
Винная к-та	1:800	1:830	1:345	1:658	1:500	1:20
F <sup>-</sup>	1:640	1:655	1:660	1:673	1:500	1:2

При сравнении избирательности реагентов для определения железа(III) с известными в литературе [7.8] видно, что в присутствии и отсутствии КПАВ реагент избирательнее.

**Разработка методики фотометрического определения железа(III) в алунитах.** Состав алунита: 45.60% SiO<sub>2</sub>; 20.77% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2.68% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19.50% SO<sub>3</sub>; 0.92 % CaO.

**Выполнение определения:** 0.1-0.5 г навески алунита растворяли сплавлением с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в платиновом тигле согласно

методике [9]. Фильтрат переводили в мерную колбу емкостью 100 мл. Аликвотную порцию полученного раствора в 1-5 мл переводили в колбу емкостью 25 мл добавляли 2 мл 10<sup>-3</sup>М водного раствора R и 1.2 мл 10<sup>-3</sup> М ЦТМАВг и добавляли до метки буферным раствором с рН 1. Оптическую плотность раствора измеряли на КФК-2 на фоне R-ЦТМАВг в кювете с l=1см. Результаты анализа, сопоставленные с результатами определения железа с помощью о-фенантролина, приведены в таблице 3.

**Табл. 3.** Определение железа в алуните.

Содержание Fe % в алуните	Найдено Fe %		S <sub>r</sub>
	С помощью о- фенантролина	С помощью R- ЦТМАВг	
1.83	1.78	1.79	0.0039
	1.76	1.78	
	1.77	1.78	

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. Азопроизводное 2-теноилтрифтороацетона как реагент для фотометрического определения меди(II). // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 2. С. 157-161.
2. Чырагов Ф.М., Гамбаров Д.Г., Гасанов И.Я. и др. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с помощью метил-(2-оксипропил)-N-(п-фторфенил)азометина. // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47. N7. С. 1241-1244.
3. Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. Материалы Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России", посвященной 100-летию со дня рождения академика И.П.Алимарина. Москва 2004. С. 305.
4. Дедкова В.П., Швоева О.Н., Саввин С.Б. Фотометрическое определение алюминия реагентом бисфол в сильноокислых средах. // Журн. аналит. химии. 1998. Т 53. N 9. С. 925.

5. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.Химия. 1986. С. 432.
6. Астахов К.Б., Вериникин В.Б., Зимин В. И., Зверева А. Д. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой. // Журн. неорг. химии 1961. Т 6. С. 2069-2076.
7. Taketeatsu T., Sato A. //Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. v. 53. N 12. P. 3713.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.:Химия. 1969. 4 ч. С. 763.
9. Пономарева А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М.: АН СССР. 1961.С. 21.

***DƏMİRİN(III) 3(2-HİDROKSI-3-SULFO-5-NİTROFENİLHAZO)PENTAN-2,4-DİONLA SƏTHİ AKTİV MADDƏLƏRİN İŞTİRAKINDA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏLMƏSİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ***

*Espandi F. Esmaila*

*Dəmirin(III) 3 (2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) pentan-2,4-dionla səthi aktiv maddələrin iştirakında kompleksəmələgəlməsi tədqiq edilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən olunub, spektrofotometrik xarakteristikalar təyin olunub. Dəmirin kompleksəmələgəlməsinə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Dəmirin (III) alunitdə fotometrik təyinat metodikası işlənilib hazırlanmışdır.*

*Açar sözlər: dəmir(III), kompleksəmələgəlmə, spektrofotometrik xarakteristikalar, metodika.*

***STUDY INTO COMPLEX-FORMATION OF IRON (III) WITH 3-(2-HYDROXY-3-SULFO-5-NITROPHENYLHAZO) PENTANE-2,4-DION IN THE PRESENCE OF CATION SURFACE ACTIVE SUBSTANCES.***

*Espandi F. Esmaila*

*Complex-forming of Fe(III) with 3-(2-hydroxy-3-sulfo-5-nitrophenylazo) pentane-2,4-dion in the presence of cation surface active substances has been studied. Optimal conditions of complex formation and spectrophotometric characteristics have been identified. Influence of external ions on complexformation of Fe(III) has been examined. Methods of photometric determination of Fe(III) in alunites have been established.*

*Keywords: iron(III), complex-formation, spectro-photometric characteristics, methods.*

*Поступила в редакцию 16.12.2012.*