

УДК 543.422

Марданова С.Р.

Гянджинский государственный университет (Азербайджан)

**БИС –(2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО) БЕНЗИДИН
КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ**

S. Mardanova

Ganja State University, Azerbaijan

**BIS-(2,3,4-TRIGIDROKSIFENILAZO)-BENZIDINE AS A REAGENT
FOR THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GERMANIUM**

Аннотация. Изучено комплексообразование германия (IV) с бис-(2,3,4- тригидроксифенлазо)-бензидином в присутствии фенантролина, 2,2'- дипиридина, уротропина, папаверина и дибазола. Найдены оптимальные условия образования комплексов. Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса GeR максимален при pH 4 ($\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$), реагент имеет максимум поглощения при 353 нм. В присутствии папаверина, дибазола, уротропина, фенантролина и α, α' -дипиридила образуются трёхкомпонентные соединения: pH_{опт} = 2, $\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$ (GeR-Pap); $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$ (GeR-Dib); $\lambda_{\text{max}} = 469 \text{ nm}$ (GeR-Ur); pH_{опт} = 1; $\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$ (GeR-phen); $\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$ (GeR- α, α' -dipy). Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов германия. Установлена область подчинения закону Бера. Разработана методика фотометрического определения германия в буровой воде.

Ключевые слова: германий(IV), комплексообразование, молярные коэффициенты поглощения, константы устойчивости.

Abstract. We have studied the complex formation of germanium (IV) with bis-(2,3,4-trigidroksifenlazo)-benzidine in the presence of phenanthroline, 2,2'-dipiridin, papaverine and dibazol. We have found optimal conditions for the formation of complexes. The study of the dependence of the complex formation on the pH has shown that the yield of the GeR complex is maximal at pH 4 ($\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$), the reagent has a maximum absorption at 353 nm. In the presence of papaverine, dibazola, hexamine, phenanthroline and α, α' -dipyridyl, ternary compounds are formed: pH_{opt} = 2, $\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$ (GeR-Pap), $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$ (GeR-Dib); $\lambda_{\text{max}} = 469 \text{ nm}$ (GeR-Ur); pH_{opt} = 1; $\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$ (GeR-phen); $\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$ (GeR- α, α' -dipy). We have determined the molar absorption coefficients and stability constants of complexes germanium. The region of Beer's law obedience is found. The technique of photometric determination of germanium in the drilling water is developed.

Key words: germanium (IV), complex formation, molar absorption coefficients, stability constants.

Из литературы известно, что бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин широко применяется в фотометрическом определении молибдена (VI), ванадия (V), алюминия (III) [3, с. 18; 1, с. 686; 2, с. 8; 6, с. 57]. Нами показано, что этот органический реагент является весьма перспективным для определения этих элементов, и предложена методика фотометрического определения их микроколичеств в природных и промышленных объектах. В продолжение этих работ нами было исследовано комплексообразование германия (IV) с бис-(2,3,4-тригидроксифенлазо)-бензидином (R). Для улучшения аналитических характеристик изучено влияние третьего компонента на комплексообразование. В качестве третьего компонента использовали фенантролин (phen), α, α' -дипиридин (dipy), уротронин (Ur), папаверин (Pap) и дибазол (Dib).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре “Lambda-40” с компьютерным обеспечением (фирмы Perkin ELMER) и на фотоэлектрокалориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см. pH растворов измеряли на pH метрометре pH-121 со стеклянным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения.

Растворы и реагенты. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Реагент синтезирован по методике [7, с. 36], его состав (вычислено, % : С – 62,22; Н – 3,93; N – 12,22; найдено, % : С – 62,51; Н – 3,62; N – 12,01) и строение (рис. 1) установлены методами элементного анализа и ИК спектроскопии. Реагент хорошо растворим в этаноле. Использовали $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольный раствор (3:7) уротропина, фенантролина, α, α' -дипиридила, папаверина и дибазола. Исходный ($1 \cdot 10^{-1}$ М) раствор германия готовили по методике [8, с. 175]. Использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор германия и бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидина. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11).

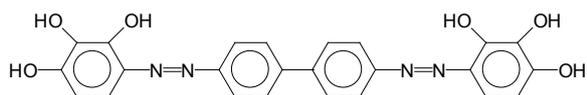


Рис. 1. Строение синтезированного реагента

Результаты и их обсуждение

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса GeR максимален при pH 4 ($\lambda_{\text{max}} = 458$ нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 353 нм. В присутствии папаверина, дибазола, уротропина, фенантролина и α, α' -дипиридила образуются трёхкомпонентные соединения: pH_{опт} = 2, $\lambda_{\text{max}} = 453$ нм (GeR-Pap); $\lambda_{\text{max}} = 466$ нм (GeR-Dib); $\lambda_{\text{max}} = 469$ нм (GeR-Ur); pH_{опт} = 1; $\lambda_{\text{max}} = 461$ нм (GeR-phen); $\lambda_{\text{max}} = 477$ нм

(GeR- α, α' -dipy). Из данных видно, что для максимумов поглощения однородно и разнолигандных комплексов германия наблюдается bathochromный сдвиг по отношению к максимуму поглощения реагента. С другой стороны, при введении третьего компонента в бинарную систему в спектрах поглощения наблюдается bathochromный сдвиг по отношению к бинарному комплексу (рис. 2, 3).

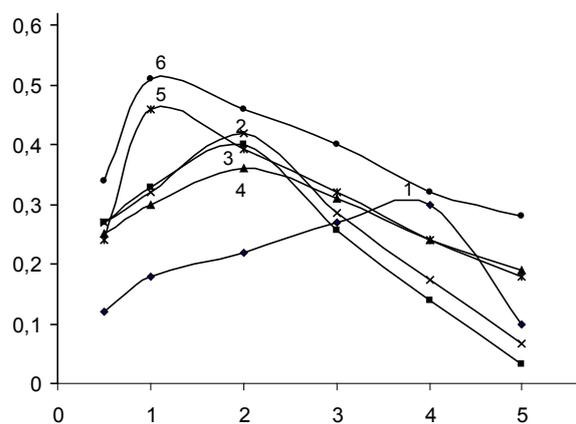


Рис. 2. Зависимость светопоглощения комплексов германия (IV) от pH раствора в присутствии и отсутствии третьего компонента 1 – Ge-R, 2 – Ge-R- Pap, 3 – Ge-R- Dib, 4 – Ge-R- Ur, 5 – Ge-R- phen, 6 – Ge-R- α, α' -dipy

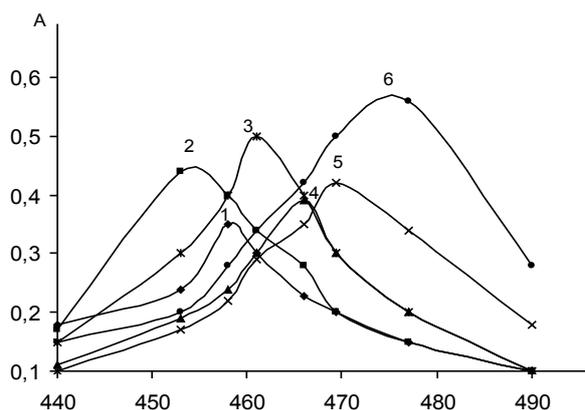


Рис. 3. Спектры светопоглощения комплексов германия (IV) в присутствии и отсутствии третьего компонента 1 – Ge-R, 2 – Ge-R- Pap, 3 – Ge-R- Dib, 4 – Ge-R- Ur, 5 – Ge-R- phen, 6 – Ge-R- α, α' -dipy

Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход бинарного комплекса GeR максимален при pH 4. В присутствии третьего компонента в комплексообразовании наблюдается расширение интервал взаимодействия со смещением в кислую среду. Максимум выхода разнолигандных комплексов наблюдается при pH 2,1. Комплексы германия образуются сразу после смешивания компонентов. Для определения соотношения реагирующих компонентов в комплексах использовали методы относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия изомольных серий [6, с. 268]. Как следует из полученных данных (табл. 1), присутствие третьего компонента приводит к увеличению констант устойчивости комплексов H_6R с германием. Известно, что азотсодержащие органические соединения образуют устойчивые ассоциаты, и это в свою очередь влияет на устойчивость хелата, т. е. чем выше устойчивость ассоциатов, тем устойчивее их комплексы. С учетом молярного соотношения компонентов в составе комплексов вычислены константы устойчивости комплексов [5, с. 215].

Градуировочный график. Приготовлена серия растворов германия (IV), и измерено их светопоглощение при $\lambda_{\text{опт}} = 490$ нм относительно раствора контрольного опыта. Установлены интервалы концентраций, в которых соблюдается закон Бера. Из кривых насыщения определены и молярные коэффициенты поглощения комплексов (табл. 1).

Влияние посторонних ионов. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на образование бинарного и разнолигандных комплексов германия. С этой целью использовали растворы металлов концентрацией $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М. Установлено, что в присутствии третьего компонента избирательность реакции увеличивается. Определению германия в виде разнолигандных комплексов не мешают многократные количества щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 2).

Методики фотометрического определения германия с изученными системами сравнены с наиболее широко применяемым фотометрическим определением его с фенилфлуороном [4, с. 1438; 9, с. 1794]. Методики фотометрического определения германия в виде бинарного и разнолигандного комплекса по чувствительности превосходят методику определения его с фенилфлуороном. Так, например, молярный коэффициент поглощения комплекса германия с R $\epsilon = 4,50 \cdot 10^4$; R-Pap $\epsilon = 5,12 \cdot 10^4$; R-Dib $\epsilon = 5,03 \cdot 10^4$; R-Ur $\epsilon = 5,10 \cdot 10^4$; R-phen $\epsilon = 4,31 \cdot 10^4$; R- α, α' -dipy $\epsilon = 5,53 \cdot 10^4$, тогда как молярный коэффициент поглощения фенилфлуоронового комплекса германия $\epsilon = 4,00 \cdot 10^4$. Методики определения германия с R и смешаннолигандных по избирательности также превосходят методику определения его с фенилфлуороном [4, с. 1438; 9, с. 1794]. Определению германия с фенилфлуороном мешают Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Sn(IV), Sb(III),

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики комплексов германия (IV) с R, в присутствии и отсутствии третьего компонента (n=3; P=0,95)

Реагент	pH	λ_{max} , нм	Соотношение комплексов	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	$\lg \beta$
R	4	458	1:2	4,50	0,12-2,92	7,21±0,06
R-Pap	2	453	1:2:2	5,12	0,08-2,19	10,81±0,09
R-Dib	2	466	1:2:2	5,03	0,08-2,19	10,72±0,10
R-Ur	2	469	1:2:2	5,10	0,08-2,19	11,98±0,08
R-phen	1	461	1:2:2	5,31	0,04-1,46	12,84±0,08
R- α, α' -dipy	1	477	1:2:2	5,53	0,04-1,46	12,47±0,09

Таблица 2

Допустимые кратные кол-ва посторонних веществ по отношению к германию при его определении в виде бинарного и смешаннолигандных комплексов

Ион или вещество	GeR	GeR-Pap	GeR-Dib	GeR-Ur	GeR-phen	GeR- α, α' -dipy
Щелочные металлы	250	1000	1000	1000	1200	1250
Ca	150	650	690	650	710	700
Mg	140	680	630	660	860	860
Ba	420	800	810	800	875	860
Cu	20	205	200	215	280	275
Co	11	240	245	260	640	680
Ni	16	255	250	268	405	390
Zn	50	180	210	205	630	620
Pb	25	45	40	58	60	60
Mn	25	40	45	42	67	74
Ti	30	48	54	43	55	58
Th	20	340	320	330	460	455
Zr	10	30	37	44	70	67
Hf	5	20	24	28	43	40
Sn	15	40	35	40	86	90
Nb	15	35	48	52	96	88
Ta	10	30	35	47	102	95
W	мешают	15	24	18	54	58
Mo	мешают	18	20	14	63	62
Cd	28	540	510	590	820	880
Al	40	305	270	285	530	560
Bi	8	40	35	32	80	94
Fe	2	20	25	30	54	58
Cr	38	120	105	114	210	225
Ga	8	110	80	95	180	205
In	мешают	80	80	78	90	105
	60	130	120	115	160	176
Трилон Б	10	240	230	265	390	375
Тиомочевина	10	60	40	65	80	80
Винная кислота	9	50	50	48	70	20
Аскорбиновая	48	120	135	130	170	185
Лимонная к-та	105	216	200	225	260	240
S ₂ O ₃	320	285	240	200	310	330
F ⁻	15	6	9	7	8	10

Nb(V), Ta(V), W(VI), Mo(VI). В методиках разработанных нами эти элементы определению германия не мешают. Разработанные методики были применены для определения германия(VI) в буровой воде.

Буровая вода взята из Шиховской лечебницы. Буровую воду (100 мл) выпаривали до 10мл. Разбавляли дистиллированной водой

до 25 мл. После этого в мерную колбу емкостью 25 мл вводили аликвотную часть буровой воды, прибавляли 2 мл этанольного раствора R, 1,2 мл 10⁻² М раствора фенантролина. Доводили объём до метки раствором pH 1, перемешивали и измеряли светопоглощение комплексов КФК-2 в кюветах с $\ell=1$ см при 490 нм относительного опыта. Содержание гер-

**Определение германия в буровой воде, взятой из Шиховской лечебницы,
Азербайджан**

Образец буровой воды	R+ phen, (x±δ%)·10 ⁻⁴	Фенилфлуорон, (x±δ%)·10 ⁻⁴
I	2,04±0,06	1,92±0,08
II	2,12±0,08	2,00±0,04
III	2,16±0,10	1,96±0,07

германия определяли также фенилфлуороном. Для определения фенилфлуороном германий предварительно отделяли от сопутствующих элементов экстракцией его хлоридного комплекса с CCl₄ в 9 М HCl. Результаты представлены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алиева Р.А., Алиева Т.С., Чырагов Ф.М. Бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин как реагент для фотометрического определения алюминия // Аналитическая химия. – 2006. – № 7. – С. 686-691.
2. Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Валиев В.Н., Чырагов Ф.М. Исследование взаимодействия в системе молибден(VI) – бис-[2, 3, 4-тригидроксифенилазо]-бензидин – катионные поверхностно-активные вещества // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73 (№ 8). – С. 8-11.
3. Алиева Р. А., Назарова Р.З., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое изучение влияния КПАВ на комплексообразование ванадия с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. – 2009. – № 4. – С. 18-23.
4. Ателин В.Г., Чернова Р.К. Спектрофотометрическое определение германия салицилфлуороном в присутствии цетилпиридиния // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – С. 1436-1440.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. – Л.: Химия, 1972. – 407 с.
6. Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. Новая методика фотометрического определения скандия (III) в прикаспийской светло-каштановой почве с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином в присутствии диантиприлметана и его гомологов // Из вузов: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51 (№ 10). – С. 48-51.
7. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азотсоединения на основе пирогаллола: дис. ... докт. хим. наук. – М.: 1984. – 295 с.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 261 с.
9. Сухан В.В., Назаренко А.Ю., Липовская Н.А. Реакция германия с дисульфифенилфлуороном в присутствии катионов металлов // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43 (№10). – С. 1792-1796.