

УДК 543.42.062:546.62

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ МАРГАНЦА(II) С 2-ГИДРОКСИТИОФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ

А.З.Залов, Н.А.Новрузова

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
AZ1001 Баку, ул. У.Гаджибекова, 34; e-mail: Zalov1966@mail.ru

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование Mn(II) с 2-гидрокситиофенолом в присутствии аминокислот. Установлено, что ионные ассоциаты образуются при pH 2.2–8.0. Полнота извлечения их в органическую фазу составляет 97.2–99.6%. Максимумы в спектрах поглощения наблюдаются при $\lambda = 390–415$ нм ($(1.80–2.49) \cdot 10^4$).

Ключевые слова: марганец (II), 2-гидрокситиофенол, аминокислоты, ионные ассоциаты, поглощение.

Марганец в виде ферромарганца применяется для «раскисления» стали при ее плавке, то есть для удаления из нее кислорода. Кроме того, он связывает серу, что также улучшает свойства сталей. Марганец вводят в бронзы и латуни.

Развитие современного индустриального общества создает необходимость в осуществлении оперативного и надежного контроля содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами и неизбежно поступающих в объекты окружающей среды. Содержание марганца является одним из основных показателей при химическом анализе природной воды. Его повышенное содержание ухудшает органолептические свойства воды и вредно сказывается на здоровье человека. Все это обуславливает необходимость определения все меньших количеств марганца в различных объектах.

Определение микроколичеств марганца(II) в стандартных и природных объектах до сих пор представляет аналитический интерес и одним из перспективных является спектрофотометрический метод [1].

Марганец принадлежит к элементам, для определения которых разработано много методов. Следы марганца можно экстрагировать в хлороформ в виде оксихинолината, тиоксихинолината или комплекса с

тиоилтрифторацетоном. Более высокой чувствительности можно достичь, используя формальдоксим. Еще более чувствительна экстракционно-фотометрическая методика с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [2]. Очень чувствительным методом является определение марганца ксиленоловым оранжевым [3].

Спектрофотометрически исследован гетеролитандный комплекс марганца с 1,10-фенантролином и о-нитробензоласалициловой кислотой. Разработаны фотометрические методы определения марганца в воде [4-7] и геохимических пробах [8]. Предложен метод определения марганца при помощи сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния [9].

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [10]. Разработаны методики определения элементов в виде ионных ассоциатов (ИА) с 2-гидрокси-5-галогентиофенолом и гидрофобными аминами [6,11-14].

Цель настоящей работы – исследование комплексообразования марганца(II) с 2-гидрокситиофенолом (ГТФ) и аминокислотами (АК). Из аминокислот использованы 2-(N,N-диметиламинометилтио)-4-метоксифенол (АК₁), 2-(N,N-дибутиламинометилтио)-4-метоксифенол (АК₂), 2,6-бис-(N,N-ди-

метиламинометил)-4-метилфенол (АФ₃), метилфенол (АФ₇). На основе полученных 2,6-бис-(*N,N*-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₄), 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₅), 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₆) и 4-хлор-2-(*N,N*-диметиламинометил)-6-тиофенил-данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств марганца в различных объектах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы.

Стандартный раствор Mn(II) (1мг/л) приготовили растворением безводного MnSO₄ в воде, содержащей 1 мл конц. H₂SO₄, и разбавляли водой до 1л. Безводную соль получали из MnSO₄·3H₂O высушиванием при 150°C и последующим прокаливанием при 400°C [2]. Рабочие растворы с концентрацией 0.1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора.

ГТФ и АФ синтезировали по методикам [15] и [16] соответственно. ГТФ очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В работе использовали 0.01 М растворы ГТФ и АФ в хлороформе.

Для создания необходимого значения рН использовали фиксанал HCl (рН = 0-2) и ацетатно-аммиачные буферные растворы (рН = 3-11). Ионную силу растворов поддерживали постоянным ($\mu = 0.1$) введением рассчитанного количества 1М KCl.

Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х.ч.

Аппаратура.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 и на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l = 1.0$ см и 0.5 см соответственно. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-120 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре

UR-20 в области 400–4000см⁻¹.

Методика. В делительную воронку вводили 0.1–1.0 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора Mn(II), 2.0–2.3 мл 0.01М ГТФ раствора, 2.0–2.5 мл 0.01 М АФ. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Необходимое значение рН устанавливали добавлением 0.1М раствора HCl. Спустя 5-8 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 400 нм.

Определение знака заряда однороднолигандных комплексов (ОЛК). При взаимодействии марганца (II) с ГТФ образуется окрашенный в желтый цвет комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали на анионный характер ОЛК. При изучении электромиграции комплекса установлено, что тиофенолятный комплекс марганца(II) перемещается к катоду. При определении знака заряда ОЛК методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему АФ наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде ИА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор экстрагента. Марганец (II) экстрагируется из растворов некоторыми органическими

растворителями: CCl₄, C₆H₆, C₂Cl₄, C₆H₅-CH₃, CHCl₃, C₆H₅Br, C₆H₅Cl, C₂H₄Cl₂. Экстрагируемость марганца возрастает с

увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Это согласуется с природой соединений, являющихся ИА. Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание марганца в органической фазе определяли фотометрически с антралиновой кислотой [11] после реэкс-

тракции, а в водной фазе - по разности. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения (D) и степенью экстракции ($R, \%$). При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.2–99.4% марганца в виде ИА (табл.1).

Табл. 1. Химико-аналитические характеристики методик определения РЛК Mn(II) с L и АФ.

АФ	pH _{об}	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg \beta$	$\lg K_{равн}$	$\lg K_{ек}$	R, %	D	Интервал определения, мкг/мл
АФ ₁	3.3-7.8	5.3-6.6	400	122	2.30	10.2	7.68	10.64	99.2	262.7	0.21-23
АФ ₂	2.6-7.5	5.7-6.8	410	132	2.45	9.8	7.36	10.45	99.4	662.7	0.20-23
АФ ₃	2.9-7.8	5.0-6.4	402	124	2.34	10.3	8.59	11.53	99.5	796.0	0.20-24
АФ ₄	2.2-7.5	5.2-6.3	415	137	2.49	9.6	8.13	12.68	99.6	996.0	0.21-24
АФ ₅	2.9-8.0	4.9-6.0	405	127	2.40	10.0	7.85	9.14	97.2	138.9	0.21-20
АФ ₆	3.3-7.8	5.0-6.2	395	117	2.00	10.5	6.43	10.92	98.0	196.0	0.20-23
АФ ₇	2.8-7.8	5.4-6.4	390	112	1.80	10.7	7.52	12.71	98.0	196.0	0.23-25

Влияние pH водной фазы. Спектры светопоглощения комплексов марганца (II) с ГТФ и АФ исследовали в широком интервале pH среды (pH 2.2-8.0). Максимальный выход комплексов наблюдается при pH 4.9-6.8. При pH \geq

8.0 комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с понижением степени протонизации. Природа минеральных кислот при этом не оказывает существенного влияния на образование и экстракцию ИА.

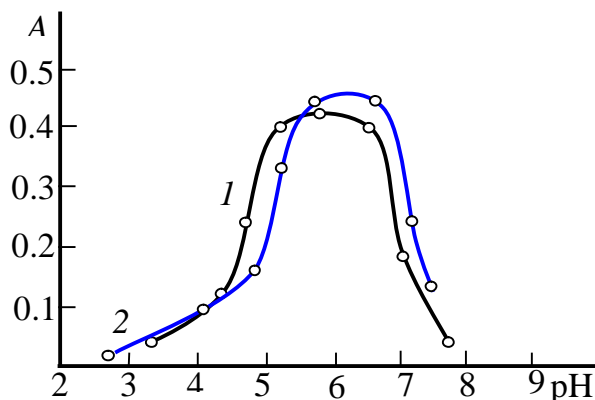


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ИА от pH водной фазы.

1. Mn(II)-ГТФ-АФ₁, 2. Mn(II)-ГТФ-АФ₂

$C_{Mn} = 3.65 \cdot 10^{-5} M$, $C_{ГТФ} = 1.12 \cdot 10^{-3} M$, $C_{АФ} = (0.95) \cdot 10^{-3} M$, КФК-2, 400 нм, $l = 0.5$ см.

Электронные спектры. Надо отметить, что реагент представляет собой двухосновную слабую кислоту и в кислой среде (pH 0-4) находится в молекулярной форме с максимальным поглощением при $\lambda = 270$ нм. При

введении аминифенолов в раствор Mn(II)-ГТФ образуются ИА желтого цвета. При этом наблюдается bathochromic shift по сравнению со спектром ГТФ 112-137 нм. Максимальный аналитический сигнал

при комплексообразовании $Mn(II)$ с ГТФ и АФ наблюдается при $\lambda = 390-415$ нм (рис.2). Молярные коэффициенты поглощения составляют $(1.80 - 2.49) \cdot 10^4$. С увеличением основности аминокислот чувствительность реакции увеличивается незначительно.

Влияние концентрации реагентов и времени выдерживания. Для максимального связывания марганца (II) в ОЛК необходима $(1.12-1.15) \cdot 10^{-3}$ М концентрация ГТФ, а для образования ассоциатов - $(0.93-0.96) \cdot 10^{-3}$ М концентрация АФ. АФ играют роль внешнесферного лиганда и одновременно буфера.

В отличие от ОЛК, ИА марганца(II) с ГТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и

не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Независимо от природы АФ окраска ассоциатов развивается одинаково. Время установления равновесия 3-8 мин.

Состав компонентов и механизм комплексообразования.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия [17]. Образование ИА можно представить следующим образом: Mn^{2+} при взаимодействии с двумя молекулами ГТФ образует двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется двумя молекулами протонированного АФ. AF_3 и AF_4 входят в состав комплекса в два раза протонированном виде.

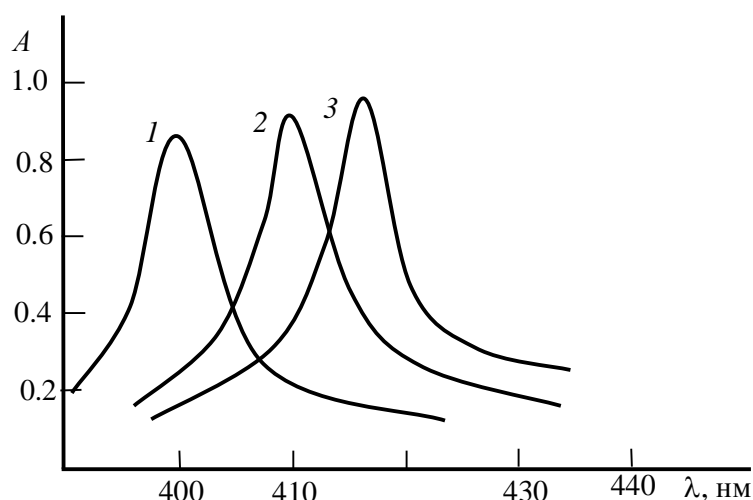
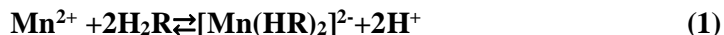


Рис.2. Светопоглощение ИА $Mn(II)$ -ГТФ-АФ₁ (1), $Mn(II)$ -ГТФ-АФ₂ (2) и $Mn(II)$ -ГТФ-АФ₄ (3). $C_{Mn} = 3.65 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ГТФ} = 1.12 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{АФ} = (0.95) \cdot 10^{-3}$ М, СФ-26, $l = 1.0$ см.

Катион Mn^{2+} подвержен гидролизу в незначительной степени, рН начала осаждения $Mn(OH)_2$ равен 8.7, а рН полного осаждения - 10-14 [18]. ГТФ достаточно сильный восстановитель, поэтому окисление $Mn(II)$ невозможно. Таким образом, $Mn(II)$ в комплексах находится в негидролизованном состоянии. Число протонов, вытесняемых марганцем из одной молекулы ГТФ, оказалось равным 1 [19].

Произведенные расчеты [20] показали, что ИА в органической фазе в условиях проведения реакции не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 0.97-1.05$).

На основании определения молярных соотношений реагирующих компонентов и учета ионного состояния можно предположить, что реакции $Mn(II)$ с ГТФ (H_2R) и АФ протекают следующим образом:

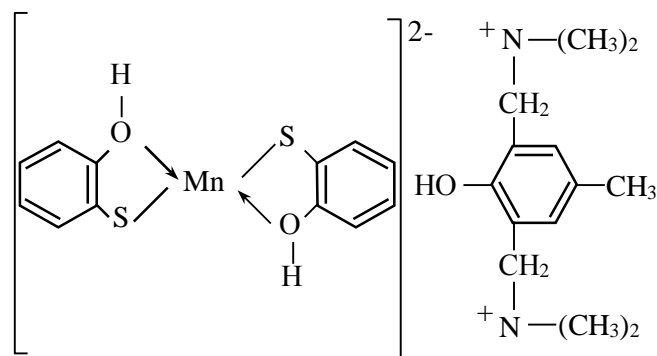


Уравнение 2' соответствует взаимодействию $[\text{Mn}(\text{HR})_2]^{2-}$ с катионом $\text{HA}\Phi^+$ ($\text{A}\Phi_1$, $\text{A}\Phi_2$, $\text{A}\Phi_5$, $\text{A}\Phi_6$ и $\text{A}\Phi_7$), а уравнение 2'' – с $\text{H}_2\text{A}\Phi^{2+}$ ($\text{A}\Phi_3$ и $\text{A}\Phi_4$).

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в ИК-спектре ГТФ, и появление в спектрах комплекса полос поглощения, которые смещены в сторону меньших частот, говорит о том, что $-\text{SH}$ группа участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3450 см^{-1} и появление широкой полосы в области $3000\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$

показывает, что $-\text{OH}$ группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1360 см^{-1} указывает на наличие протонированного аминифенола [21,22].

Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплексов, комплексообразующую форму центрального иона, число вытесненных протонов, мономерность комплексов в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопии, можно предположить, что $\text{Mn}(\text{II})$ с ГТФ и $\text{A}\Phi_3$ образует ИА:



Определены значения молярных коэффициентов поглощения ($\epsilon_{\text{к}}$), двухфазные константы устойчивости ($\lg\beta$), константы экстракции комплексов и коэффициент распределения (D), а также степень извлечения кобальта (R) (табл. 1.)

Влияние посторонних ионов. Количество посторонних ионов, допустимое при определении марганца (II) в виде ИА $\text{Mn}(\text{II})\text{-ГТФ}\text{-A}\Phi_1$, оценивали фактором селективности, т. е. предельно допустимым отношением ион:марганец (по массе), при котором ошибка определения не превышает $\pm 3.5\%$. Определению марганца (II) в виде РЛК $\text{Mn}(\text{II})\text{-ГДТФ}\text{-A}\Phi_1$ не мешают кратные количества следующих элементов: Li, Na, K (3000); PЗЭ, Cl,

NO_3^- (1000); Ca, Ba, Sr (550); In(II), Cd(II), Mg(II) (200); Hg(II), Zn(II) (120); Co(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III), U(VI) (100); Cu(II), Pb(II), Cr(III) (80); Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III), Zr(IV), Hf(IV) (110); Ti(IV), Nb(V), Ta(V) (80); V(V), Mo(VI), W(VI) (70). Определению мешают $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и PO_4^{3-} ионы; лимонная, янтарная и аскорбиновая кислоты.

Закон Бера соблюдается в пределах $0.21\text{--}25 \text{ мкг/мл}$ марганца. Предел фотометрического обнаружения марганца(II) в виде ИА рассчитывали по уравнению [23]. В табл. 2 приведены некоторые аналитические характеристики методик определения Mn(II).

Табл. 2. Аналитические характеристики ИА Mn(II) -ГТФ-АФ

Аналитические характеристики	АФ ₂	АФ ₄	АФ ₅
Уравнение градуировочных графиков	$y=0.0169x+0.030$	$y = 0.0164x + 0.031$	$y = 0.0159x + 0.044$
Коэффициент корреляции ($n = 8$)	0.9923	0.9935	0.9928
Соблюдение закона Бера, мкг/мл	3.5	3.4	3.6
Предел обнаружения, нг·см ⁻³	9.2	7.5	10.5
Предел количественного определения, нг·см ⁻³	28	36	26
Чувствительность, нг·см ⁻²	2.45	2.51	2.39

Сравнительные характеристики методик определения марганца(II). В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения марганца (II) с некоторыми уже известными [1, 4,23, 24] методиками. Видно, что H₂R имеет преимущества перед другими

реагентами: максимумы светопоглощения смещены в длинноволновую область спектра, молярные коэффициенты светопоглощения намного превышают молярные коэффициенты светопоглощения других комплексов, сдвиг pH реакции в более кислую область, что повышает избирательность.

Табл. 3. Сравнительные аналитические характеристики методик определения марганца (II) с известными реагентами.

Реагент(ы)	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	lg β	R, %	D	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	Лит.
ГТФ + АФ ₁	5.3-6.6	400	122	2.30	10.2	99.2	262.7	0.21-23	Наши данные
ГТФ + АФ ₂	5.7-6.8	410	132	2.45	9.8	99.4	662.7	0.20-23	
ГТФ + АФ ₃	5.0-6.4	402	124	2.34	10.3	99.5	796.0	0.20-24	
ГТФ + АФ ₄	5.2-6.3	415	137	2.49	9.6	99.6	996.0	0.21-24	
ГТФ + АФ ₅	4.9-6.0	405	127	2.40	10.0	97.2	138.9	0.21-20	
BFen+ АИЖ*	6.7	370	20	1.45	8.2	98.9	192.0	-	25
BFen+ АИРС	8.3	390	20	2.27	7.2	99.0	199.0	1-22.5	4
Fen+ АИЖ	10	370	20	1.12	9.17	98.8	161.0	-	24
Fen+ АИРС	9.1	390	20	1.95	8.01	98.8	162.0	0.5-20	24
Dip+ АИЖ	11	360	10	1.01	6.7	98.4	125.0	-	25
Dip+ АИРС	8.8	380	20	1.15	5.3	-	-	-	4
Ox	7.2-12.5	395	-	0.85	-	-	-	-	1
MOx	6.0-6.5	413	-	0.70	-	-	-	-	1
For	10-13	455	-	1.12	-	-	-	-	1

Примечания : BFen-4,7-дифенилфенантролин; Fen- 1,10-фенантролин; Dip-2,2'-дипиридил; АИЖ - ализарин желтый Р; АИРС- ализарин желтый РС; Ox - 8-оксихинолин; MOx- 8-меркаптохинолин; For - формальдоксим.

На основе полученных данных разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения марганца в различных объектах.

Определение марганца в стандартных образцах сплавов. Навески образцов 0.1–0.5 г сплава [А-195-3 — (11.3 Si; 0.3 Mn; 0.6 Fe; 0.23 Zn; 0.14 Cu; 0.08 Ti; 0.17 % Mg; ост. Al), А-195-4 — (12.3 Si; 0.13 Mn; 0.9 Fe; 0.3 Zn; 0.11 Cu; 0.2 Ti; 0.12 % Mg; ост. Al), А-195-5 — (13.2 Si; 0.08 Mn; 1.1 Fe; 0.38 Zn; 0.04 Cu; 0.4 Ti; 0.09 % Mg; ост. Al),] растворяют в 10 мл смеси водного раствора 5 мл HCl (1:1) + 1–2 мл HNO₃ (1:1) при 50°C. При этом кремний не растворяется, поэтому раствор отфильтровывали и фильтрат переводят в колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть помещали в делительную воронку и определяли марганец по разработанным методикам ($S_r = 0.034$).

Определение марганца в почве (глубина разреза 10–20 см, $n=3$, $p=0.95$). Навеску почвы (0.5 г) светло-каштанового цвета, взятой из

прикаспийской зоны, прокаливают в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения навеску обрабатывают и растворяют в графитовой чашке при температуре 50–60°C смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO₃ и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка фтороводорода 3 раза добавляют в раствор по 8 мл конц. HNO₃ и выпаривают каждый раз до 5–6 мл. После этого раствор переводят в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводят до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях раствора определяют марганец разработанными методиками. Результаты анализа, полученных с использованием этих методик: ($X_{cp} = (2.3-2.7) \cdot 10^{-3}$ ($S_r = 0.013-0.030$), хорошо согласуются с результатами, полученными с применением 8-оксихинолинового и 8-меркаптохинолинового методов: $X_{cp} = (2.2-2.8) \cdot 10^{-3}$ ($S_r = 0.016-0.035$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврухина А., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. 1974. М.: Наука, 222с.
Lavrukhina A. K., Yukina L. V. Analiticheskaya khimiya margantsa. 1974. M.: Nauka, 222 s.
2. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бинум. Лаборатория знаний. 2007. 711с.
Marchenko Z., Baltsezhak M. K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize. M.: Binom. Laboratoriya znaniy. 2007. 711s.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 531с.
Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. Kompleksnyyesoyedineniya v analiticheskoy khimii. Teoriya i praktikaprimeneniya. M.: Mir, 1975. 531s.
4. Rustamov N.Kh. and Abbasova G.G. Determination of Manganese in Tap Water by a New Extraction-Photometric Method. // *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, №5, p. 275-280.
5. Басаргин Н.Н., Грибанов Е.Н., Кузнецов Е.В., Оскотская Э.Р. Цветометрическое определение марганца(II) в природных и сточных водах после предварительного концентрирования полимерным сорбентом. // *Журнал аналитической химии*. 2012, Т. 67, № 1. с. 38-43.
Basargin N.N., Gribanov Ye.N., Kuznetsov Ye.V., Oskotskaya E.R. Tsvetometricheskoye opredeleniye margantsa(II) v prirodnykh i stochnykh vodakh posle predvaritelnogo kontsyentrirovaniya polimernym sorbentom. // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2012, T. 67, № 1. s. 38-43.
6. Залов А.З. Экстракционно-фотометрическое определение марганца (II) 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и аминами в природных и промышленных объектах. // *Заводская лаборатория*, 2015, Т.81, № 4, с. 17-21.
Zalov A.Z. Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye margantsa (II) 2-gidroksi-5-khlortiofenolom i aminofenolami v prirodnykh i promyshlennykh obyektakh. // Zavodskaya laboratoriya, 2015, T.81, № 4, s. 17-21.

7. Balogh I.S, Andruch V, Kovács M. Spectrophotometric determination of manganese with derivatives of 1,3,3-trimethyl-2-[3-(1,3,3-trimethyl-1,3-H-indol-2-ylidene)propenyl]-3 H-indolium // *Anal.Bioanal.Chem.* 2003, V. 377, № 4, p.709-14.
8. Tarafder P.K., Mondal R.K., Kunkal L. et al. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Mn(II) in Geochemical Samples. // *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2004, V. 49, p. 251 -260.
9. Ищенко Н.Н., Ганаго Л.И., Иванова И.Ф. Фотометрическое определение марганца с использованием сульфосалициловой кислоты, салицилфлуорона и цетилпиридиния. // *Журнал аналитической химии.* 1998, Т. 53, №1, с. 29-31.
- Ishchenko N.N., Ganago L.I., Ivanova I.F. Fotometricheskoye opredeleniye margantsa s ispol'zovaniyem sul'fosalitsilovoy kisloty, salitsilfluorona i tsetilpiridiniya. // Zhurnal analiticheskoy khimii. 1998, T. 53, №1. S. 29-31.*
10. Кузнецов В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М. : МХТИ, 1972, 145 с.
- Kuznetsov V.V. Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv. M. : MKHTI, 1972, 145 s.*
11. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols. // *J. of Advances in Chemistry.* 2014, Vol. 10, No. 8, p. 3003-3011.
12. Залов А.З., Вердизаде Н.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами. // *Журн. аналит. химии.* 2013, Т. 68. № 10, с. 230–235.
- Zalov A.Z., Verdizade N.A. Ekstraktsionno-spektrofotometricheskoye opredeleniye vol'frama s 2-gidroksi-5-khlortiofenolom i gidrofobnymi aminami. // Zhurn. analit. khimii. 2013. T. 68. № 10. S. 230–235.*
13. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Nb^v and Ta^v. // *American Chemistry Journal.* Vol. 1, No. 2, 2015, p.15-19.
14. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenyl guanidine. // *Chemistry Journal.* 2014, Vol. 04, № 5 p.20-25.
15. Кулиев А.М., Алиев Ш.Р., Мамедов Ф.Н., Мовсумзаде М. Синтез аминотетильных производных 2-окси-5-трет-алкилтиофенолов и их расщепление тиолами. // *Журн. орган. химии.* 1976. Т. 12, № 2, с. 426–430.
- Kuliyev A.M., Aliyev SH.R., Mamedov F.N., Movsumzade M. Sintez aminotetil'nykh proizvodnykh 2-oksi-5-tret-alkiltiofenolov i ikh rasshchepleniye tiolami. // Zhurn. organ. khimii. 1976. T. 12, № 2. S. 426–430.*
16. Мамедов Ф.Н., Мамедов Ф.А. Способ получения многофункциональной присадки. А.с. 182168(СССР), Б. И., №1, 1966.
- Mamedov F.N., Mamedov F.A. Sposob polucheniya mnogofunktsional'noy prisadki. A.s. 182168 (SSSR), B. I., №1, 1966.*
17. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.: Л.; Химия, 1972. С.190.
- Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza. M.: L.; Khimiya, 1972. S.190.*
18. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. С.192.
- Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya Ye.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh. M.: Atomizdat. 1979. S.192.*
19. Астахов К.В. и др. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилотриуксусной кислотой. // *Журн. неорган. химии.* 1961, Т. 6, с. 2069-2076.
- Astakhov K.V. i dr. Spektrofotometricheskoye izucheniye kompleksobrazovaniya nekotorykh redkozemelnykh elementov s nitrilotriuksusnoy kislotoy. // Zh. neorgan. khimii. 1961. T. 6. S. 2069-2076.*
20. Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталинами. //

Журнал неорганической химии, 1974, Т. 19, № 8, с. 2007-2011.

Akhmedli M.K., Klygin A.Ye., Ivanova L.I., Bashirov E. A. *O khimizme vzaimodeystviya ionov galliya s nekotorymi sul'fofitalinami. // Zhurnal neorganicheskoy khimii, 1974, T. 19, № 8, s. 2007-2011.*

21. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536с.

Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy. M.: Mir, 1991. 536s.*

22. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.:1963. 592с.

Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul. M.:1963. 592s.*

23. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. С. 250с.

Dorokhova Ye.N., Prokhorova G.V. *Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskiye metody analiza). M.: Vysshayashkola, 1991. S. 250 s.*

24. Рустамов Н.Х., Аббасова Г.Г. Синтез и исследование координационных соединений марганца(II) с 1,10-фенантролином и 2,4-динитробензолазоласалициловой кислотой. // «Известия ВУЗов» Химия и химич. технология. 2013.Т. 56. №12. С.44-48.

Rustamov N.Kh., Abbasova G.G. *Sintez i issledovaniye koordinatsionnykh soyedineniy margantsa(II) s 1,10-fenantrolinom i 2,4-dinitrobenzolazosalitsilovoy kislotoy. // «IzvestiyaVUZov» Khimiya i khimich. tekhnologiya. 2013.T. 56. №12. S. 44-48.*

25. Рустамов Н.Х., Велиева Г.Г. Синтез и исследование координационного соединения марганца(II) с 1,10-фенантролином и ализариновым желтым Р. //Азерб. хим. журн. 2010. №3. С. 44-47.

Rustamov N.Kh., Veliyeva G.G. *Sintez i issledovaniye koordinatsionnogo soyedineniya margantsa(II) s 1,10-fenantrolinom i alizarinovym zhelyтым R.//Azerb. khim. zhurn. 2010. №3. S. 44-47.*

MANQANIN(II) 2-HİDROKSİTİOFENOL VƏ AMİNOFENOLLARLA İON ASSOSİATLARININ ANALİTİK TƏTBİQİ

A.Z.Zalov, N.A.Novruzova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: Zalov1966@mail.ru

Manqanın(II) 2-hidroksitiofenol və aminofenollarla kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ion assosiatları pH 2.2-8.0-də əmələ gəlir. Onların üzvi fazaya ekstraksiyası 97.2-99.6 % təşkil edir. Maksimum işıqudma $\lambda = 390-415$ nm dalğa uzunluğunda baş verir ($\epsilon = (1.80-2.49) \cdot 10^4$).

Açar sözlər: manqan(II), 2-hidroksitiofenol, aminofenollar, ion assosiatları, işıqudma.

ANALYTICAL APPLICATION OF IONIC ASSOCIATES OF MANGANESE (II) WITH 2-AMINOPHENOL AND HYDROXITIOFENOL

A.Z.Zalov, N.A.Novruzova

Azerbaijan State Pedagogical University

U.Hajibekov str.34 AZ1001 Baku,; e-mail: Zalov1966@mail.ru

Using spectrophotometric method, Mn(II) complex-formation with 2-hydroxitiophenol in the presence of aminophenols has been studied. It revealed that ionic associates are formed at (pH 2.2–8.0). Completeness of their extraction into organic phase is 97.2–99.6%. Maximums in the spectra of absorption are observed at $\lambda = 390-415$ nm ($\epsilon = (1.80-2.49) \cdot 10^4$).

Keywords: manganese (II), 2-hydroxythiophenol, aminophenols, ionic associates, light absorption.

Поступила в редакцию 19.06.2015.