

УДК 548.82,546.824.547.65

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ Ti(IV)–2,2',3,4-ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-НИТРО-5'-СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛ-КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

© 2021 г. А. Дж. Рагимова^а, *, В. И. Марданова^б, Г. Р. Мугалова^б, А. М. Магеррамов^б,
Х. Д. Нагиев^б, Ф. М. Чырагов^б

^аГазахский филиал Бакинского государственного университета
ул. Гейдар Алиев, 208, Газах, Аз 3500 Азербайджан

^бБакинский государственный университет, химический факультет
ул. З. Халилова, 23, Баку, Аз 1148 Азербайджан

*e-mail: yusala_chem@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Исследовано комплексообразование титана(IV) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-нитро-5'-сульфоазобензолом (R) в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) хлорида цетилпиридиния (ЦПСи), бромид цетилпиридиния (ЦПВr) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАВr). Установлено, что в присутствии катионных поверхностно-активных веществ образуются смешанолигандные комплексы с соотношением компонентов $Ti(OH)_2^{2+} : H_4R^- : КПАВ = 1 : 2 : 2$. Установлены оптимальные значения pH образования комплексов: 4.5 для $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2$ и 3.5 для смешанолигандных комплексов ($Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2(ЦПСи)_2$, $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2(ЦПВr)_2$, $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2(ЦТМАВr)_2$). Исследовано также влияние времени, температуры и концентрации реагирующих компонентов на образование смешанолигандных комплексов. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2$, $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2(ЦПСи)_2$, $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2(ЦПВr)_2$, $Ti(OH)_2^{2+} (H_3R^{2-})_2(ЦТМАВr)_2$ 0.10–1.8, 0.10–1.92, 0.10–1.92, 0.08–1.92 соответственно. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на определение титана(IV) в виде смешанолигандных комплексов. Разработана методика спектрофотометрического определения микроколичеств титана в морском песке, взятом на берегу Каспийского моря около поселка Туркан.

Ключевые слова: титан(IV), 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-нитро-5'-сульфоазобензол, катионные поверхностно-активные вещества, смешанолигандные комплексы, морской песок.

DOI: 10.31857/S0044450221040113

Металлический титан хорошо известен своей превосходной коррозионной стойкостью, способной противостоять воздействию разбавленной серной кислоты и соляной кислоты или даже влажного хлора. Титан такой же прочный, как сталь, но намного легче; он тяжелее алюминия и вдвое прочнее его. Эти свойства делают титан высокоустойчивым к обычным видам усталости металла. Приблизительно 95% произведенного титана потребляется в виде диоксида титана. Титановые сплавы в основном используют в производстве самолетов и ракет, где важны легкость, прочность и способность выдерживать экстремальные температуры. Титан применяют в медицине для изготовления протезов тазобедренного и коленных суставов, зубных имплантатов и в челюстно-ли-

цевой хирургии. Титан существует в природе в виде титана(IV) – наиболее стабильном и обычном состоянии окисления. Отсюда следует важность мониторинга концентрации титана(IV) в различных объектах. Атомная абсорбционная спектрометрия с атомизацией в пламени и в графитовой печи и спектрофотометрические методы обеспечивают точное и быстрое определение титана(IV) в различных естественных и искусственных объектах [1–9]. Известно, что в присутствии катионных поверхностно-активных веществ аналитические характеристики комплексов улучшаются [10, 11].

В представленной работе спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование титана(IV) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-нит-

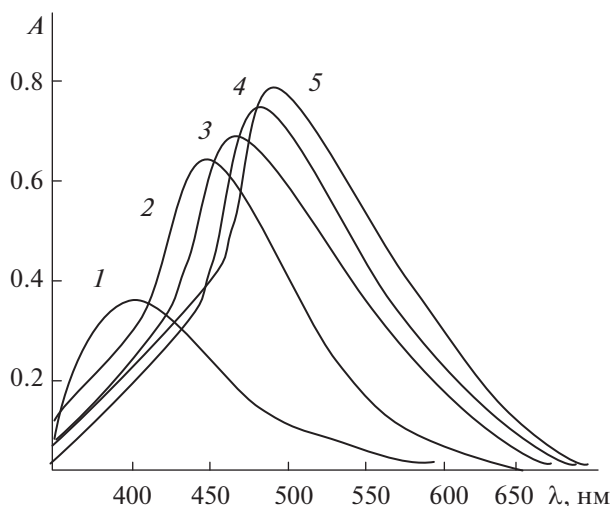
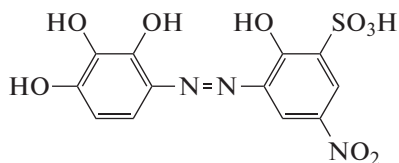


Рис. 1. Спектры светопоглощения комплексов титана(IV): 1 – H_4R^- , 2 – $Ti(OH)_2^{2+}(H_3R^{2-})_2$ (pH_{opt} 4.5), 3 – $Ti(OH)_2^{2+}(H_3R^{2-})_2(ЦПСл)_2$ (pH_{opt} 3.5), 4 – $Ti(OH)_2^{2+}(H_3R^{2-})_2(ЦПВr)_2$ (pH_{opt} 3.5), 5 – $Ti(OH)_2^{2+}(H_3R^{2-})_2(ЦТМАВr)_2$ (pH_{opt} 3.5). $c_{Ti} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $c_R = 8.0 \times 10^{-5}$ М, $c_{КПАВ} = 4.0 \times 10^{-4}$ М, спектрофотометр Lambda-40, $l = 1.0$ см.

ро-5'-сульфоазобензолом (H_5R) в присутствии и в отсутствие катионных поверхностно-активных веществ – хлорида цетилпиридиния (**ЦПСл**), бромида цетилпиридиния (**ЦПВr**), бромида цетилтриметиламмония (**ЦТМАВr**) и разработана высокоселективная методика определения микроколичеств титана в морском песке, взятом на берегу Каспийского моря около поселка Туркан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. 2,2',3,4-Тетрагидрокси-3'-нитро-5'-сульфоазобензол (H_5R) синтезировали по известной методике [12]. Для идентификации синтезированного реагента использовали элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию. Структурная формула реагента представлена ниже:



Реагент представляет собой красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Использовали его 0.001 М водный раствор.

Стандартный 0.1 М раствор Ti(IV) готовили растворением рассчитанной навески металлического титана по методике [13]. Рабочие 5.0×10^{-4} М рас-

творы получали разбавлением исходного дистиллированный водой перед употреблением.

В работе использовали 0.01 М растворы катионных поверхностно-активных веществ (**КПАВ**), которые готовили растворением 0.3395 г ЦПСл, 0.3845 г ЦПВr и 0.3646 г ЦТМАВr в водно-этанольной смеси (7 : 3, по объему) в колбе емк. 100 мл. Растворы посторонних ионов и маскирующих веществ готовили по методике [13]. Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч. д. а. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 0–2) и ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3–11).

Аппаратура. Спектрофотометрические измерения в УФ- и видимой областях спектра проводили на спектрофотометре Lambda-40 с компьютерным обеспечением и на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кюветах толщиной 1.0 см. Кислотность растворов измеряли с помощью pH-метра pH-121 со стеклянным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрическое исследование комплексообразования в системе $Ti(OH)_2^{2+}-H_4R^-$ -КПАВ. Ранее показано [10], что в кислой среде при pH 0–4.5 реагент в основном находится в форме H_4R^- , которая имеет максимальное светопоглощение при 405 нм. В этих условиях реагент с титаном(IV) образует окрашенный комплекс с максимальным светопоглощением при 465 нм. В присутствии КПАВ образуются смешанолигандные комплексы, при этом наблюдается bathochromный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса. Максимальное светопоглощение комплексов $Ti(OH)_2^{2+}-H_4R^-$ -ЦПСл, $Ti(OH)_2^{2+}-H_4R^-$ -ЦПВr и $Ti(OH)_2^{2+}-H_4R^-$ -ЦТМАВr наблюдается при 472, 476 и 480 нм соответственно (рис. 1).

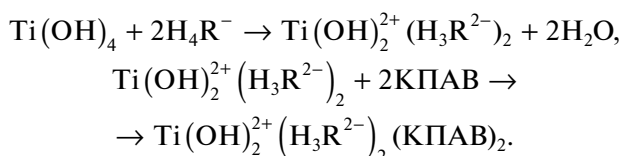
Изучение зависимости оптической плотности от pH среды показало, что в системе $Ti(OH)_2^{2+}-H_4R^-$ -КПАВ максимальный выход смешанолигандных комплексов сдвигается в более кислую среду. Оптимальное значение pH (pH_{opt}) образования всех смешанолигандных комплексов составило 3.5 (рис. 2).

В дальнейшем для установления оптимальных условий образования смешанолигандных комплексов изучили влияние концентраций реагирующих веществ. Найдено, что выход всех смешанолигандных комплексов максимален при концентрациях 8.0×10^{-5} М реагента и 4.0×10^{-5} М КПАВ.

Влияние времени и температуры. Исследовали зависимости образования и устойчивости комплексов в растворе от времени и температуры. Установлено, что все комплексы образуются после смешивания растворов компонентов мгновенно,

образующиеся комплексы отличаются устойчивостью. Так, комплекс $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} - \text{H}_4\text{R}^-$ устойчив в течение менее двух часов и при нагревании до 50°C , а смешанолигандные комплексы устойчивы в течение более суток и при нагревании до 80°C .

Состав комплексов. Соотношение компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов устанавливали методами изомольярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия [14]. Результаты всех методов показали, что соотношение компонентов в комплексе $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} - \text{H}_4\text{R}^-$ равно 1 : 2, а в смешанолигандных комплексах $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} - \text{H}_4\text{R}^- - \text{КПАВ}$ 1 : 2 : 2. Для выяснения химизма комплексообразования в системе $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} - \text{H}_4\text{R}^-$ в присутствии и в отсутствие КПАВ применили метод Астахова [15]. Установили, что реакционноспособной формой реагента в условиях комплексообразования $\text{Ti}(\text{IV})$ в присутствии и в отсутствие КПАВ являются H_4R^- и H_3R^{2-} соответственно. Учитывая константы гидролиза ионов $\text{Ti}(\text{IV})$ [16] и форму существования реагента в оптимальных условиях, можно предложить следующую схему комплексообразования.



Методом пересечения кривых определили константы устойчивости комплексов титана [16]. Установили, что смешанолигандные комплексы более устойчивы по сравнению с бинарными:

$$\begin{aligned} \lg\beta[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2] &= 8.52 \pm 0.04; \\ \lg\beta[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПСл})_2] &= 10.83 \pm 0.05; \\ \lg\beta[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПВr})_2] &= 10.92 \pm 0.04; \\ \lg\beta[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦТМАВr})_2] &= 11.08 \pm 0.06. \end{aligned}$$

Зависимости оптической плотности от концентрации титана(IV) линейны в диапазонах 0.1–1.8 мкг/мл $\text{Ti}(\text{IV})$ для комплекса $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2$,

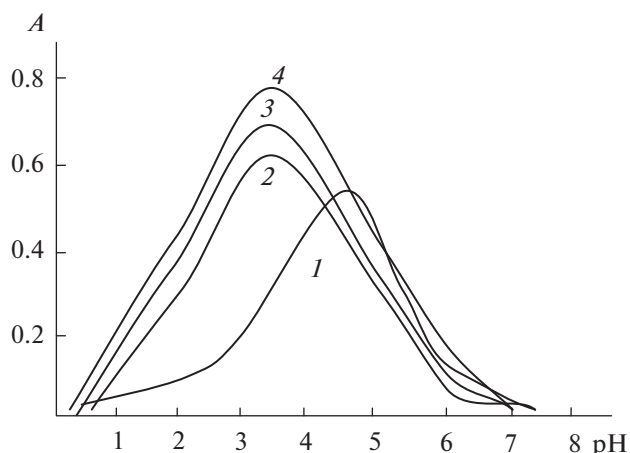


Рис. 2. Влияние pH на светопоглощение комплексов титана(IV): 1 – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2$ ($\lambda_{\text{опт}} = 465$ нм), 2 – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПСл})_2$ ($\lambda_{\text{опт}} = 472$ нм), 3 – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПВr})_2$ ($\lambda_{\text{опт}} = 476$ нм), 4 – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦТМАВr})_2$ ($\lambda_{\text{опт}} = 480$ нм). $c_{\text{Ti}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $c_{\text{R}} = 8.0 \times 10^{-5}$ М, $c_{\text{КПАВ}} = 4.0 \times 10^{-4}$ М, спектрофотометр Lambda-40, $l = 1.0$ см, относительно раствора контрольного опыта.

0.1–1.9 мкг/мл – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПСл})_2$ и $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПВr})_2$, 0.08–1.92 мкг/мл – $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦТМАВr})_2$ соответственно (табл. 1).

Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПСл})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПВr})_2$ и $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦТМАВr})_2$ (при $\lambda_{\text{опт}} = 465, 472, 476, 480$ нм соответственно) равны 2.80×10^4 , 3.10×10^4 , 3.28×10^4 и 3.39×10^4 соответственно.

Изучили влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на определение $\text{Ti}(\text{IV})$ в виде би-

Таблица 1. Основные спектрофотометрические характеристики комплексов титана(IV)

Комплекс	pH _{опт}	λ_{max} , нм	Соотношение компонентов	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$	Диапазон линейности, мкг/мл
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2$	4.5	465	1 : 2	2.80 ± 0.04	0.10–1.8
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПСл})_2$	3.5	472	1 : 2 : 2	3.10 ± 0.03	0.10–1.92
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦПВr})_2$	3.5	476	1 : 2 : 2	3.28 ± 0.04	0.10–1.92
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} (\text{H}_3\text{R}^{2-})_2 (\text{ЦТМАВr})_2$	3.5	480	1 : 2 : 2	3.39 ± 0.01	0.08–1.92

Таблица 2. Допустимое соотношение по массе посторонних веществ к титану(IV) при его определении в виде $Ti(OH)_2^{2+}(H_3R^{2-})_2(KPAВ)_2$ (погрешность 5%)

Ион или вещество	H_4R^-	H_4R^- –ЦПСI	H_4R^- –ЦПВг	H_4R^- –ЦТМАВг	5-Бром-2-гидрокси-3-метоксибензальдегид- <i>n</i> -гидроксibenзоил гидразин [8]
Na(I)	6000	He мешает	He мешает	He мешает	
K(I)	10000	He мешает	He мешает	He мешает	
Mg(II)	214	835	1030	1250	
Ca(II)	1000	1200	1200	1270	
Ba(II)	1220	1300	1310	1390	5842
Zn(II)	1000	1000	1100	1210	600
Cd(II)	100	110	115	170	82
Mn(II)	1000	1100	1100	1210	50
Ni(II)	1000	1120	1110	1215	5
Co(II)	530	825	840	890	12
Fe(III)	1	116	140	278	
Cr(III)	1500	1680	1705	1780	8
Mo(VI)	1	1	2	2.5	59
W(VI)	1	1	1.5	1.5	8
Pb(IV)	185	300	230	330	9
Bi(III)	200	315	310	355	18
Cu(II)	952	1050	1040	1080	63
V(V)	13	25	30	45	5
ЭДТА	20	30	35	40	50
Мочевина	535	500	520	540	
Тиомочевина	2000	2000	2000	2010	
Лимонная кислота	40	40	45	50	
Винная кислота	45	200	200	200	

нарного и смешанолигандного комплексов. Установлено, что в присутствии КПАВ избирательность реакции значительно увеличивается. Определению Ti(IV) в виде смешанолигандных комплексов не мешают более чем 1000-кратные избытки ионов Co(II), Mn(II), Ni(II), Cr(III), Cd(II) и др. (табл. 2).

Разработанная методика спектрофотометрического определения титана в виде смешанолигандного комплекса $Ti(OH)_2^{2+}(H_3R^{2-})_2(ЦТМАВг)_2$ апробирована при анализе морского песка, взятого на берегу Каспийского моря около поселка Туркан.

Методика анализа. Навеску образца песка массой 2.0 г помещают в графитовую чашку и при нагревании расплавляют в смеси 5.0 г тетрабората натрия и 10.0 мл конц. H_2SO_4 . Полученный остаток растворяют в 15 мл 9.0 М HCl и нерастворимую часть отделяют фильтрованием. Фильтрат помещают в колбу емк. 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно пе-

ремешивают. Аликвоту (1.0–4.0 мл) этого раствора переносят в мерную колбу емк. 25 мл, приливают 4.0 мл 0.001 М раствора реагента и 2.0 мл 0.01 М раствора бромид цетилтриметиламмония и разбавляют до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 3.5. Измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре КФК-2 при 490 нм в кюветах толщиной 1.0 см относительно аналогично приготовленного раствора контрольного опыта. Содержание титана находят по предварительно построенному градуировочному графику. Результаты анализа показали, что морской песок содержит $0.780 \pm 0.045\%$ титана, что соответствует данным определения титана с хромотроповой кислотой [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madhavi D., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu Reddy T. Direct spectrophotometric determination of titanium(IV) with 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde

- hyde-p-hydroxybenzoic hydrazine // *J. Chem. Pharm. Res.* 2008. V. 6. № 6. P. 1145.
2. *Mitsuru H., Shinichiro K., Shota M., Mamiko A., Takako Y., Yoshikazu F.* Spectrophotometric determination of titanium with o-carboxyphenylfluorone in cationic micellar media, and its equilibrium and kinetic studies // *Talanta*. 2011. V. 85. P. 2339.
 3. *Lakshmi N.S., Young K.S., Sung O.B.* Spectrophotometric determination of titanium(IV) by using 3,4-dihydroxybenzaldehydeisonicotinoylhydrazone (3,4-DHBINH) as a chromogenic agent // *Chem. Sci. Trans.* 2012. V. 1. № 1. P. 171.
 4. *Rabin K.M., Tarafder P.K.* Extractive spectrophotometric determination of titanium in silicate rocks, soils and columbite–tantallite minerals // *Microchim. Acta*. 2004. V. 148. № 3. P. 327.
 5. *Zavvar Mousavi H., Pourreza N.* Catalytic spectrophotometric determination of titanium (IV) using methylene blue-ascorbic acid redox reaction // *J. Chin. Chem. Soc.* 2008. V. 55. № 4. P. 750.
 6. *Mastoi G.M., Khuhawar M.Y., Kulsoom A., Moina A., Saba N., Humaira K., Arfana M., Zuhra M.* Development of new spectrophotometric determination of titanium in homeopathic pharmacy using Ponceau S as a reagent // *J. Pharm. Pharmacol.* 2011. V. 5. № 8. P. 1179.
 7. *Vinnakota S., Aluru Raghavendra G.P., Kakarla R.K., Vahi S., Lakshmana Rao K.R.* A new spectrophotometric method for the determination of trace amounts of titanium(IV) // *J. Phys. Chem. Technol.* 2010. V. 8. № 1. P. 15.
 8. *Madhavi D., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu T.R.* Direct spectrophotometric determination of titanium(IV) with 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde-p-hydroxybenzoic hydrazine // *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. V. 6. № 6. P. 1145.
 9. *Xianfeng Du, Youlong Xu., Li Qin, Xiangfei Lu., Qiong L., Yang B.* Simple and rapid spectrophotometric determination of titanium on etched aluminum foils // *Am. J. Anal. Chem.* 2014. № 5. P. 149.
 10. *Нагиев Х.Д.* Закономерности образования и аналитическое применение разнолигандных комплексов азосоединений на основе пирогаллола и триарилметановых красителей с некоторыми металлами. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Баку, 2011. 56 с.
 11. *Гаджиева С.Р., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М.* Исследование взаимодействия в системе медь(II)-3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)пентадион-2,4-катионные поверхностно-активные вещества // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 7. С. 690.
 12. *Бородкин В.Ф.* Химия красителей. М.: Химия, 1981. 248 с.
 13. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
 14. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практикум по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
 15. *Астахов К.В., Веринин В.Б., Зимин В.И., Зверкова А.А.* Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой // *Журн. неорг. химии*. 1961. Т. 6. С. 2069.
 16. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Э.М.* Гидролиз металлических ионов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
 17. *Упор Э., Мохави М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.