

ХИМИЯ

УДК 543. 42. 062: 546.72.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe, Co И Ni С ДИМЕРКАПТОФЕНОЛАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Н. А. Вердизаде, К. А. Кулиев

Вердизаде Наиля Аллахвердиқызы, профессор кафедры аналитической и органической химии, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку), доктор химических наук. E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Кулиев Керим Авазоглы, доцент кафедры аналитической и органической химии, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку), кандидат химических наук. E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Физико-химическими методами исследовано комплексообразование Fe(II,III), Co(II) и Ni(II) с димеркаптофенолами (2,6-димеркаптофенол, 2,6-димеркапто-4-метилфенол, 2,6-димеркапто-4-этилфенол, 2,6-димеркапто-4-пропилфенол и 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол) и гидрофобными аминами. В качестве гидрофобного амина использованы гетероциклические диамины: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батифенантролин). Найдены оптимальные условия образования и экстракции смешаннолигандных соединений и установлены соотношения компонентов в комплексах. Разработаны фотометрические методики определения Fe(II,III), Co(II) и Ni(II) в различных объектах. Предлагаемые методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

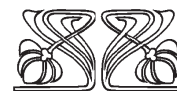
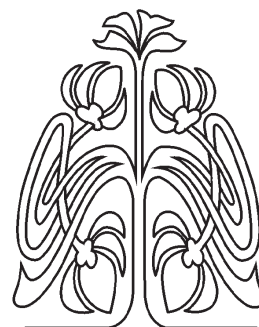
Ключевые слова: железо, кобальт, никель, димеркаптофенолы, гетероциклические диамины, экстракционно-фотометрический метод.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-247-262

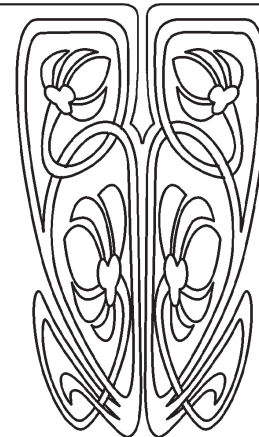
В живых организмах железо является важным микроэлементом, катализирующим процессы обмена кислородом. Недостаток железа проявляется как болезнь организма (хлороз у растений и анемия у животных). Избыток тоже вреден: соединения железа откладываются в тканях глаз и легких, вызывая их сидероз [1]. Кобальт и никель являются биологически активными металлами. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений данных металлов в организм оказывает токсичное действие на метаболизм. Избыток солей кобальта и никеля вызывает морфологические изменения в клетке и тем самым оказывает канцерогенное действие на нее [2].

Поскольку ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ обладают хромоформными свойствами, в большинстве методов используют реагенты, не содержащие хромоформных групп [3].

Железо образует очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами. Избирательными реагентами на Fe(III) являются соединения, содержащие фенольные ОН-группы. Чувствительность повышается при введении еще одной фенольной ОН-группы в орто- или периположение, но это приводит к значительному ухудшению селективности определения [4]. Реагенты, содержащие ОН-группы и донорные атомы азота, считаются наиболее подходящими для определения Fe(III) [4, 5].



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Методики фотометрического определения Fe(III) в виде разнолигандных комплексов (РЛК) с этими реагентами в присутствии третьих компонентов различного класса обладают высокой чувствительностью и избирательностью [6–8]. Для фотометрического определения железа важнейшими являются ферроиновые хелатообразующие реагенты. В основном используют 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и 2,2',2''-трипиридил [3]. Одним из классических фотометрических методов определения Fe(III) является роданидный метод [3].

Для фотометрического определения кобальта довольно селективными являются реагенты с о-нитрозофенольной группировкой или аналогичного строения с оксимной группировкой. Наибольшее распространение получили методы, в которых используются органические реагенты – производные нитрозоафтолов, пиридиновые азосоединения, из которых большое распространение получил 4-(2-пиридилазо)-резорцин [9].

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Наиболее часто применяют диоксимы, оксиазосоединения, а также тиокарбоновые кислоты [4].

В наиболее важных фотометрических методиках определения никеля используют реакции с диоксимами и дитизонами [9].

Методами спектрофотометрии исследованы РЛК Fe(III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты [10]. Разработаны методики фотометрического определения Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолом-5-азопиригалоном в присутствии 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в фруктах [11].

Исследованы смешанные фенантролин-тиосалицилатные комплексы железа, кобальта, никеля и меди в водных растворах. Определен состав комплексов и механизм комплексообразования [12, 13].

Изучено равновесие реакций комплексообразования ионов железа(III) с 5-нитро-салициловой кислотой и α -аланином, серином и валином [14].

Спектрофотометрическим методом найдены оптимальные условия комплексообразования ионов переходных металлов [Cu(II), Ni(II), Co(II, III) и Fe(II, III)] с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии катион-

ных (бромидов цетилпиридиния и цетилтри-метиламмония) и неионных (ОП-10, неонол) поверхностно-активных веществ (ПАВ) [15].

Спектрофотометрическим методом исследованы РЛК Co(II) с ароматическими диаминами: 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролином, 4,7-дифенилфенантролином и хромогенным органическим лигандом – 2,4-динитробензолазопирокатехином. Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения кобальта в разных объектах [16]. Исследован РЛК никеля с 2,2-дипиридил и динитробензолазосалициловой кислотой [17].

Для определения следовых количеств никеля предложен экстракционно-спектрофотометрический метод с использованием 2-[(2-меркаптофенилимино) метил] фенола. Методика была применена для определения никеля в сточных водах и сплавах [18]. Методика определения никеля с 2-гидрокси-5-иодотиофенолом и дифенилгуанидином приведена в [19].

Исследовано комплексообразование никеля с 2,6-дитиол-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами (фенантролин и батофенантролин) [20]. Методом абсорбционной спектроскопии изучено взаимодействие никеля (II) с 2,2'-дипиридил в водном растворе. Установлены комплексы различного состава и определены их константы устойчивости [21].

Спектрофотометрическим методом изучены равновесия в двойных и тройных системах, содержащих соли Co(II) и Ni(II), а также нитрилтриуксусную кислоту и дикарбоксилаты [22]. Синтезированы новые комплексы нитратов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном [23].

Изучены процессы комплексообразования в водно-этанольных растворах катионов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов с гетероциклическими производными азопиразолона-5 [24].

По данным pH-метрического исследования, было установлено образование разнолигандного комплекса никель – лимонная кислота – 2,2-дипиридил [25].

Нами исследованы РЛК Fe(II, III), Co(II) и Ni(II) с димеркаптофенолами (ДФ) {2,6-димеркаптофенол (ДМФ), 2,6-димеркапто-4-метилфенол (ДММФ), 2,6-димеркапто-4-этилфенол (ДМЭФ), 2,6-димеркапто-4-пропилфенол (ДМПФ) и 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол (ДМБФ)} и гетероциклическими диаминами (1,10-фенантролин (Фен), 2,2'-дипиридил (Дип) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батофенантролин (Бфен))).



Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Стандартный раствор железа (III), (1 мг/мл) готовили растворением точной навески $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 5 мл конц. H_2SO_4 .

Стандартный раствор Fe(II) (1 мг/мл) был приготовлен растворением навески соли Мора в воде при подкислении 10 мл конц. H_2SO_4 . Содержание железа в растворе определялось титриметрически [3].

Исходный раствор (1 мг/мл) Co(II) готовили растворением точной навески $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 , и разбавляли водой до 1 л [3].

Стандартный раствор (1 мг/мл) Ni(II) готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 [3].

Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных соответствующей кислотой непосредственно перед экспериментом.

В работе использовали 0,01 М растворы ДФ и Ам в хлороформе. ДФ очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор KOH. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2. Спектрофотометрические исследования окрашенных реагентов проводили на спектрофотометре СФ-26. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Bruker». Процесс термолитического разложения соединений изучали с использованием дериватографа системы «Shimadzu TGA-50Н» на воздухе в интервале 20–1000 °С, скорость нагревания – 10 град/мин.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора М(II), 1,5–2,0 мл 0,01М раствора ДФ и 2,0–2,5 мл 0,01М раствора Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 0,1М раствора KOH. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 10 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм (в случае Ni-ДФ-Ам при 490 нм).

Результаты и их обсуждение

Fe(II, III), Co(II) и Ni(II) с димеркаптофенолами образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П. При изучении электромиграции данных комплексов наблюдалось движение окрашенных в красный цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы Ме-ДФ являются анионами. Перенос ионов изучали в обычной U-образной трубке с двумя кранами, при напряжении 180 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении 3 часов. Как и следовало ожидать, комплексы с гетероциклическими аминами переходят в катодное пространство. При определении знака заряда однороднолигандных комплексов Ме-ДФ методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионных комплексов в органическую фазу в виде РЛК. Опыты показали, что РЛК Fe(II) и Fe(III) ведут себя при экстракции совершенно аналогично: спектры поглощения и интервал pH оптимальной экстракции практически одинаковы. Это дает основание заключить, что Fe(III) восстанавливается дитиолфенолами и в обоих случаях образуется одно и то же соединение Fe(II).

Комплексообразующие реагенты (ДМФ, ДММФ, ДМЭФ, ДМПФ и ДМБФ) представляют собой трехосновную слабую кислоту (H_3R) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике [26] и охарактеризованы физико-химическими методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [27, 28] (табл. 1).

Влияние pH водной фазы. Изучение зависимости комплексообразования от pH показывает, что взаимодействия Ме(II) с ДФ и аминами и извлечение (выход РЛК) их в органическую фазу максимален при pH 5,2–8,6. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, $\text{pH}_{\text{опт}}$ шире, чем в случае двухкомпонентного соединения.

В начале с увеличением кислотности исходного раствора экстракция Ме(II) возрастает, а при дальнейшем увеличении постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением



Таблица 1

Результаты исследований ИК- и ЯМР-спектроскопии

Реагент	ИК (KBr)	¹ H ЯМР (300,18 МГц, C ₆ D ₆)
ДТФ	3470 см ⁻¹ ν(OH), 3050 см ⁻¹ ν(CH), 2580 см ⁻¹ ν(SH), 1580 см ⁻¹ ν(C ₆ H ₅)	δ 5.48 (s, 1H-OH), δ 3.57 (s, 2H-2SH), δ 7.28 (s, 2H-Ar-H), δ 6.95 (s, 1H-Ar-H)
ДТМФ	3460 см ⁻¹ ν(OH), 3050 см ⁻¹ ν(CH), 2570 см ⁻¹ ν(SH), 2962 и 2872 см ⁻¹ ν(-CH ₃), 1555 см ⁻¹ δ(C ₆ H ₅), 1390 см ⁻¹ δ _{as} (-CH ₃)	δ 5.24 (s, 1H-OH), δ 3.32(s, 2H-2SH), δ 7.11 (s, 2H-Ar-H), δ 2.38 (s, 3H-CH ₃)
ДТЭФ	3460 см ⁻¹ ν(OH), 3050 см ⁻¹ ν(CH), 2575 см ⁻¹ ν(SH), 2965 и 2874 см ⁻¹ ν(-CH ₃), 1555 см ⁻¹ δ(C ₆ H ₅), 1460 см ⁻¹ δ _{as} (-CH ₂ -CH ₃)	δ 5.29 (s, 1H-OH), δ 3.38(s, 2H-2SH), δ 7.15 (s, 2H-Ar-H), δ 2.59 (s, 2H-CH ₂ -), δ 1.22 (s, 3H-H ₃)
ДТПФ	3465 см ⁻¹ ν(OH), 3050 см ⁻¹ ν(CH), 2572 см ⁻¹ ν(SH), 2950 и 2874 см ⁻¹ ν(-CH ₃), 1565 см ⁻¹ δ(C ₆ H ₅), 1460 см ⁻¹ δ _{as} (-CH ₂ -CH ₃)	δ 5.39 (s, 1H-OH), δ 3.42(s, 2H-2SH), δ 7.21 (s, 2H-Ar-H), δ 2.59 (s, 2H-CH ₂ -), δ 1.22 (s, 3H-CH ₃)
ДТБФ	3458 см ⁻¹ ν(OH), 2568 см ⁻¹ ν(SH), 3040 см ⁻¹ ν(CH), 1535 см ⁻¹ ν(C ₆ H ₅), 1395 δ(-C(CH ₃) ₃)	δ 5.15 (s, 1H-OH), δ 3.28 (s, 2H-2SH), δ 7.05 (s, 2H-Ar-H), δ 1.42 (s, 9H-C(CH ₃) ₃)

концентрации ионизованной формы ДФ и, вероятнее всего, в растворе они находятся в недиссоциированном виде. При pH ≥ 9 комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов [Me(ДФ)₂]⁴⁻ и [Me(ДФ)₃]⁷⁻, так как диссоциация ДФ по второй сульфгидрильной группе (pK₂ = 8.36–8.72) продолжает возрастать.

Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

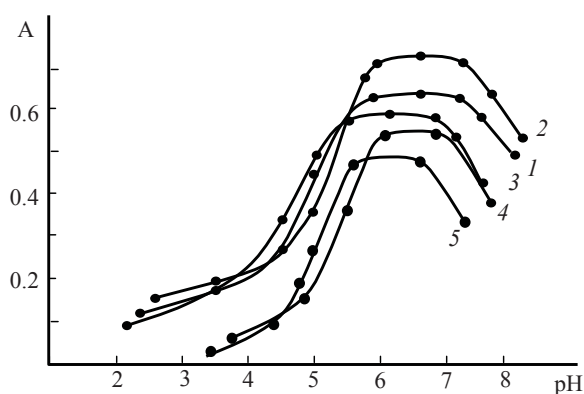


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК от pH водной фазы: 1 – Fe(II)-ДММФ-Фен, 2 – Fe(II)-ДММФ-БФен, 3 – Fe(II)-ДММФ –Дип, 4 – Co-ДТПФ-Фен, 5 – Ni – ДТЭФ БФен; C_{Fe} = 3.57×10⁻⁵ М; C_{Co(II)} = 3.38×10⁻⁵М; C_{Ni(II)} = 3.44×10⁻⁵ М; C_{ДФ} = (0,6-0,8)×10⁻³ М; C_{Ам} = (0,8-1,2)×10⁻³ М, КФК-2, λ=490 нм, l = 0,5 см

Выбор экстрагента. Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан,

четырёххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир и смеси органических растворителей. Наиболее эффективными для извлечения Me(II) в виде РЛК и быстроты достижения равновесия является хлороформ, дихлорэтан и четырёххлористый углерод. За одну экстракцию Me(II) извлекается хлороформом на 98,4–99,6% в виде РЛК. В пределах соединений одного класса экстракционная способность снижается с ростом числа атомов углерода в молекуле растворителя. В зависимости от природы органических растворителей устойчивость и максимум светопоглощения РЛК меняется. Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов хлороформом. При этом основность аминов не оказывает заметного влияния на условия и экстракцию комплексов.

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК Me(II) образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является (0,6 – 0,8)×10⁻³ моль/л концентрация ДФ и (0,8 – 1,2)×10⁻³ моль/л – Ам. Концентрация ДФ, необходимая для образования и экстракции РЛК, в зависимости от основности аминов не меняется. Изменение концентрации реагентов не изменяет их состава (при pH 5–9). В случае гетероциклических диаминов изменение концентрации Ам приводит к изменению состава РЛК.

РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5–10 минут. При слабом нагревании (до



30 °С) окраска развивается мгновенно. Нами исследовалась зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном рН.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК Me(II) наблюдается при 450–586 нм (рис. 2), где отсутствуют спектры поглощения реагентов, так как они в видимой части спектра не поглощают. ДФ максимально поглощает при 270–280 нм. Таким образом, батохромный сдвиг составляет 176–306 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты – бесцветны, а комплексы – интенсивно окрашены.

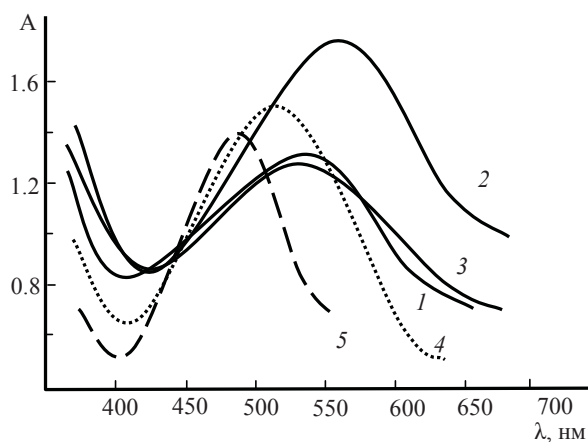


Рис. 2. Спектры светопоглощения РЛК с ДФ и Ам: 1 – Fe(II)-ДМЭФ-Фен, 2 – Fe(II)-ДМЭФ-БФен, 3 – Fe(II)-ДМЭФ-Дип, 4 – Co-ДТМФ-Фен, 5 – Ni – ДТЭФ-Фен; $C_{Fe} = 3.57 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Co(II)} = 3.38 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Ni(II)} = 3.44 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ДФ} = (0,6-0,8) \cdot 10^{-3}$ М; $C_{Am} = (0,8-1,2) \cdot 10^{-3}$ М, КФК-2, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см

Влияние соотношений объемов фаз. Степень извлечения М(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической

фаз в широком интервале (от 5 : 5 до 100 : 5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Me(II). Таким образом, увеличение объема водной фазы в 20 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения.

Состав комплексов М(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методом сдвига равновесия и подтвердили методами относительного выхода, прямой линии Асмуса и пересечения кривых [29]. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что в составе РЛК соотношение Me: ДФ : Ам=1:1:2.

Константа протонизации исследованных ароматических диаминов (pK_a) в порядке 4.4–4.88 показывает, что в условиях образования и экстракции комплексов ароматические диамины не протонизированы. В условиях образования и экстракции комплексов (рН 5–10) ДФ в растворе может существовать как в виде однозарядного, так и в виде двухзарядного аниона ($pK_1 = 6.30-6.98$; $pK_2 = 8.36-8.72$).

ИК-спектроскопическое исследование комплексов. Для выделения комплекса Me-ДФ-Ам в твердом виде к предварительно подготовленному этанольному раствору ДФ добавляли при перемешивании красный этанольный раствор $[Me(Am)_3]Cl_2$. Комплекс немедленно осаждался в виде темно-красного порошка, который отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и диэтиловым эфиром и высушивали над силикагелем. Сняты ИК-спектры комплексов Fe(II)-ДТМФ-Фен; Co(II)-ДТМФ-Дип и Ni(II)-ДТМФ-Дип. Они сопоставлены с ИК-спектрами ДТМФ, Фен и Дип. В ИК-спектрах комплексов исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДТМФ, и

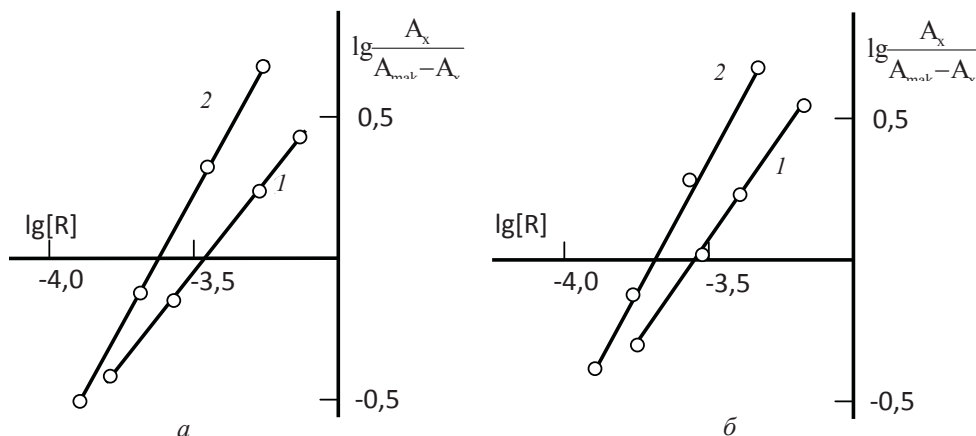


Рис. 3. Определение состава РЛК методом сдвига равновесия для Co-ДТМФ-Фен (а) и Ni-ДТМФ-Дип (б): 1 – Me : ДТМФ; 2 – Me : Ам; $C_{Co(II)} = 2.035 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Ni(II)} = 3.44 \cdot 10^{-5}$ М; СФ-26, $l = 1$ см



появление в спектрах комплексов двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из сульфгидрильных групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при 3460 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи. Обнаружение полос поглощения при $1375\text{--}1385\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие координированного амина [28, 29]. Предполагается, что в экстрагируемом соединении ионы Me(II) связаны основной валентной связью с атомом кислорода, а координационно связаны с атомом серы. В области валентных колебаний C-N и C-S связей колец наблюдается смещение полос 1585 см^{-1} в молекуле Фен до 1565 см^{-1} и $1400\text{--}1385\text{ см}^{-1}$ в комплексах, что указывает на связь металла с азотом.

Термогравиметрическое исследование комплексов Me(II) -ДММФ-Фен. Термогравиметрическое исследование комплексов показало, что комплексы термически стабильны до 382°C . Термическое разложение комплекса протекает в две отдельные стадии: при $405\text{--}560^\circ\text{C}$ разлагается Фен (61.1–61.4% потери массы), а при $570\text{--}680^\circ\text{C}$ –ДФ (28.8–29.0% потери массы). Конечным продуктом термолиза комплекса является Me_2O_3 .

Способность гетероциклических диаминов образовывать комплексные соединения с различными металлами широко используется во многих областях химии и технологии. Применение этих комплексов в анализе обусловлено их специфическими химико-аналитическими свойствами. Сильные лигандные поля и образование обратных π -связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов железа, меди, никеля, кобальта и других металлов, а наличие системы сопряженных связей в молекулах 1,10-фенантролина и 2,2-дипиридила обуславливает глубокую окраску комплексных соединений, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе [30].

Химизм образования РЛК Me(II) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Для выяснения химизма процесса комплексообразования необходимы сведения о числе протонов, вытесняемых из ФАГ реагента, а также установление формы катиона Me(II) , вступающего во взаимодействие с реагентом. При определении реакционной формы Me(II) и числа вытесняемых протонов использовали метод Назаренко [31, 32].

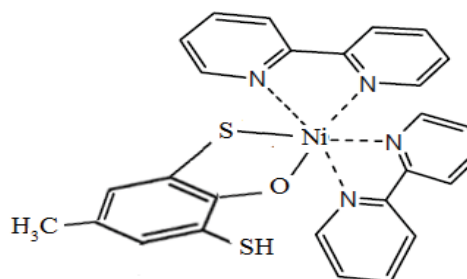
Построенная зависимость $-\lg B$ от pH с целочисленным значением тангенса угла наклона наблюдается для ионов Me^{2+} . Таким образом,

при образовании РЛК координирующим является ион Me^{2+} . Поскольку тангенс угла в данном случае равен 1, комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДФ.

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=1,02\text{--}1,18$) [33].

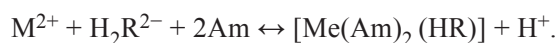
При формировании комплексов образуются пятичленные хелатные циклы. При использовании аммиачного раствора Me(II) и ДФ количественно переходят в водную фазу, при этом Ам остаются на дне посуды в виде осадка.

На основании установления соотношения реагирующих компонентов, состояния образующихся комплексов в органической фазе и ИК-спектроскопических исследований, а также литературных данных можно предположить следующую вероятную формулу образующихся экстрагируемых смешаннолигандных РЛК на примере Me(ДФ)(Ам)_2 . Принимая во внимание, что координационное число M(II) равно 6, а дентатность лигандов равна 2, предполагаемые структуры октаэдрических комплексов можно представить следующей схемой:



Предложенный состав подтвержден элементным анализом. Содержание Fe, Co и Ni в комплексах определяли после их разложения царской водкой фотометрически, используя фенантролин, 1-нитрозофтаол-2 и диметилглиоксим соответственно.

Реакции образования смешаннолигандных комплексов можно представить следующим образом:



Химико-аналитические характеристики РЛК Me(II) с ДФ и гидрофобными аминами. Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения комплексов Me(II) -ДФ-Ам при $\lambda_{\text{макс}}$ вычислены методом насыщения (по спектрам поглощения). Истинные значения молярных коэффициентов поглощения вычислены методом Комаря. Молярные коэффициенты поглощения комплексов составляют $\epsilon = (2,6\text{--}2,8) \times 10^4$. Для сравнения: молярный коэффициент поглощения

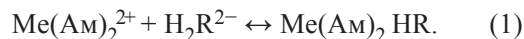


комплекса никеля с традиционно применяемым реагентом на никель – диметилглиоксимом составляет всего 3.5×10^3 .

Условные константы устойчивости комплексов рассчитывали, используя метод пересечения кривых [29]. Результаты вычислений представлен в табл. 2. Комплексы металлов с Фен и БФен более прочные и интенсивно окрашенные, чем комплексы с дипиридиллом. По-видимому, расширение сопряжения за счет включения еще одного ароматического кольца в случае Фен и БФен создает энергетически более выгодные орбитали для образования обратной π -связи. Наиболее прочные связи в тех случаях, когда один из лигандов имеет свободные или с малой заселенностью низко расположенные орбитали, а второй лиганд является донором электронов.

При расчете константы равновесия экстракцию РЛК представляли как реакцию взаимодей-

ствия между катионным комплексом $Me(II)$ с гидрофобными аминами и ДФ



Константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{\{Me(HR)(AM)_2\}}{[Me^{2+}][AM]^2[HR^{2-}]} \quad (2)$$

Как известно,

$$\frac{\{Me(HR)(AM)_2\}_0}{\{[Me(AM)_2^{2+}]_B\}} = D, \quad (3)$$

$$K_p = \frac{D}{[HR^{2-}]} \quad (4)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - \lg [HR^-]. \quad (5)$$

Величины K_p , вычисленные по формуле (5), приведены в табл. 2.

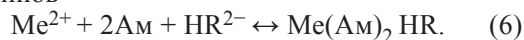
Таблица 2

Основные химико-аналитические характеристики РЛК $M(II)$ с ДФ и Ам

Соединение	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк}$
	Образования	Оптимальная						
Fe-ДМФ-Фен	3,8–8,0	5,5–6,8	558	288	3.25	14.68	–	–
Fe-ДМФ-БФен	3,6–7,9	5,3–6,6	565	295	4.05	15.05	–	–
Fe-ДМФ-Дип	3,5–7,6	5,3–6,5	552	282	3.08	14.62	–	–
Fe-ДММФ-Фен	3,8–8,2	5,9–7,2	565	291	3.42	18.46	5.71	21.2
Fe-ДММФ-БФен	3,6–8,1	5,8–7,0	574	300	4.22	18.45	5.86	21.3
Fe-ДММФ-Дип	3,1–7,8	5,7–6,8	562	288	3.15	18.12	–	–
Fe-ДМЭФ-Фен	3,8–7,8	5,8–7,1	572	296	3.60	18.10	5.82	21.1
Fe-ДМЭФ-БФен	3,5–7,6	5,7–6,8	582	306	4.33	17.23	5.94	21.2
Fe-ДМЭФ-Дип	3,4–7,4	5,6–6,6	568	292	3.26	16.79	–	20.4
Fe-ДМБФ-Фен	4,1–8,9	6,0–7,5	580	300	3.91	18.95	5.89	–
Fe-ДМБФ-БФен	4,0–8,8	5,9–7,4	586	306	4.40	19.28	5.96	21.2
Fe-ДМБФ-Дип	3,9–8,7	5,8–7,2	578	298	3.55	17.92	–	–
Co-ДМПФ-Фен	3.0–8.3	5.5–7.1	515	237	3.05	16.36	–	–
Co-ДМБФ-Дип	3.0–8.0	5.2–7.6	520	240	3.17	16.7	6.03	19.9
Co-ДМБФ-Фен	3.2–8.5	5.6–7.8	525	245	3.25	18.4	6.11	20.5
Co-ДМБФ-БФен	3.0–8.6	5.6–7.9	520	240	3.75	19.6	6.15	20.4
Ni-ДММФ-Дип	2.5–8.5	5.4–7.8	450	176	1.75	17.20	–	–
Ni-ДММФ-Фен	2.8–8.8	5.8–8.5	465	191	1.94	17.65	6.15	19.5
Ni-ДММФ-БФен	3.0–9.0	5.9–8.6	475	201	2.53	17.89	–	–
Ni-ДМЭФ-Фен	4.0–8.0	5.5–6.3	465	189	2.15	18.54	–	–
Ni-ДМЭФ-БФен	4.0–8.2	5.6–6.5	475	199	2.83	19.08	6.24	21.05



Константа экстракции. При расчетах принимали, что в реакцию вступают непротонированные молекулы гетероциклических диаминов



Величину $K_{\text{эк}}$ можно рассчитать из уравнения (6):

$$K_{\text{эк}} = \frac{\{[\text{Me}(\text{Am})\text{HR}]\}_o}{\{[\text{Me}^{2+}]\}_o \{[\text{Am}]^2\}_o \{[\text{HR}^{2-}]\}_o}. \quad (7)$$

Концентрацию гетероциклических диаминов находили из уравнения

$$[\text{Am}]_o = \frac{C_{\text{Am}} - C_{\text{к}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{и}}}}, \quad (8)$$

где C_{Am} – общая концентрация амина, моль/л; $K_{\text{и}}$ – константа его кислотной ионизации. Концентрацию HR^{2-} находили из уравнения

$$[\text{HR}^{2-}]_o = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{к}} - C_o}{1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}}, \quad (9)$$

где C_o – концентрация HR^{2-} в органической фазе при данном значении pH.

Константы экстракции, вычисленные по формуле (1), приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения $\text{Me}(\text{II})$.

Спектрофотометрическое определение $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$. Применение РЛК во многих случаях приводит к повышению селективности, контрастности реакций, улучшению экстракционных и других свойств. Введение второго реагента часто приводит к улучшению экстракционных свойств комплексов и снижению предела обнаружения. Так, дитизонат никеля очень плохо экстрагируется неводными растворителями. Для полной его экстракции тетрахлоридом углерода требуется примерно 24 ч. Если же ввести третий компонент – Фен или Дип, то комплекс экстрагируется очень быстро, а предел обнаружения никеля снижается в пять раз [34].

Способность гетероциклических диаминов образовывать комплексные соединения с различными металлами широко используется во многих областях химии и технологии. Сильные лигандные поля и образование обратных π -связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов железа, меди, никеля, кобальта и других металлов, а наличие системы сопряженных связей в молекулах 1,10-фенантролина, 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,2-дипиридила обуславливает глубокую окраску комплексных соединений, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе [30].

Экстракты РЛК $\text{Me}(\text{II})$ подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.03–4.4 мкг/мл.

Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [35]. Уравнение градуировочных графиков приведены в табл. 3. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) $\text{Me}(\text{II})$ в виде РЛК. Видно, что с возрастанием угла наклона (a) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов, соответственно увеличивается отрезок оси ординат (b), т.е. снижается предел обнаружения $\text{Me}(\text{II})$ по реакции комплексообразования с ДФ и Ам.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения $\text{Me}(\text{II})$ изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения $\text{Me}(\text{II})$ в виде изученных комплексов представлена в табл. 4–6. Определению $\text{Me}(\text{II})$ с ДФ и Ам не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением pH среды с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние $\text{Nb}(\text{V})$, $\text{Ta}(\text{V})$, $\text{Ti}(\text{IV})$ устранено с повышением pH и с помощью фторид-иона. Мешающее влияние $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ при определении железа устраняли осаждением $\text{Fe}(\text{III})$ аммиаком.

Мешающее влияние $\text{Ti}(\text{IV})$ – аскорбиновой кислотой, $\text{Cu}(\text{II})$ – тиомочевинной, а $\text{Mo}(\text{VI})$ и $\text{Nb}(\text{V})$ – оксалат-ионом. При использовании 0,01M раствора ЭДТА определению не мешают $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{V}(\text{IV})$, $\text{Nb}(\text{V})$, $\text{Ta}(\text{V})$, $\text{Mo}(\text{VI})$. В аммиачно-ацетатном буфере Mn^{2+} более прочно связывается с ЭДТА, чем с фенантролином, что и используется для его маскировки при определении Ni , Co .

Мешают также анионы-окислители (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. д.) и лиганды, образующие с железом прочные комплексы (F^- , Sal^- , SalSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, комплексон III). Установлено, что цинк в десятикратном количестве мешает при определении железа с ДФ и 1,10-фенантролином. Мешающее влияние Zn слабо маскируется небольшим количеством ЭДТА.

Сравнение аналитических возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ДМБФ – ДМПФ – ДМЭФ – ДММФ – ДМФ.



Таблица 3

Аналитические характеристики смешаннолигандных комплексов Me(II) с димеркаптофенолами и Ам

Комплексы	ПрО нг/см ³	ПрКО нг/см ³	Чувствительность, нг/см ²	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков
[Fe(ДМФ)(Фен) ₂]	11	36	1.72	0.03–3.6	0.049+0.265x
[Fe(ДМФ)(БФен) ₂]	10	33	1.38	0.02–3.8	0.055+0.334x
[Fe(ДМФ)(Дип) ₂]	11	36	1.81	0.04–3.6	0.042+0.249x
[Fe(ДММФ)(Фен) ₂]	10	33	1.64	0.03–4.0	0.037+0.286x
[Fe(ДММФ)(БФен) ₂]	9	30	1.32	0.03–4.2	0.045+0.354x
[Fe(ДММФ)(Дип) ₂]	10	33	1.77	0.05–3.6	0,025+0,315x
[Fe(ДМЭФ)(Фен) ₂]	10	33	1.55	0.04–3.8	0.045+0.230x
[Fe(ДМЭФ)(БФен) ₂]	9	30	1.29	0.03–4.2	0.071+0.351x
[Fe(ДМЭФ)(Дип) ₂]	10	33	1.72	0.04–4.0	0.063+0.260x
[Fe(ДМБФ)(Фен) ₂]	9	30	1.43	0.03–4.2	0.045+0.326x
[Fe(ДМБФ)(БФен) ₂]	8	28	1.27	0.02–4.4	0.059+0.363x
[Fe(ДМБФ)(Дип) ₂]	9	31	1.58	0.05–4.0	0.065+0.285x
[Co(ДМПФ) ₂ (Фен) ₂]	12	39	1.93	0.05–2.8	0.028+0.141x
[Co(ДМБФ)(Дип) ₂]	12	39	1.86	0.05–2.8	0.051+0.135x
[Co(ДМБФ)(Фен) ₂]	10	33	1.81	0.05–3.0	0.046+0.165x
[Co(ДМБФ)(БФен) ₂]	9	31	1.57	0.04–3.2	0.050+0.166x
[Ni(ДММФ)(Дип) ₂]	13	42	3.31	0.2–2.4	0.047+0.127x
[Ni(ДММФ)(Фен) ₂]	13	45	2.98	0.1–2.8	0.038+0.148x
[Ni(ДММФ)(БФен) ₂]	10	33	2.92	0.1–2.8	0.078+0.179x
[Ni(ДМЭФ)(Фен) ₂]	11	36	2.69	0.1–2.8	0.026+0.159x
[Ni(ДМЭФ)(БФен) ₂]	10	33	2.05	0.1–3.0	0.037+0.226x

Таблица 4

Влияние посторонних ионов на определение железа с ДМБФ и Фен (n=6, P=0,95 (взято 50 мкг Fe(II)))

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг (S _r)
Co(II)	50	–	50,0(0,04)
Ni(II)	50	–	49,8(0,02)
Cd(II)	200	–	49,5(0,04)
Bi(III)	200	–	50,2(0,02)
Cu(II)	20	Тиомочевина	49,2(0,04)
Zr(IV)	50	–	49,8(0,03)
W(VI)	25	Щавелевая кислота	49,6(0,05)
Hg(II)	40	Na ₂ S ₂ O ₃	50,3(0,05)
Ti(IV)	30	–	49,8(0,03)
V(IV)	20	–	50,6(0,03)
Mo(VI)	15	Фторид натрия	49,4(0,04)
Cr(III)	120	–	49,5(0,06)
Nb(V)	50	Фторид натрия	50,2(0,04)
Ta(V)	50	Фторид натрия	49,6(0,06)
UO ₂ ²⁺	50	Ацетилацетон	49,2(0,03)
Салициловая кислота	50	–	50,5(0,03)
Сульфосалициловая кислота	45	–	49,2(0,04)
Тиомочевина	25	–	50,8(0,06)



Таблица 5

Влияние посторонних ионов на определение кобальта с ДМБФ и Дип (взято 30 мкг Co(II), $n = 3$, $P = 0,95$)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг (S_p)
Ni(II)	50	–	29,8(0,02)
Fe(II)	200	–	29,8(0,05)
Cd(II)	200	–	30,3(0,02)
Al(III)	180	–	29,6(0,04)
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30,2(0,05)
Zr(IV)	50	–	29,8(0,03)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30,1(0,02)
Hg(II)	40	–	30,2(0,05)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,8(0,02)
V(IV)	20	–	29,6(0,02)
Mo(VI)	10	ЭДТА	30,4(0,03)
Cr(III)	120	–	29,8(0,02)
Nb(V)	50	$C_2O_4^{2-}$	29,8(0,05)
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	29,7(0,05)
UO_2^{2+}	50	–	30,2(0,02)
Салициловая кислота	75	–	30,4(0,03)
Сульфосалициловая кислота	60	–	29,8(0,02)
Тиомочевина	40	–	29,8(0,05)

Таблица 6

Влияние посторонних ионов на определение никеля(II) с ДМЭФ и БФен (взято 30 мкг Ni(II), $n = 3$, $P = 0,95$)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг (S_p)
Co(II)	50	–	30,2(0,02)
Fe(II)	200	–	29,8(0,03)
Cd(II)	200	–	30,3(0,04)
Al(III)	180	–	29,6(0,03)
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30,2(0,05)
Zr(IV)	50	–	29,8(0,03)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30,1(0,05)
Hg(II)	40	–	30,2(0,05)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,8(0,04)
V(IV)	20	–	29,6(0,03)
Mo(VI)	10	ЭДТА	30,4(0,04)
Cr(III)	120	–	29,8(0,04)
Nb(V)	50	$C_2O_4^{2-}$	29,8(0,04)
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	29,7(0,05)
UO_2^{2+}	50	–	30,2(0,04)
Салициловая кислота	70	–	29,8(0,04)
Сульфосалициловая кислота	60	–	30,1(0,05)
Тиомочевина	45	–	29,6(0,03)



Сопоставление методов определения Me(II) с известными реагентами и ДФ в присутствии аминов. В табл. 7–9 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения Me(II) с некоторыми уже известными методиками.

Результаты исследований образования и экстракции РЛК Me(II) с ДФ и гетероциклическими диаминами, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения Me(II) в различных природных и промышленных материалах.

Таблица 7

Сравнительные характеристики методик определения железа

Реагент	pH (растворитель)	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Галловая кислота+анилин [36]	4–5 (n-амиловый спирт)	560	0,44
Сульфосалициловая кислота [3]	1,2	528	0,38
Фенантролин [25]	2–9 (изоамиловый спирт)	512	1,1
Батофенантролин [2]	4–7(хлороформ-этанол)	533	2,24
ДММФ+Дип	5,7–6,8 (хлороформ)	562	3.15
ДМБФ+Фен	6,0–7,5 (хлороформ)	580	3.91
ДМБФ+БФен	5,9–7,4 (хлороформ)	586	4.40

Таблица 8

Сравнительные характеристики методик определения кобальта в хлороформе

Реагент	pH	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Бер
1-нитрозоафтол-2	pH \geq 3	415	2,9	–
Нитрозо R-соль	Слабокислая	500	1,5	–
1-окси-2-нафтойная кислота+анилин [37]	6–8	575	1.08	0.0125–5.5
Бромпирагаллол красный [38]	2.0	575	1.08	0.25–110
ДМПФ-Фен	5.5–7.1	515	3.05	0.05–2.8
ДМБФ-Дип	5.2–7.6	520	3.17	0.05–2.8
ДМБФ-Фен	5.6–7.8	525	3.25	0.05–3.0
ДМБФ-БФен	5.6–7.9	520	3.75	0.04–3.2

Таблица 9

Сравнительные характеристики методик определения никеля(II)

Реагент	pH	λ_{\max}	ϵ	Бер
Диметилглиоксим [39]	12	470	–	0.26–2.1
N-этил-3-карбазолекарбоксальдегид-3-тиосемикарбазон [40]	6.0	400	1.114	–
7-Метил-2-хлорхинолин-3-карбальдегид-тиосемикарбазон [41]	6.0	410	1.67×10^2	–
Тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон [42]	8.7–9.5	522	7.17×10^4	0–0.7
Пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазон [43]	4-6	430	1.92	0.5–5
4-4-Гидроксibenзальдегид-4-бромфенилгидразин [44]	4	497	12.85	0.01-0.1
ДМЭФ-Фен	5.5–6.3	465	2.15	0.1–2.8
ДМЭФ-БФен	5.6–6.5	475	2.83	0.1–3.0

Определение железа в почвах. Навеску, тонко растертую в агатовой ступке (0,5–1.0 г), прокаливали в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения навеску обрабатывали и растворяли в графитовой чашке при температуре 50–60 °С смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO₃

и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка фтороводорода 3 раза добавляли в раствор по 8 мл конц. HNO₃ и выпаривали каждый раз до 5–6 мл. После этого раствор переводили в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали алик-



вотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1 М КОН до получения pH 6 и 2.0 мл 0,01 М ДММФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2.5 мл 0,01 М Ам. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при

540 нм в кювете с толщиной 0.5 см. Содержание железа находили по градуировочному графику.

Полученные результаты представлены в табл. 10 и сопоставлены с данными анализа с широкоприменяемыми фотометрическими методами (роданидом и сульфосалициловой кислотой) и атомно-абсорбционным методом (ААС). Результаты предлагаемой методики и ААС хорошо согласуются между собой.

Таблица 10

Результаты определения железа в почве ($n = 6, P = 0,95$)

Метод	$\bar{X} \%$	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
ААС	$2,72 \cdot 10^{-2}$	0,00204	0,075	$(2,72 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$
Роданидный	$2,71 \cdot 10^{-2}$	0,00191	0,070	$(2,71 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$
ДММФ+Фен	$2,67 \cdot 10^{-2}$	0,00121	0,045	$(2,67 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$
ДММФ+БФен	$2,70 \cdot 10^{-2}$	0,00112	0,041	$(2,70 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$

Определение железа(III) в фруктах. Навеску образца фруктов массой 200 г после высушивания помещают в графитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 550–750 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO₃ в чашке из стеклоуглерода и обрабатывают три

раза 4–5 мл HCl при 60–70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки. В аликвотной части определяли содержание железа с ДФ и Ам. Результаты определения представлены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты определения железа(II) в фруктах ($n = 6, P = 0,95$)

Объект анализа	Методика	Найдено в образце, мг/кг	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Вишня	Сульфосалициловая кислота	5.2	0.14	0.024	5.2 ± 0.07
	8-меркаптохинолин	5.3	0.13	0.023	5.3 ± 0.05
	ДММФ+Фен	5,1	0.09	0.014	5.1 ± 0.09
	ДМЭФ+БФен	5.2	0.10	0.016	5.2 ± 0.08
Белая черешня	Сульфосалициловая кислота	14.0	0.06	0.031	1.9 ± 0.063
	8-меркаптохинолин	14.2	0.05	0.025	2.1 ± 0.052
	ДМЭФ+БФен	13.8	0.03	0.015	2.2 ± 0.031
	ДММФ+Дип	13.9	0.03	0.014	2.1 ± 0.031
Красная черешня	Сульфосалициловая кислота	20.4	0.714	0.035	20.4 ± 0.75
	Сульфосалициловая кислота	19.5	0.565	0.029	19.5 ± 0.59
	ДМЭФ+БФен	20.2	0.727	0.036	20.2 ± 0.76
	ДММФ+Дип	19.8	0.693	0.035	19.8 ± 0.73
Клубника	Сульфосалициловая кислота	11.6	0.475	0.041	11.6 ± 0.50
	8-меркаптохинолин	11.4	0.408	0.035	11.4 ± 0.42
	ДМЭФ+БФен	11.3	0.282	0.025	11.3 ± 0.29
	ДММФ+Дип	11.5	0.333	0.029	11.5 ± 0.35
Шиповник	Сульфосалициловая кислота	13.0	0.403	0.031	13.0 ± 0.42
	ДМЭФ+БФен	14.1	0.357	0.025	14.1 ± 0.37
Земляника	Сульфосалициловая кислота	12.0	0.348	0.029	12.0 ± 0.37
	ДМЭФ+БФен	11.3	0.495	0.045	11.3 ± 0.52



Определение кобальта(II) и никеля(II) в сточных водах. Для анализа взяли 1 л сточной воды, выпарили до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворили в 5 мл HNO_3 ,

перевели в колбу емк. 50 мл и разбавили водой до метки. В аликвотной части определяли содержание Co(II) и Ni(II) с ДМБФ и Фен. Результаты определения представлены в табл. 12.

Таблица 12

Результаты определения кобальта(II) и никеля(II) в сточных водах и донных отложениях ($n = 6, P = 0.95$)

Объект анализа		Введено мг/л	Найдено, мг/кг		S_r
			С добавкой	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	
Определение кобальта					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.45	0.45±0.05	0.07
	Проба 2	5.0	6.14	1.14±0.11	0.08
Донные отложения	Проба 1	5	6.26	1.26±0.05	0.06
	Проба 2	5	6.92	1.92±0.04	0.07
Определение никеля					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.55	0.55±0.05	0.10
	Проба 2	5.0	6.64	1.64±0.12	0.07
Донные отложения	Проба 1	2.0	3.46	1.46±0.07	0.08
	Проба 2	5.0	6.25	2.25±0.04	0.09

Определение кобальта(II) и никеля(II) в растениях. Надежный контроль содержания Co(II) и Ni(II) в биологических материалах важен

в связи с его высокой биологической активностью. Навеску растений разложили по методике [45]. Результаты определения представлены в табл. 13.

Таблица 13

Результаты определения кобальта(II) и никеля(II) в растениях ($n = 6, P = 0.95$)

Методика		Найдено в образце, мг/кг	S	S_r	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Результаты определения кобальта(II)					
Фасоль	1-нитрозонафтол-2	0.20	0.0048	0.024	0.20±0.005
	8-меркаптохинолин	0.19	0.0044	0.023	0.19 ±0.005
	ДММФ+Фен	0,18	0.0034	0.019	0.18±0.004
	ДМБФ+Фен	0.20	0.0032	0.016	0.32±0.003
Горох	1-нитрозонафтол-2	0.11	0.0038	0.035	0.11±0.0040
	8-меркаптохинолин	0.12	0.0046	0.038	0.12±0.0048
	ДМБФ+БФен	0.12	0.0031	0.026	0.12±0.0033
	ДМБФ+Дип	0.11	0.0053	0.048	0.11±0.0055
Результаты определения никеля(II)					
Фасоль	Диметилглиоксим	1.68	0.059	0.035	1.68 ±0.062
	8-меркаптохинолин	1.65	0.041	0.025	1.65 ±0.043
	ДММФ+Дип	1,71	0.048	0.028	1.71±0.050
	ДММФ+Фен	1.66	0.043	0.026	1.66±0.045
Горох	Диметилглиоксим	2.46	0.110	0.045	2.46±0.116
	8-меркаптохинолин	2.35	0.090	0.039	2.35±0.096
	ДТМФ+Фен ₃	2.28	0.088	0.039	2.28±0.093
	ДТМФ+БФен	2.39	0.081	0.034	2.39±0.085
Овес	Диметилглиоксим	0.43	0.0198	0.046	0.43±0.021
	8-меркаптохинолин	0.46	0.0133	0.029	0.46±0.014
	ДММФ+Дип	0.42	0.0172	0.041	0.42±0.018
	ДМЭФ+Фен	0.47	0.0136	0.029	0.47±0.014



Выводы

Физико-химическими методами исследовано комплексобразование Fe(II, III), Co(II) и Ni(II) с димеркаптофенолами (2, 6- димеркаптофенол, 2,6- димеркапто-4-метилфенол, 2,6- димеркапто-4-этилфенол, 2,6- димеркапто-4-пропилфенол и 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол) и гидрофобными аминами. В качестве гидрофобного амина использованы гетероциклические диаминны: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батифенантролин).

Взаимодействие Me(II) с ДФ и аминами и извлечение (выход РЛК) их в органическую фазу максимален при pH 5.2–8.6. За одну экстракцию Me(II) извлекается хлороформом на 98,4–99,6% в виде РЛК. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(0.6–0.8) \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и $(0.8–1.2) \cdot 10^{-3}$ моль/л – Ам.

Максимальный аналитический сигнал при комплексобразовании РЛК М(II) наблюдается при 450–586 нм, в составе РЛК соотношение Me : ДФ : Ам = 1:1:2.

Результаты исследований образования и экстракции РЛК Me(II) с ДФ и гетероциклическими диаминами, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения Me(II) в различных природных и промышленных материалах.

Список литературы

1. Скурихин И. М. Методы анализа пищевых продуктов // Проблемы аналитической химии. Т. VIII. М. : Наука, 1988. С. 132.
2. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М. : Высш. шк., 2006. 334 с.
3. Марченко З., Бальцежак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бинوم. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
4. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. С. 286.
5. Коломиец Л. Л., Пилипенко Л. А., Жмудь И. М., Панфилова И. П. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа(III) 4-(2-пиридилазорезорцином) в бинарных смесях // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 1. С. 34–36
6. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium // J. Anal. lett. 2003. Vol. 36, № 3. P. 699–717.
7. Рустамов Н. Х., Алиева А. А., Агамалиева М. М. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с ароматическими диаминами и динитробензолазосалициловой кислотой // Журн. хим. проблем. 2003. № 2. С. 83–86.
8. Алиева А. А., Мамедова М. Ф., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое определение железа(III) с бис-[2,3,4]-тригидроксифенилазобензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов // Вестн. БГУ. 2006. № 2. С. 35–39.
9. Пешкова В. М., Совостина В. М. Аналитическая химия никеля. М. : Наука, 1966. 200 с.
10. Рустамов Н. Х., Керимова А. А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 3–8.
11. Нагиев Х. Д., Еспанди Ф., Алиева Р. А. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 107–111.
12. Пятницкий И. В., Трочинская Г. Н. Смешанные фенантролин-тиосалицилатные комплексы железа, кобальта, никеля и меди в водных растворах // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28, № 4. С. 643–647.
13. Пятницкий И. В., Трочинская Г. Н. Экстракция смешанных фенантролин-тиосалицилатных комплексов железа(II), кобальта и никеля // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28, № 4. С. 704–708.
14. Мигаль П. К., Гэрбелеу А. П., Тюникова А. П. Спектрофотометрическое исследование равновесия реакций комплексобразования в тройных системах железа(III) – 5-нитросалициловая кислота- α -аминокислота в водном растворе // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26, № 7. С. 1826–1831.
15. Самарина Т. О., Иванов В. М., Фигуровская В. Н. Оптические и цвето-метрические характеристики комплексов переходных металлов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 4. С. 364.
16. Рустамов Н. Х., Багбанлы С. И., Рустамова У. Н. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта(II) с ароматическими диаминами и 2,4-динитробензолазопирокатехином // Азербайдж. хим. журн. 2013. № 4. С. 35–43.
17. Рустамов Н. Х., Мустафаев Н. М. Разнолигандный комплекс никеля с 2,2-дипиридиллом и динитробензолазосалицилоой кислотой // Органические реагенты в аналитической химии : 7-я Всерос. конф. : тез. докл. Саратов, 1999. С. 151.
18. Haji-Shabani A. M., Dadfarnia S., Shahbaazi Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. Vol. 22, № 3. P. 323–329.
19. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive Spectrophotometric



- Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine // Chem. J. 2014. Vol. 04, № 5. P. 20–25.
20. Кулиев К. А., Вердизаде Н. А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами // Kost-2015 : Book of abstracts. Intern. Congr. on Heterocyclic Chem. M., 2015. С. 457.
 21. Булдакова Н. С., Корнев В. И., Кропачева Т. Н. Моделирование равновесий в водных растворах солей никеля(II) в присутствии 2,2'-дипиридила // Вестн. Удмурт. ун-та. 2012. Физика. Химия. № 4. С. 75–81.
 22. Корнев В. И., Семенова М. Г., Меркулов Д. А. Одно- и смешаннолигандные комплексы кобальта (II) и никеля (II) с нитрилотриуксусной кислотой и дикарбоновыми кислотами // Координац. химия. 2009. Т. 35, № 7. С. 527–534.
 23. Домина Г. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Цзидэ Ван. Синтез комплексов 1,3-бис (пирозол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов // Ползуновский вестн. 2008. № 3. С. 10–13.
 24. Нгуен Ван, Страшинов П. В., Ковальчукова О. В. Успехи синтеза и комплексообразования : Третья Всерос. науч. конф. (с междунар. участием), посвящ. 55-летию РУДН. М., 2014. Ч. 2. С. 132.
 25. Жаманбаева М. К., Абилова М. У., Мусабекова А. А., Шалдыбаева А. М. ИК-Спектроскопическое исследование комплексов никеля с 2,2-дипиридилом и лимонной кислотой // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2012. № 1 (65). С. 58–61.
 26. А. с. 595304. 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол как ингибитор окисления углеводов / Фарзалиев В. М., Кулиев Ф. А., Джафарова Н. А. Опубл. 28.02.78.
 27. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высш. шк., 1984. 336 с.
 28. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно.-Алт. госун-та, 2009. 118 с.
 29. Пилипенко А. Т., Фалендыш Е. Р. Химико-аналитические свойства комплексов металлов с азотсодержащими лигандами типа 2,2'-дипиридила // Успехи химии. 1972. Т. 51, № 11. С. 2094.
 30. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1986. 432 с.
 31. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
 32. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
 33. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталейнами // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007.
 34. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М. : Химия, 1983. 221 с.
 35. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высш. шк., 1991. 250 с.
 36. Ализаде Т. Д., Гамидзаде Г. А., Ганиева Е. М. Разнолигандные комплексы железа(III) с галловой кислотой и анилином. Экстракционно-фотометрическое определение железа // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 2. С. 332–335.
 37. Салахова Ф. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта с 1-окси-2-нафтойной кислотой и анилином // Азербайдж. хим. журн. 2011. № 4. С. 184–190.
 38. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // J. Chem. Soc. Pak. 2006. Vol. 22, № 5. P. 444–447.
 39. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel // Talanta. 2005. Vol. 66, № 1. P. 40–44.
 40. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone // J. Environ Manage. 2008. Vol. 88, № 4. P. 729–736.
 41. Jadhav V. A., Kulkarni M. U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone analytical reagent for copper, cobalt and nickel(II) // J. Indian Chem. Soc. 1992. Vol. 69. P. 287–288.
 42. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolyhydrazone // Analyt. Sci. 1986. Vol. 2, № 6. P. 549–552.
 43. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel(II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone // J. of Trace Elements in Med. and Biol. 2008. Vol. 22. P. 285–295.
 44. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B. Nickel(II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples // Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28, № 3. P. 373–378.
 45. Минеев В. Г., Сычев В. Г., Амельянчик О. А., Большеева Т. Н., Гомонова Н. Ф., Дурынина Е. П., Егоров В. С., Егорова Е. В., Едемская Н. Л., Карпова Е. А., Прижукова В. Г. Практикум по агрохимии : учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. акад. РАСХН В. Г. Минеева. М. : Изд-во МГУ, 2001. 689 с.



Synthesis and Structure Mixedligand Complexes of Fe, Co and Ni with Dimerkaptophenols and Heterocyclic Diamines

N. A. Verdizadeh, K. A. Kuliev

Naila A. Verdizadeh, Azerbaijan State Pedagogical University, 68, Uzeir Hajibekov Str., Baku, 370000, Azerbaijan, kerim.kuliev.69@mail.ru

Kerim A. Kuliyeu, Azerbaijan State Pedagogical University, 68, Uzeir Hajibekov Str., Baku, 370000, Azerbaijan, kerim.kuliev.69@mail.ru

Physico-chemical methods investigated complexing Fe (II, III), Co (II) and Ni (II) with dimerkaptophenols (2,6-dimerkaptophenol, 2,6-dimercapto-4-methylphenol, 2,6-dimercapto-4-ethylphenol, 2,6-dimercapto-4-propylphenol and 2,6-dimercapto-4-tert-butylphenol), and hydrophobic amines. The hydrophobic amine were used as heterocyclic diamine-1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridyl and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (batofenantrolin). The optimal conditions for the formation and extraction mixedligand complexes and set the ratio of the components in the complexes. Developed photometric methods for determination Fe (II, III), Co (II) and Ni (II) in various objects. The proposed techniques are characterized by good reproducibility and low detection limits.

Key words: ferrum, cobalt, nickel, dimerkaptophenol, heterocyclic diamines, photometric method.

Образец для цитирования:

Вердизаде Н. А., Кулиев К. А. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов Fe, Co и Ni с димеркаптофенолами и гетероциклическими аминами // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 247–262. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-247-262.

Cite this article as:

Verdizadeh N. A., Kuliev K. A. Synthesis and Structure Mixedligand Complexes of Fe, Co and Ni with Dimerkaptophenols and Heterocyclic Diamines. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 247–262 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-247-262.