

54
А 87

1301

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. В. И. ЛЕНИНА

КАМАЕВА ГАЛИМА

НОВЫЕ ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ
НА ИОНЫ МЕДИ (II) И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ
И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации, представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТАШКЕНТ — 1967

13

СК

Работа выполнена на химическом факультете Ташкентского государственного университета им. В. И. Ленина.

Научные руководители:

Академик АН КазССР, заслуженный деятель науки и техники УзССР, доктор химических наук, профессор **Ш. Т. Талинов**.

Доктор химических наук, профессор **Р. Х. Джаниябасва**.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор **Р. С. Тиллаев**.

Кандидат химических наук, старший науч. сотр. **С. Шамсиев**.

Ведущие предприятие:

Рижский политехнический институт.

Автореферат разослан «18» *сентября* 1967 г.

Защита диссертации состоится «30» *августа* 1967 г. на заседании ученого Совета по присуждению ученых степеней по химическим наукам ТашГУ (г. Ташкент, 95, ул. Университетская, Вузгородок, химический факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке университета (ул. Куйбышева, 10).

Ташкентский государственный институт им. В. И. ЛЕНИНА

Сдано в набор 12/IX.1967 г.
P-10828 Объем 1/4 п. л.

Подписано к печати 15/IX-1967 г.
Заказ 1970. Тираж 200.

Типография № 6 Государственного комитета по печати при Совете Министров УзССР
гор. Ташкент, ул. Т. Шевченко, 52.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A87

Современная наука и техника предъявляют к аналитической химии все более высокие требования в отношении быстроты, чувствительности и точности ее методов.

Значительные успехи в этом направлении достигнуты благодаря внедрению в практику аналитической химии новейших физических и физикохимических методов анализа и использованием многочисленных органических реагентов, среди которых определенное место занимают азокрасители, полученные на основе пиридина, анабазина и некоторых других органических оснований.

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению реакций комплексообразования ряда азокрасителей, полученных на основе анабазина с ионами меди и выяснению возможности использования их как реагентов в фотометрическом анализе и в качестве металлохромных индикаторов для прямого комплексометрического титрования меди.

Работа состоит из четырех глав. В первой главе приводится обзор литературы по фотометрическим и комплексометрическим методам определения меди. Экспериментальные результаты изложены в остальных трех главах.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ С НЕКОТОРЫМИ АЗОКРАСИТЕЛЯМИ.

Азокрасители синтезированы путем сочетания диазотированного —x'—амино—N—метиланабазина с ароматическими аминами, фенолами и нафтолами. Изучение взаимодействия меди с синтезированными красителями показало, что в определенных условиях ионы меди образуют с этими реагентами окрашенные соединения (табл. 1).

Для исследования процессов комплексообразования очень важно было выяснить условия, в которых наблюдается максимальное образование комплексов. С этой целью мы изучили влияние ряда факторов (кислотности, времени, избытка реагента и др.) на образование комплексных соединений меди.

Окрашенные комплексные соединения меди образуются сразу же после сливания растворов компонентов и их светопоглощение неменяется в течение длительного времени (24 часа).

Полнота комплексообразования достигается для комплекса меди с МААР- при 14-, с МААГР- при 4-, с ПАГР- при 10-, с МААФ, МААН-1,5, МАНС-2, 6- при 3-, с МААГ- при 7-, с МААН-S- при 8,5-, с МААХР- при 15-, с МААР-солью при 12-кратном молярном избытке реагентов.

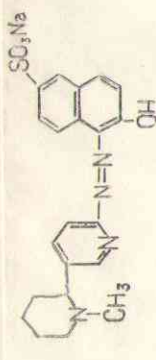
При изучении влияния pH среды на комплексообразование меди с реагентами было установлено, что комплексы образуются в широком интервале pH. Наибольшая оптическая плотность достигается для комплексов с реагентами МААР, МААГ, МААХР, МААН-1,5, МАН-1, МААГ в интервале pH 5—7, для комплексов с МААФ, МААГР, при pH—4—4,6. Реагенты МАН, МАНС-2,6, МААН-S, МААР-соль взаимодействует с медью в более кислой среде (pH 2—3).

Для характеристики окрашенных комплексов меди с изучаемыми азокрасителями были сняты в оптимальных условиях их спектры светопоглощения, а также спектры самих реагентов в области длин волн от 400 мкм, до 750 мкм, на спектрофотометре СФ-10. По данным кривых светопоглощения была вычислена величина кажущегося коэффициента молярного погашения. Полученные данные отражены в табл. 2.

Сравнение изученных на медь реагентов (табл. 2) показало, что максимумы светопоглощения комплексов меди с реагентами батохромно сдвинуты в длинноволновую часть спектра, поглощение реагентов в этой области незначительно. Наибольшая контрастность реакции наблюдается для комплексов меди с реагентами МААН-S ($\Delta\lambda = 150$ мкм), ПАГР, МАН-1 ($\Delta\lambda = 130$ мкм), МААГР и МААН-1,5 ($\Delta\lambda = 120$ мкм).

При переходе от реагента МАГР к МААР наблюдается некоторое уменьшение контрастности реакции. Введение в молекулу азосоставляющей метильной группы (МААГ) вызывает смещение максимума на кривой светопоглощения комплекса ($\lambda_{сш}$ —МААГ=580 мкм). Однако, увеличения

VIII.



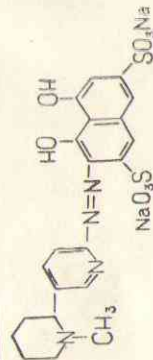
Красно-малиновая

3—10

МАНС-2,6

N-метилпиперазин- α' -азо-
2-нафтол-6-сульфатокислота

IX.



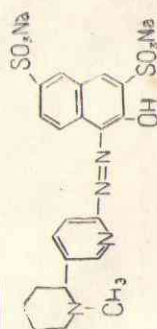
Фиолетовая

4—12

МААХР

N-метилпиперазин- α' -азо-
8-хромотроповая кислота

X.



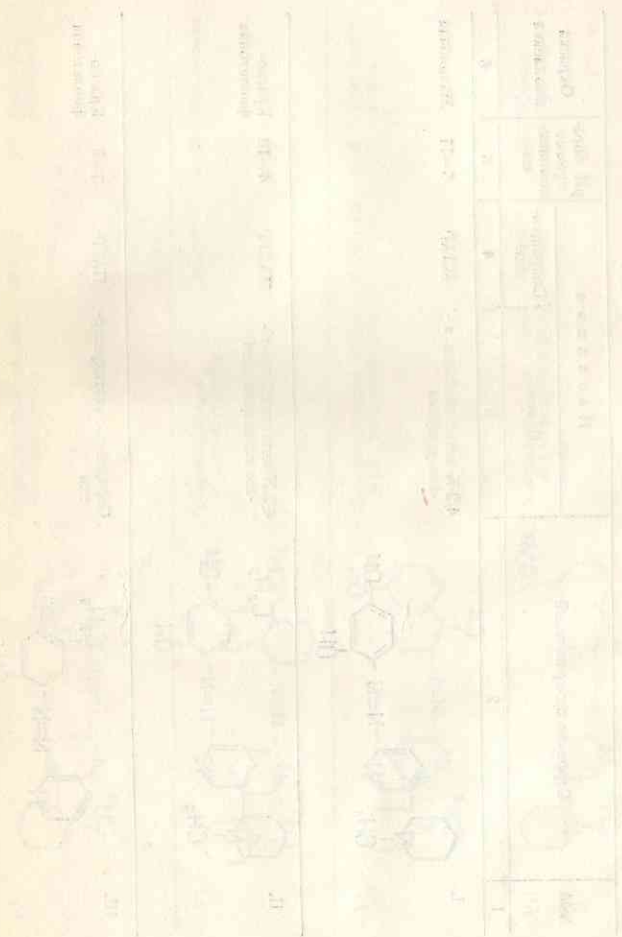
Фиолетовая

1—11

МААР-соль

N-метилпиперазин- α' -азо-
1-P-соль

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100



контрастности реакции при этом не происходит вследствие того, что максимум светопоглощения самого реагента МААГ несколько сдвинут в длинноволновую область (λ МААГ = 510 мкм).

Таблица 2
Некоторые спектрофотометрические характеристики окрашенных комплексов

Реагент	Опт. pH	ΔD ΔpH	λ_{max}		$\Delta\lambda$ ммк	E		ΔE	E комп E реагент
			CuR ммк	HR ммк		CuR	HR		
I	2	3	4	5	ммк	7	8	9	10
МААР	8,4	0,009	510	420	90	54365	4155	50210	13
МААГР	4,6	0,015	530	410	120	52270	2500	49770	29
ПАГР	5,9	0,002	590	460	130	27550	5470	22090	5
МААФ	4,5	0,004	520	430	90	41320	3510	37810	12
МААГ	6,85	0,035	580	510	70	35490	590	34890	59
МАН	3,4	—	560	470	90	29810	2900	22910	10
МАН-1	5,5	—	590	460	130	22355	5155	17860	4,3
МААН-1,5	6,05	0,0013	615	495	120	19870	1890	17970	11
МААН-S	2,4	—	590	440	150	12710	1310	11400	9
МАНС-2,6	3,6	0,042	540	420	120	27850	4780	23090	5
МААХР	6,0	0,04	590	505	85	21139	8179	12960	2,5
МААР-соль	2,1	0,02	570	475	95	32050	2230	29920	15

Если сравнить между собой спектральные характеристики комплексов, образуемых медью с реагентами МАН и МАН-1, имеющими в качестве азосоставляющих β и α —нафтол, то, судя по данным табл. 2, реакция с МАН-1 более контрастна.

Наличие сульфогруппы в нафтиловом кольце увеличивает контрастность реакции ($\Delta\lambda = 150$ мкм для реакции меди с МААН-S и 120 мкм — с МАНС-2,6).

Состав комплексных соединений определяли методом изомольярных серий, методом сдвига равновесия, методом насыщения и методом изобестической точки. Данные приведены в таблице 3.

Из данных табл. 3 видно, что реагенты МААХР, МААН-1,5, МААФ и МААГ образуют с ионами меди комплексы простейшего состава. МААГР, МААР, ПАГР, МААН-S, МААН-S-2,6 и МААР-соль взаимодействуют с медью в молярном отношении медь: реагент = 1:2.

На основе найденных молярных соотношений компонентов в комплексе были определены и рассчитаны $E_{ист.}$, $K_{равн.}$ и $K_{нест.}$ (по Толмачеву и Комарю). Полученные данные приведены в табл. 4.

Состав комплексов меди.

Таблица 3

Реагент	Молярное отношение		Медь реагент	
	метод изоляционных серий	Метод сдвига равновесия	метод насыщения	метод изобестической точки
МААР	1:2	1:2	—	—
МААГР	1:2	—	1:2	1:2
ПАГР	1:2	1:2	—	—
МААФ	1:1	1:1	—	1:1
МААН-1,5	1:1	1:1	—	—
МААГ	1:1	1:1	—	—
МААН-S	1:2	1:2	—	—
МААХР	1:1	1:1	—	—
МАНС-2,6	—	—	—	1:2
МААР-соль	1:2	1:2	—	—

E_{ист}, K_{равн} и K_{наст} комплексов. Медь—реагент

Комплекс	Истинный коэффициент молярного погашения		Константа равновесия реакции		K _{наст} = $\frac{K_{дист}}{K_{равн}}$
	по Толмачеву	по Комарю	по Толмачеву	по Комарю	
Медь-МААР	43860	41360	2,042.10 ⁻¹	1,504.10 ⁻⁴	7,761.10 ⁻¹⁴
Медь-МААГР	48300	52270	3,36.10 ²	2,039.10 ³	4,58.10 ⁻²⁰
Медь-ПАГР	19900	19900	3,855.10 ²	1,310.10 ²	3,266.10 ⁻¹¹
Медь-МААФ	27430	32540	2,0016.10 ²	1,0175.10 ²	1,581.10 ⁻⁷
Медь-МААГ	51010	54420	0,2647	0,1498	5,338.10 ⁻⁷
Медь-МААН-1,5	35910	35040	0,2586.10 ²	0,5685.10 ²	0,3610.10 ⁻³
Медь-МААН-S	10650	14000	1,666.10 ⁶	1,419.10 ⁶	7,556.10 ⁻¹²
Медь-МААХР	21940	20120	0,3083.10 ²	0,6067.10 ²	3,027.10 ⁻⁸
Медь-МААР-соль	40270	43360	1,501.10 ¹⁰	2,9146.10 ¹⁰	4,205.10 ⁻¹⁵

ПРИМЕНЕНИЕ ЦВЕТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Растворы комплексных соединений меди с реагентами подчиняются закону Ламберта—Бера. Пропорциональная зависимость между оптической плотностью растворов и количеством меди соблюдается в довольно широких пределах концентраций (табл. 5).

Таблица 5

Пределы концентраций подчинения закону Бера комплексов меди

Реагент	Границы подчинения закону Бера, мкг/мл	Максимальная ошибка определения, %	Открываемый минимум, мкг/мл
МААР	0,2 — 1,8	-2,2	0,02
МААГР	0,1 — 1,2	-1,6	0,04
ПАГР	0,2 — 1,6	-3,0	0,2
МААФ	0,04 — 1,4	-2,8	0,04
МААГ	0,2 — 5,4	+1,1	0,04
МААН-1,5	0,2 — 1,2	-4,0	0,08
МААН-S	0,2 — 1,0	-2,0	0,12
МАНС-2,6	0,2 — 1,2	-5,0	0,08
МААХР	0,2 — 1,0	-2,5	0,02
МААР-соль	0,12 — 1,8	+0,5	0,04

Как видно из табл. 5, предлагаемые реагенты по чувствительности не уступают, а в ряде случаев даже превосходят многие известные на медь органические реагенты. Максимальная ошибка определения не превышает $\pm 5\%$.

С целью выяснения одной из важнейших характеристик реагентов с точки зрения возможности использования их в анализе — избирательности определения — изучили влияние посторонних ионов.

Нами было проведено влияние некоторых катионов и анионов, наиболее часто встречающихся с медью в рудах и сплавах, на результаты определения ее с реагентами МААГР, МААФ, МАНС-2,6 и МААР-солью.

В случае этих реагентов комплексообразование происходит при более низких значениях pH по сравнению с другими изучаемыми нами реагентами (табл. 2).

В этих условиях (pH-2, 1—4, 6) реагенты взаимодействуют с меньшим числом ионов, что позволяет проводить определение меди в присутствии большего числа посторонних элементов без предварительного отделения.

Определение меди в присутствии посторонних ионов проводили по обычной методике (в оптимальных условиях) с той лишь разницей, что в растворы вводили различное количество посторонних ионов, изучение влияния которых представляло для нас большой интерес. Содержание меди находили по предварительно построенным калибровочным графикам. В таблице 6 приведены данные, характеризующие селективность методов.

Таблица 6

Данные по определению селективности цветных реакций

Реагент	pH оптим.	Чувствительность мкг/см ² на 0,001 свето- поглощения	Фактор селективности (весовые отношения медь: ион)
ММАГР	4,6	0,0027	Al—30, Mn—135, cd—75, Pb—30, Zn—5, Cr (3+)—50, Mo—10, V—75, W—5, cl ⁻ —1000, F ⁻ —1250, SO ₃ ⁼ —100 PO ₄ ³⁻ —350.
ММАФ	4,3	0,0016	Al—100, Mn—1, Pb—100, Zn—120, Cr—250, V—200, Fe—50, Ni—100, Co—100, Sn—5, cl ⁻ —30, F ⁻ —1000, SO ₃ ⁼ —1000, C ₆ H ₅ O ₂ ⁼ —5000. C ₆ H ₅ O ₂ ⁼ —30, CH ₃ COO ⁻ —5000
МАНС-2,6	3,6	0,0021	Al—200, Mn—1000, Pb—200, Zn—7, Cr—70, Mo—150, cd—1000, W—10, Sn—20, UO ₂ —1000, CH ₃ COO—1000, cl ⁻ —1000, C ₆ H ₅ O ₂ ⁼ —1000.
МААР-соль	2,1	0,0036	Al—50, Pb—50, Zn—4, V—16, Cr—50, Mo—3, cd—25, W—3, Hg—13, Fe—50, Ni—30, Co—33, cl ⁻ —5000, F ⁻ —5000 C ₆ H ₅ O ₂ ⁼ —1000, C ₆ H ₅ O ₂ ⁼ —1000, CH ₃ COO ⁻ —100.

Каждый реагент в отдельности не является универсальным для определения меди. Однако, вместе, они, дополняя друг друга, могут составить рациональный ассортимент реагентов на медь. Так, если с помощью реагентов ММАФ и МААР-соль медь можно определять в присутствии кобальта, никеля, железа (3+), хрома (3+), алюминия, свинца, то реагенты ММАГР и МАНС-2,6 можно использовать для определения меди в присутствии кадмия, марганца, алюминия, свинца, хрома.

Повышение селективности определений удалось достичь применением различных маскирующих средств: аскорбиновой кислоты (железо), винной кислоты (цинк, кобальт, никель), фторида натрия (алюминий) и др.

Таким образом, проведенное нами исследование по изучению селективности цветных реакций ионов меди с некоторыми анабазиновыми азокрасителями показывает, что реагенты

ММАГР, ММАФ, МАНС-2,6 и МААР-соль могут быть с успехом использованы для определения меди в промышленных и природных материалах без отделения многих сопутствующих ионов.

АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ И СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Разработанные методики были проведены на стандартных образцах латуни свинцовисто-медной ЛС-59, дюралюминия 74-б и 69-а, бронзы оловянно-цинковой 149, сталей 27-б и 197, силикатных породах, и кроме того, был проанализирован образец удобрения СУМ-1, содержащий медь в качестве микроэлемента. Результаты анализа приведены в таблице 7.

Данные, полученные при анализе образцов с помощью различных реагентов показывают хорошую сходимость результатов между собой.

Предложенные методы отличаются простотой и быстротой выполнения, анализ не занимает много времени. Мешающее действие некоторых ионов устраняли давлением маскирующих агентов (фториды, тартраты, аскорбиновая кислота).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

При добавлении комплекса III к растворам комплексов меди с азокрасителями окраска комплексов исчезает, т. е. происходит связывание ионов меди в более прочный комплекс — комплексонат меди. Это свойство было использовано нами для разработки новых методов прямого комплексонометрического определения меди.

В таблице 8 приведены интервалы pH, в которых можно проводить титрование, а также визуально наблюдаемые переходы окрасок раствора в точке эквивалентности.

Полученные результаты (табл. 8) показали, что индикаторные свойства лучше всего проявляются у МААР, ММАФ, МАН—S, МААР-соль. Кроме того, названные азокрасители позволяют проводить титрование ионов меди в достаточно кислой среде. Поэтому нами наиболее подробно изучены и разработаны прямые методы комплексонометрического определения меди с применением МААР, ММАФ, МАН—S, МААР-соли.

Таблица 7

Анализ образцов и силикатных пород (среднее из 3-х—4-х определений)

№ образца и название	Состав, %	Найдено меди, %			
		ММААГР	ММАФ	ММАНС —2,6	ММААР-Соль
69-а Дюралюминий	Медь—4,26, марганец—0,61, кремний—0,48, магний—0,67	4,20	4,21	4,14	4,20
ИС-59. Латунь-цинковистомедная	Медь—59,69, свинец—0,94, цинк—38,5, алюминий—0,33, железо—0,14, марганец—0,161	59,60	59,70	—	59,68
149. Бронза оловянно-цинковая	Медь—88,06, олово—7,55, цинк—4,47, железо—0,02, свинец—0,003, сера 0,002	88,04	—	—	88,06
74-б дюралюминий	Медь—0,004, железо—0,25, титан—0,006, цинк—0,002	—	0,0043	0,038	0,0039
Силикатная порода 45424	Медь—1,55	—	1,515	—	1,54
Силикатная порода 45422	Медь—0,94	—	0,92	—	0,93
Силикатная порода 45432	Медь—0,73	—	0,72	—	0,72
Силикатная порода 45421	Медь—0,53	—	0,52	—	0,51
Сталь 27-6	Медь—0,140, хром—3,32, фосфор—0,016, сера—0,010, кремний—0,30, марганец—0,25, углерод—0,70	—	0,128	—	0,1328
Сталь 197	Медь—0,215, ванадий—1,26, молибден—0,97, вольфрам—15,72, никель—0,10, хром—4,32, фосфор—0,03, сера—0,005, кремний—0,31, марганец—0,29, углерод—0,73	—	0,189	—	0,207
Удобрение СУМ-1	Медь—0,1, азотно-кислый натрий—34,12, окись фосфора—15,32, азотная кислота—3,62, вода—40,0, R ₂ O ₃ —1,55.	—	0,094	—	0,094

ММААР, ММААФ, ММАНС, ММААР-солью получены вполне удовлетворительные результаты. Определение проводится с достаточной точностью.

Х. К. СР-12

Таблица 9

Комплексонометрическое определение меди в чистых растворах

(Среднее из 3-х определений) Комплексоны III—0,001 и 0,01 М

взято меди, мг	найденно меди, мг	ошибка		взято меди, мг	найденно меди, мг	ошибка	
		мг	%			мг	%
1	2	3	4	5	6	7	8

Индикатор — ММААР (рН — 3,2 — 3,8)

0,50	0,50	0,00	±0,00	8,00	8,01	+0,01	+0,12
1,00	1,00	0,00	±0,00	9,00	9,02	+0,02	+0,22
2,00	2,00	0,00	±0,00	10,0	10,03	+0,03	+0,30
3,00	3,01	+0,01	+0,33	12,00	12,01	+0,01	+0,08
4,00	3,99	-0,01	-0,25	14,00	13,98	-0,02	-0,14
5,00	5,01	+0,01	+0,20	16,00	16,14	+0,14	+0,87
6,00	6,04	+0,04	+0,66	20,00	19,95	-0,05	-0,25
7,00	6,99	-0,01	-0,14	25,00	25,00	+0,60	+2,40

Индикатор — ММАНС — (рН 2,8 — 3,0)

0,50	0,50	0,00	±0,00	4,00	4,00	0,00	±0,00
1,00	1,00	0,00	±0,00	5,00	5,01	+0,01	+0,20
1,50	1,48	-0,02	-1,30	8,00	8,01	+0,01	+0,12
2,00	2,00	0,00	±0,00	10,00	9,99	-0,01	-0,11
3,00	3,02	+0,02	+0,66	14,00	14,80	+0,80	+5,20

Индикатор — ММААФ (рН 4,2 — 4,8)

1,00	1,01	0,01	+0,10	8,00	8,03	0,03	+0,37
2,02	2,08	+0,06	+2,36	10,01	10,09	0,07	+0,69
3,02	3,03	+0,01	+3,31	12,02	12,18	0,16	+1,30
4,03	4,04	+0,01	-0,24	14,02	14,23	0,21	+1,50
5,05	5,05	0,00	±0,00	18,02	18,63	0,61	3,35
6,00	6,00	0,00	±0,00	20,03	20,84	0,81	+4,03

Индикатор ММААР — Соль (рН 2,6 — 2,8)

0,50	0,50	0,00	±0,00	8,01	7,94	0,07	-0,86
1,00	1,00	0,00	±0,00	10,01	10,03	+0,02	+0,20
2,00	2,01	0,01	+0,50	12,01	11,94	-0,07	-0,58
3,00	3,02	0,02	+0,66	14,01	14,11	+0,10	+0,70
4,00	4,00	0,00	±0,00	20,03	19,90	-0,03	-0,14
5,01	4,96	-0,05	-0,98	25,04	24,69	-0,35	-1,32
6,00	5,98	-0,02	-0,33				

Таблица 8

Азокрасители как возможные металлохромные индикаторы на ионы меди (II)

Реагент	Окраска раствора комплекса меди	Интервал pH титрования	Переход окраски
1	2	3	4
МААР	Малиновая	3,0—4,6	Через розовый в желтый или желто-зеленый (отчетливый)
МААГР	Красно-малиновая	5,0—6,0	Переход не отчетливый
ПАГР	Красно-фиолетовая	—	Не изменяется (не пригоден)
МААФ	Красно-малиновая	4,0—6,0	Через розовый в желтый или желто-зеленый (отчетливый)
МААГ	Фиолетовая	5,1—7,5	Через голубой в зеленый (не отчетливый)
МААН—1,5	Голубовато-серый	5,1—6,6	Переход из голубого в желтый (не отчетливый)
МААН-S	Синяя-фиолетовая	2,8—4,0	Переход в желтый или желто-зеленый (отчетливый)
МААХР	Фиолетовая	5,0—6,0	Переход из фиолетового в розовый
МААР-Соль	Фиолетовая	2,4—6,0	Через розовый в желтый или желто-зеленый (отчетливый)

В табл. 9 приведены результаты, полученные при титровании меди с индикаторами МААР, МААФ, МААН-S, МААР-солью.

Из табл. 9 видно, что относительная ошибка определения меди с МААР (0,5—25 мг), не превышает +2,4%, с МААН-S (0,5+14 мг), +5,2%, с МААФ (1—20 мг) +4,03% и с МААР-солью (1—25 мг) —1,40%.

Изучено влияние посторонних ионов на определение меди с МААР, МААФ, МААН-S и МААР-солью. Целый ряд элементов не мешает определению меди (табл. 10).

Разработанные методы прямого комплексонометрического титрования меди проверены на образцах бронз. Определение проводили без предварительного отделения посторонних примесей, используя маскирующие вещества. Результаты, приведенные в таблице 11.

Из приведенных данных (табл. 11) видно, что при комплексонометрическом определении меди в сплавах с реагентами

Таблица 10

Сравнительная характеристика избирательности методов

Реагент	Опт. pH	Фактор избирательности (весовые отношения Cu:ион)
МААР-соль	2,6—2,8	Al 1:200, Fe 1:50, Mn 1:25, Ni 1:8, Pb 1:3, Sn 1:3, Bi 1:7, Cr 1:4, UO ₂ 1:8, As (5) 1:4, Mo 1:3, F 1:200, CH ₃ COO 1:200, SO ₄ 1:8, NO ₃ 1:8, C ₂ O ₄ 1:1000, Cl 1:1000
МААН-S	2,8—3,0	Al 1:15, Fe 1:75, Mn 32:1, Ni 16:1, Sn 3:1, F 1:10, Cl 1:25, CH ₃ COO 1:85, C ₂ O ₄ 1:1250, C ₂ H ₃ O ₂ 1:250, NO ₃ 1:700
МААР	3,2—3,6	Al 1:100, Fe 1:1, Mn 2,5:1, Ni 12:1, W 1:8, Cr 1:30, F 1:175, Cl 1:20, CH ₃ COO 1:1000, C ₂ O ₄ 1:10, C ₂ H ₃ O ₂ 1:100
МААФ	4,0—4,8	Al 1:60, Fe 1:6, Mn 32:1, Ni 1:1, Zn 4:1, Sn 2:1, Cr 1:1, Co 4:1, Cl 1:5, F 1:5, NO ₃ 1:100, C ₂ O ₄ 1:100, C ₂ H ₃ O ₂ 1:25

Таблица 11

Комплексонометрическое определение меди в стандартных образцах (среднее из 3-х и 4-х определений)

Образец	С о с т а в %	Относительная ошибка, %			
		МААР	МААФ	МААН-S	МААР-соль
Бронза АЖ-4	Медь — 87,4, алюминий — 9,59, железо — 2,91, марганец — 0,1	0,58	0,52	0,19	0,31
Латуни-мюц 62	Медь — 59,69, цинк — 38,50, свинец — 0,94, железо — 0,17, марганец — 0,16, олово — 0,22, сурьма — 0,009, кремний — 0,09	0,60	0,30	0,09	0,10
Бронза алюминево-железо-марганцевая 68	Медь — 86,86, железо — 2,62, алюминий — 8,71, цинк — 0,14, марганец — 1,56	1,88	0,86	0,29	0,07
Бронза АЖ-М. Ц.	Медь — 86,03, железо — 3,02, алюминий — 9,72, марганец — 1,23	0,61	0,60	0,38	0,28

Из большего числа синтезированных на кафедре анабазиновых азокрасителей мы изучили в качестве реагентов на медь лишь некоторые из них: МААР, МААГР, ПАГР, МААФ,

МАОГ, МААН-1,5, МААН-S, МАНС-2,6, МААХР и МААР-соль, азосоставляющие которых относятся к различным классам органических соединений и содержат различные атомные группировки.

Проведенное спектрофотометрическое изучение цветных комплексов меди $\Delta\lambda$, ΔE , $\frac{E_{MeR}}{EHR}$, чувствительность по Сенделу, $K_{равн}$, $K_{вещ}$) позволило использовать некоторые из изученных азокрасителей для разработки новых фотометрических методов определения меди, а также как металлохромные индикаторы для комплексонометрического титрования ионов меди.

Предложены новые методы фотометрического определения меди с МАОГР, МАОФ, МАНС-2,6 и МААР-солью. Результаты, полученные при изучении селективности методов, указывают на их достаточную избирательность.

Проведение анализа в кислых средах дает возможность определить медь в различных образцах сплавов (69-а, ЛС-59, 149, 74-6), силикатных породах (45424, 45422, 45432, 45421), сталях 27-б, 197, удобрениях (СУМ-1) без ее предварительного отделения от сопутствующих ионов.

Предложенные методы по чувствительности не уступают дитизиновому и диэтилдитиокарбаматному, которые имеют некоторые недостатки, затрудняющие использование их в лабораторной практике.

Для комплексонометрического титрования меди в литературе описано много индикаторов, из них пирокатехин-фиолетовый и мурексид применяются в щелочных средах, общеизвестный ПАН- при pH 5—7, причем при нагревании. При этом же pH титруется медь и с ПАР. Только ПАОХ можно использовать для титрования меди при pH 2,8—3,0. Однако, метод мало избирателен и при определении меди в сплавах ее предварительно выделяют электролизом.

Из числа изученных нами анабазиновых азокрасителей реагенты МАОФ, МААР, МААР-соль и МААН-S позволяют проводить титрование меди в кислых средах (pH 2,6—4,0).

Селективность титрования достаточно высокая. Цветные комплексы многих катионов с изученными азокрасителями разрушаются в этих условиях и не мешают определению меди: алюминий (1:200), магний (1:20), марганец (1:25), железо (1:50) и др. Используя маскирующие агенты, мы добились значительного повышения селективности, что поз-

волило определять медь без предварительного отделения ее в образцах бронзы АЖ-4, латуни МЮНЦ металла — 62, бронзы алюминивно-железо-марганцевой, бронзы АЖ М. Ц. и др.

ВЫВОДЫ

1. Проведено спектрофотометрическое исследование цветных комплексов меди с азокрасителями 4/2-N-метиланабази- α' -азо-резорцином (МАОР), 4/2-N-метиланабази- α' -азо-гептирезорцином (МАОГР), пиридил-азо-гептирезор- (МАОФ), N-метиланабази- α' -азо-6-гваяколом (МАОГ), цинном (ПАГР), N-метиланабази- α' -азо-6-M-аминофенолом N-метиланабази- α' -азо-8-1,5-диоксинафталином (МААН-1,5), N-метиланабази- α' -азо-8-1-нафтол-5-сульфокислотой (МААН-S), N-метиланабази- α' -азо-2-нафтол-6-сульфокислотой (МАНС-2,6), N-метиланабази- α' -азо-8-хромотропной кислотой (МААХР), N-метиланабази- α' -азо-1-P-солью (МААР-Соль).

2. Изучены оптимальные условия образования цветных комплексов меди и основные аналитические характеристики ($\Delta\lambda$, ΔE , $\frac{E_{MeR}}{EHR}$, чувствительность по Сенделу и др.).

3. Определены молярные отношения компонентов в комплексах методом изомолярных серий, сдвига равновесия, изобестической точки и методом насыщения. Установлено, что реагенты МАОР, МАОГР, ПАГР, МААН-S, МАНС-2,6, МААР-Соль взаимодействуют с ионами меди (II) в молярном отношении медь:реагент = 1:2, а реагенты МАОФ, МАОГ, МААН-1,5, МААХР образуют комплексы простейшего состава.

4. Определены истинные значения коэффициентов молярного погашения и константы равновесия реакции комплексообразования меди с изученными азокрасителями рассчитаны константы нестойкости комплексов.

5. Выяснены границы подчинения закону Бера цветных комплексов меди и разработаны новые методы фотоколориметрического определения ее следов.

6. Установлено, что из всех изученных реагентов наиболее целесообразно использовать для фотометрического определения меди МАОГР, МАОФ, МАНС-2,6 и МААР-соль, поскольку комплексообразование с ними протекает в кислых средах, что значительно повышает селективность предложенных методов. Значительные количества алюминия, никеля, ко-

бальта, цинка, хрома, ванадия, марганца и щелочно-земельных металлов не оказывают мешающего влияния. Не мешают фториды, тартраты, цитраты и др.

7. Все предложенные методики фотометрического определения меди проверены на стандартных образцах латуни свинцовисто-медной ЛС-59, дюралюминия 74-б и 69-а, бронзы оловянно-цинковой 149, сталей 27-б и 197, силикатных пород и, кроме того, проанализирован образец удобрения СУМ-1, содержащий медь в качестве микроэлемента.

8. Исследованы индикаторные свойства анабазиповых азокрасителей. Показано, что в качестве металлохромных индикаторов наиболее целесообразно использовать МААР, МААН-S, МААФ и МААР-Соль в присутствии которых титрование меди можно проводить при низких значениях pH.

9. Проведено прямое комплексометрическое титрование меди с индикаторами МААР, МААН-S, МААФ и МААР-Солью в растворах чистых солей и в присутствии посторонних ионов.

Установлено, что значительные количества различных посторонних ионов не влияют на результаты определения меди.

10. Разработанные методики применены к анализу различных образцов бронз и латуни.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Камаева Г., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. Узбекский химический журнал, № 4, 1967.
 2. Камаева Г., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. Научные труды, вып. 3 (17). Вопросы естественных наук. Ташкент—Бухара, 1967 г.
 3. Камаева Г., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. Научные труды, вып. 3 (17). Вопросы естественных наук. Ташкент—Бухара, 1967 г.
 4. Камаева Г., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. Тезисы докладов научно-теоретической конференции Бухарского госпединститута, 1967 г. (в печати).
 5. Камаева Г., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х., Ташходжаев А. Узбекский химический журнал № 5 (в печати).
- Содержание диссертационной работы было доложено на научно-теоретической конференции Бухарского госпединститута (апрель 1967 г.).