

УДК 543.42.062:546.72.2
DOI: 10.17223/24135542/21/5

Н.А. Вердизаде, К.А. Кулиев, К.Р. Алиева

*Азербайджанский государственный педагогический университет
(г. Баку, Азербайджан)*

5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндион как аналитический реагент для экстракционно- фотометрического определения железа(III)

Спектрофотометрическими методами исследовано комплексообразование железа(III) с 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндионом. Найдены оптимальные условия образования и экстракции комплексного соединения и определены соотношения компонентов в комплексе. Установлено, что комплексное соединение образуется в слабокислой среде при оптимальном значении $pH_{opt} = 4,0-5,4$. Максимум в спектре поглощения комплексного соединения в растворе наблюдается при $\lambda = 535$ нм. Молярный коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 3,29 \times 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения железа(III) в различных объектах (образцы почвы, мяса, природных вод). Предлагаемые методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

Ключевые слова: *железо(III), комплексообразование железа(III), экстракционно-фотометрический метод, анилин, определение.*

Введение

Поскольку ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} обладают хромофорными свойствами, в большинстве методов используют реагенты, не содержащие хромофорных групп [1]. Ионы железа образуют очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами. Избирательными реагентами на железо(III) являются соединения, содержащие фенольные ОН-группы. Чувствительность повышается при введении еще одной фенольной ОН-группы в ортоили пери-положение, но это приводит к значительному ухудшению селективности определения [2].

Реагенты, содержащие ОН-группы и донорные атомы азота, считаются наиболее подходящими для определения железа(III) [3, 4]. Методики фотометрического определения железа(III) в виде разнолигандных комплексов с этими реагентами в присутствии третьих компонентов различного класса обладают высокой чувствительностью и избирательностью [5–7]. Одним из классических фотометрических методов определения железа(III) является роданидный метод [1].

Для фотометрического определения железа важнейшими являются ферроиновые хелатообразующие реагенты. Это объясняется прежде всего их высокой селективностью, а также более или менее хорошей чувстви-

тельностью. В основном используют 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и 2,2',2''-трипиридил [2].

Методами спектрофотометрии исследованы разнолигандные комплексы железа(III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты [8].

Разработаны методики фотометрического определения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллолом в присутствии 1,10-фенантролина и α,α' -дипиридила. Разработанные методики применены для определения микроколичеств железа в различных объектах [9, 10].

Нами изучена возможность применения 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндиона (L) для фотометрического определения железа(III).

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 концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Рабочие растворы готовили, разбавляя исходный раствор 0,01 М серной кислотой [1].

Стандартный раствор железа(II), 1 мг/мл, был приготовлен растворением навески соли Мора в воде при подкислении 10 мл концентрированной H_2SO_4 [11]. Растворы с меньшим содержанием железа готовили, последовательно разбавляя стандартный раствор.

В работе использовали 0,01М раствор L в хлороформе. L очищали пересаживанием из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применялся очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KNO_3 . Для создания необходимой кислотности растворов применяли ацетатный буферный раствор. Все использованные реагенты имели квалификацию ч.д.а. или х.ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на фотоколориметре КФК-2. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord-M80.

Электролиз раствора комплекса проводили в U-образной трубке с двумя кранами при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении трех часов.

Результаты и их обсуждение

5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндион синтезировали по методике [12]. Для идентификации синтезированных реагентов использовали элементный анализ и ИК-спектроскопию [13–15].

Предварительные опыты показали, что L с железом(III) образует окрашенный комплекс, который хорошо растворяется в неполярных органических растворителях.

Выбор экстрагента. Для выяснения возможности экстракции разнолигандного комплекса (РЛК) испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали с помощью коэффициента распределения и степени экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекалось 97,5% железа в виде комплекса. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание железа в органической фазе определяли фотометрическим методом с салициловой кислотой после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH. Максимальная оптическая плотность соответствует полному переходу металла в органическую фазу. Из рис. 1 видно, как комплексы железа(III) экстрагируются в хлороформ в диапазоне pH = 3,8–5,2. Экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении pH водной фазы.

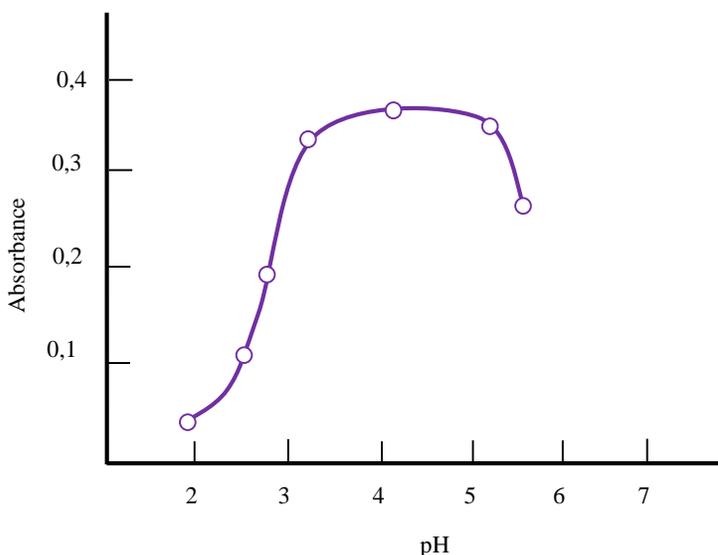


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от pH водной фазы:
 $C_{\text{Fe(III)}} = 3,57 \times 10^{-5}$ М, $C_L = 8,0 \times 10^{-4}$ М; КФК-2, $l = 0,5$ см

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование окрашенного комплекса. Выход комплекса максимален при концентрации L $8,0 \times 10^{-4}$ моль/л.

Комплекс железа с L устойчив в водных и органических растворителях и не разлагается в течение двух суток, а после экстракции больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение пяти минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80°C .

Степень извлечения 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 железа. Коэффициент концентрирования достигает 20.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании железа с L наблюдается при 535 нм (рис. 2). L максимально поглощает при 256 нм. Батохромный сдвиг составляет 279 нм. Контрастность реакций высока: исходный реагент почти бесцветен, а комплекс имеет красно-фиолетовый цвет. Молярный коэффициент поглощения составляет $\varepsilon = 3,29 \times 10^4$.

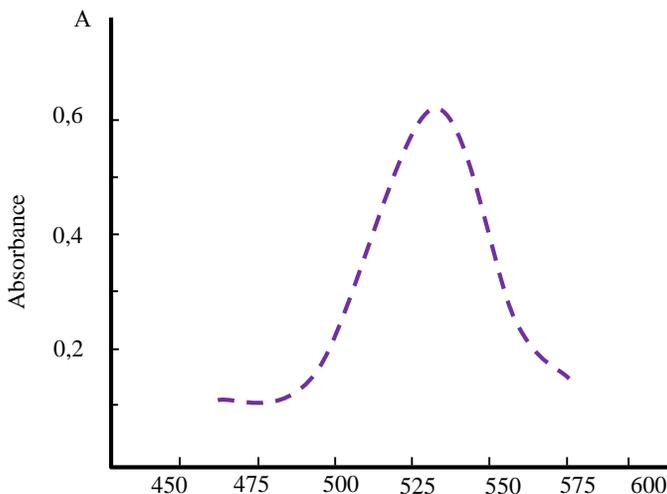


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов железа:
 $C_{\text{Fe(III)}} = 3,57 \times 10^{-5}$ М, $C_L = 8,0 \times 10^{-4}$ М; СФ-26, $l = 1$ см

Состав комплексов и механизм комплексообразования. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой железа является FeOH^{2+} [16, 17]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы L, оказалось равным 1.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, по спектрофотометрическому методу относительного выхода Старика–Барбанеля и прямой линии [18]. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет 1:2 (рис. 3).

Синтезирован и исследован методами химического анализа и ИК-спектроскопии комплекс Fe(III) с L. ИК-спектр комплекса сравнен со спектром реагента. Наблюдаемая полоса в области $1593\text{--}1448\text{ см}^{-1}$ соответствует ароматическому кольцу ($\text{C}=\text{C}$). В ИК-спектрах комплекса в области $3040\text{--}3020\text{ см}^{-1}$ имеются сильные полосы поглощения, связанные с ν_{CH} в ароматическом ядре.

Полосы поглощения при $820\text{--}710\text{ см}^{-1}$, могут быть отнесены к деформационным колебаниям C–H, полосы поглощения при $1610\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ –

к валентным колебаниям фенильных колец, а полосы поглощения при 1380 см^{-1} – к ν_{CN} . ν_{CS} наблюдается при 685 см^{-1} , а ν_{CO} – при 1291 см^{-1} . Полосы поглощения при 440 см^{-1} и 573 м^{-1} соответствуют $\nu(\text{Fe-O})$ и $\nu(\text{Fe-N})$ соответственно [13–15].

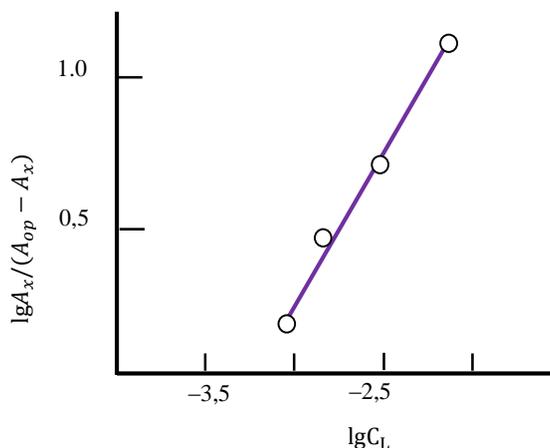


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия:
 $C_{\text{Fe(III)}} = 3,57 \times 10^{-5}\text{ M}$; СФ-26, $l = 1\text{ см}$

Результаты элементного химического анализа L и Fe-L приведены в табл. 1.

Произведенные расчеты показали, что разнолигандный комплекс РЛК в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме ($\Upsilon = 1,05$) [19].

Таблица 1

Результаты элементного анализа L и Fe-L

Соединение	%	С	Н	N	Fe
L	Найдено	54,48	3,25	6,47	–
	Вычислено	54,29	3,19	6,33	–
Fe-L	Найдено	46,83	2,62	5,67	10,95
	Вычислено	46,69	2,53	5,45	10,89

При электролизе раствора комплекса не наблюдалось его передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропуска тока, т.е. он электрически нейтрален. Опыты проводили обычным способом – в U-образной трубке с двумя кранами, при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении трех часов.

Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплекса, комплексообразующую форму центрального иона, мономерность комплекса в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопического и химического анализа, структуру комплекса Fe(III) с L можно представить схематически (рис. 4).

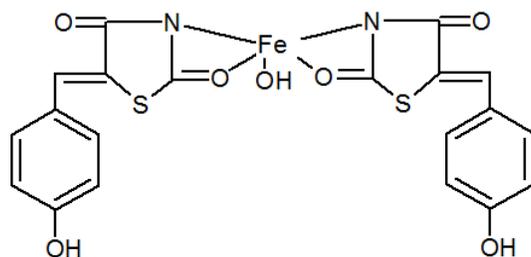


Рис. 4. Предполагаемая структура комплекса Fe(III)-L

В табл. 2 приведены некоторые химико-аналитические характеристики методик определения Fe (III).

Таблица 2

**Влияние посторонних ионов на определение железа с L;
n = 6, P = 0,95, взято 50 мкг Fe(III)**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	S _r
Co(II)	25	Аскорбиновая кислота	50,3	4
Ni(II)	25	–	49,7	2
Cd(II)	200	–	49,5	4
Bi(III)	200	–	50,2	2
Cu(II)	15	Na ₂ S ₂ O ₃	49,5	4
Zr(IV)	50	–	49,8	3
W(VI)	25	Щавелевая кислота	49,6	5
Hg(II)	40	Na ₂ S ₂ O ₃	50,3	5
Ti(IV)	30	–	49,8	3
V(IV)	40	H ₂ O ₂	50,4	4
Mo(VI)	25	NaF	50,2	6
Mn(II)	50	–		
Nb(V)	60	NaF	50,2	4
Ta(V)	60	NaF	49,6	6
UO ₂ ²⁺	50	–	50,5	3
Ag(I)	25	KBr	49,5	4
Катион аммония	1 000	–	50,3	5
Ацетаты	100	–	50,4	5
Тартраты	300	–	50,3	5
Сульфаты	125	–	49,8	4
Тиомочевина	25	–	49,7	5
Фториды	110	–	50,3	5
Оксалаты	50	–	49,8	3
Тиоцианаты	30	–	49,6	5
Иодиды	100	–	50,3	6
Аскорбиновая кислота	300	–	49,8	3
Нитраты	1 000	–	50,6	2
Цианиды	80	–	49,8	3
Цитраты	50	–	49,6	5
EDTA	90	–	50,3	5
Салициловая кислота	10	–	49,8	5

Влияние посторонних ионов. Изучение влияния посторонних ионов на фотометрическое определение железа показало, что определению железа с L не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, а также Al, Ga(III), Tl(III), Pb(II), Ti(IV), Nb(V), Ta(V), цитрат-ион, F⁻, Cl⁻, J⁻, Br⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ и C₂O₄²⁻ (см. табл. 2). Влияние Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) устраняли осаждением Fe(III) аммиаком.

Экстракты разнолигандных комплексов РЛК железа подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,25–16 мкг/мл.

Методом пересечения кривых [18] определен состав разнолигандных комплексов и вычислены их константы устойчивости. Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [20]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 3. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) железа в виде Fe–L.

Экстракционно-фотометрические методы позволяют существенно повысить избирательность и зачастую несколько повысить чувствительность определения элементов за счет концентрирования.

Таблица 3

Химико-аналитические характеристики комплекса железа (III) с L

Параметр	Значение параметра
Окраска	красный
pH _{образования}	3,0–9,0
pH _{оптимальная}	3,8–5,2
λ _{max} , нм	535
Молярный коэффициент поглощения	3,29 × 10 ⁴
Чувствительность, нг/см ²	1,71
R, %	97,5
Уравнение градуировочных графиков	0,032 + 0,27x
Коэффициент корреляции	0,9975
Константа равновесия K _p	6,25
Константа устойчивости β _k	9,5
Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	0,25–16
Предел обнаружения (ПрО) нг/см ³	12
Предел количественного определения (ПрКО), нг/см ³	39

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения железа с некоторыми уже известными методиками.

Таблица 4

Сравнительные характеристики методик определения железа

Степень окисления	Реагент	pH (растворитель)	λ, нм	ε·10 ⁻⁴	Литература
+3	Галловая кислота + анилин	4–5 (n-амиловый спирт)	560	0,44	[21]
+3	Сульфосалициловая кислота	1,2	528	0,38	[2]

Окончание табл. 4

Степень окисления	Реагент	pH (растворитель)	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Литература
+2	Фенантролин	2–9 (изоамиловый спирт)	512	1,1	[11]
+2	Батофенантролин	4–7(хлороформ–этанол)	533	2,24	[1]
+3	L	3,8–5,2 (хлороформ)	535	3,29	

На основании результатов спектрофотометрического исследования железа(III) с L разработаны методики определения железа в различных объектах.

Определение железа в почве. Разработанные методики определения железа применены для определения его в навеске почвы светло-каштанового цвета, взятой из прикаспийской зоны.

Навеску тонко растертой в агатовой ступке почвы (5 г) прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску обрабатывали и растворяли в графитовой чашке при температуре 50–60°C смесью 16 мл концентрированной плавиковой кислоты HF, 5 мл концентрированной азотной кислоты HNO₃ и 15 мл концентрированной соляной кислоты HCl. С целью удаления избытка фтороводорода три раза добавляли в раствор по 8 мл концентрированной азотной кислоты HNO₃ и выпаривали каждый раз до 5–6 мл. После этого раствор переводили в мерную колбу объемом 100 мл и доливали дистиллированную воду до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1 М КОН до получения pH = 5 и 2,0 мл 0,01 М L. После тщательного перемешивания объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесью встряхивали 3 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 540 нм в кювете толщиной 0,5 см. Содержание железа находили по градуировочному графику. Разработанные методики определения содержания железа в почве контролировали широко применяемыми фотометрическими методами. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Определение железа в мясе. Навеску (3 г) говяжьего мяса помещали в фарфоровый тигель и высушивали до удаления влаги, после чего озоляли сначала на открытом огне, затем в муфельной печи при 500°C. Для ускорения озоления вынимали тигель из печи, охлаждали, содержимое тигля смачивали 3%-ным раствором перекиси водорода H₂O₂, подсушивали на водяной бане и в сушильном шкафу и вновь прокаливали до получения однородной массы бурого цвета. В охлажденную золу дважды прибавляли по 2 мл 2 М раствора HCl, нагревали на водяной бане, перемешивая стеклянной палочкой. Фильтровали в химический стакан, нагревали на водяной бане до 60°C, прибавляли 5 мл 1%-ного раствора алюмоаммонийных квасцов, 5 г NH₄Cl и концентрированный раствор аммиака NH₄OH. Для коагуляции осадка гидроксида железа и алюминия раствор выдержали при 60°C. Стакан и осадок промывали пять раз горячей водой с добавлением нескольких капель NH₄OH. Осадок растворяли в 10 мл 2 М HCl, фильтро-

вывали в колбу вместимостью 100 мл и доводили объем до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвотную часть полученного раствора и в нем определяли содержание железа с L. Результаты определения представлены в табл. 5.

Таблица 5
Результаты определения железа в различных объектах; n = 6, P = 0,95

Метод	\bar{X} , % (10^{-2})	S (10^{-2})	S _r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
<i>Почва</i>				
ААС	2,72	0,106	0,039	$(2,72 \pm 0,11) \times 10^{-2}$
Роданидный	2,70	0,113	0,042	$(2,70 \pm 0,12) \times 10^{-2}$
L	2,68	0,094	0,035	$(2,68 \pm 0,10) \times 10^{-2}$
<i>Мясо</i>				
Роданидный	2,92	0,134	0,045	$(2,92 \pm 0,14) \times 10^{-2}$
Сульфосалицилатный	2,95	0,127	0,043	$(2,95 \pm 0,13) \times 10^{-2}$
L	2,91	0,105	0,036	$(2,91 \pm 0,11) \times 10^{-2}$

Определение железа(III) в природных водах. 500 мл природной воды упаривали до 25 мл, выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат с промывными водами переносили в колбу на 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Затем в делительную воронку отбирали аликвотную часть, вводили определенное количество железа(II) в области прямолинейности градуировочного графика и определяли содержание железа с L. Установлено, что содержание железа в природной воде составляет 0,140 мкг/мл. Среднее относительное стандартное отклонение определения – 0,03.

Литература

1. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
2. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. 286 с.
3. Упор Э., Махой М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М. : Мир. 1985. 359 с.
4. Коломиец Л.Л. и др. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа(III) 4-(2-пиридилазорезорцином) в бинарных смесях // Журнал аналитической химии. 1999. № 54 (1). С. 34–36.
5. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium // Journal Analytical Letters. 2003. № 36 (3). P. 699–717.
6. Рустамов Н.Х., Алиева А.А., Агамалиева М.М. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с ароматическими диаминами и динитробензолазосалициловой кислоты // Химические проблемы. 2003. № 2. С. 83–86.
7. Алиева А.А., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение железа (III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо]бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов // Вестник БГУ. 2006. № 2. С. 35–39.
8. Рустамов Н.Х., Керимова А.А. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 75 (5). С. 3–8.

9. Нагиев Х.Д. и др. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль. 2013. № 17 (1). С. 107–111.
10. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Mamedova Sh.A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron (III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines // Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2019. V. 41 (6). P. 993–1003.
11. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М. : Высшая школа, 1976. 280 с.
12. Storr T.J. A tesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of PhD in the faculty of graduate studies (chemistry). The University of British Columbia. 2005. 61 p.
13. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений / пер. с англ. С.С. Юфита. М. : Мир, 1983. 703 с.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. Л.В. Христенко; под ред. Ю.А. Пентина. М. : Мир, 1991. 535 с.
15. Bellami L. Infrakrasnie spectra slojnikh molecule (The infrared spectra of complex molecules). М. : Mir, 1991. 592 p.
16. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. № 22 (1). Р. 57–64.
17. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22–27.
18. Булагов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.–Л. : Химия, 1986. 432 с.
19. Ахмедли М.К. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталейнами // Журнал неорганической химии. 1974. № 19 (8). С. 2007–2012.
20. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высш. школа, 1991. 250 с.
21. Ализаде Т.Д., Гамидзаде Г.А., Ганиева Э.М. Разнолигандные комплексы железа(III) с галловой кислотой и анилином. Экстракционно-фотометрическое определение железа // Журнал аналитической химии. 1978. № 33 (2). С. 332–335.

Информация об авторах:

Кулиев Керим Аваз оглы, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Алиева Коңул Расим кызы, научный сотрудник кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 21, 48–59. DOI: 10.17223/24135542/21/5

N.A. Verdizadeh, K.A. Kuliev, K.R. Alieva

Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan)

5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione as analytical reagents for the extraction-photometric determination of iron(III)

The complexation of iron (III) with 5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione has been studied by spectrophotometric methods. The optimal conditions for the for-

mation and extraction of the complex compound were found, and the ratios of the components in the complex have been found. It was found that the complex compound is formed in a weakly acidic environment at the optimum pH(optimal) = 4.0–5.4. The maximum in the absorption spectrum of the complex compound in solution is observed at $\lambda = 535$ nm. The molar absorption coefficient is equal to $= 3.29 \times 10^4$. Based on the data obtained, photometric methods for the determination of iron (III) in various objects (samples of soil, meat, natural waters) have been developed. The proposed techniques are characterized by good reproducibility and low detection limits.

Keywords: *iron (III), complexation of iron (III), extraction-photometric method, aniline, determination.*

References

1. Marchenko Z.; Balczechak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moskva: Binom. Laboratoriya znaniy. 2007, 711. In Russian
2. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoy khimii [Complex compounds in analytical chemistry]. Umland F. [i dr.]. Moskva: Mir. 1975, 286. In Russian
3. Upor E.; Makhoi M.; Novak D. Fotometricheskie metody opredeleniya sledov neorganicheskikh soedinenij [Photometric methods for the determination of traces of inorganic compounds]. Moskva: Mir. 1985, 359. In Russian
4. Ispolzovanie proizvodnoj spektrofotometrii dlya izbiratel'nogo opredeleniya nikelya, kobalta, medi i zheleza (III) 4-(2-piridilazorezorcizinom) v binarnykh smesyakh [Derivative spectrophotometry for the selective determination of nickel, cobalt, copper and iron (III) 4-(2-pyridylazoresorcinol) in binary mixtures]. L.L. Kolomicz [i dr.]. Zhurnal analiticheskoy khimii. 1999, 54(1), 34–36. In Russian
5. Safavi A.; Mir M.; Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium. Journal Analytical letters. 2003, 36(3), 699–717.
6. Rustamov N.Kh.; Alieva A.A.; Agamaliyeva M.M. Ekstrakcionno-fotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s aromatcheskimi diaminami i dinitrobenzolazosalicilovoy kisloty [Extraction-photometric determination of iron (III) with aromatic diamines and dinitrobenzene-azosalicylic acid]. Khimicheskie problemy. 2003, 2, 83–86. In Russian
7. Alieva A.A.; Mamedova M.F.; Chyragov F.M. Spektrofotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s bis-[2,3,4-trigidroksifenilazo]benzidinom i gidrofobnymi aminami v vide raznoligandnykh kompleksov. Vestnik BGU. 2006, 2, 35–39. In Russian
8. Rustamov N.Kh.; Keramova A.A. Ekstrakcionno-fotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s geteroziklicheskimi diaminami i azoproizvodnymi salicilovoy kisloty [Extraction-photometric determination of iron (III) with heterocyclic diamines and azo derivatives of salicylic acid]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2009, 75(5), 3–8. In Russian
9. Opredelenie mikro-kolichestv zheleza v fruktakh [Determination of micro-amounts of iron in fruits]. Kh.D. Nagiev [i dr.]. Analitika i kontrol. 2013, 17(1), 107–111. In Russian
10. Kuliev K.A.; Verdizade N.A.; Mamedova Sh.A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron (III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines. Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2019, 41(6), 993–1003.
11. Peshkova V.M.; Gromova M.I. Metody absorbcionnoj spektroskopii v analiticheskoy khimii [Methods of absorption spectroscopy in analytical chemistry]. Moskva: Vysshaya shkola, 1976, 280. In Russian
12. Timothy J. Storr. A tesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the PhD degree in the faculty of graduate studies (chemistry). The university of British Columbia. 2005, 61.

13. Shriner R.L., Fuson R.C., Curtin D.Y., Morrill T.C. Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy [The Systematic Identification of Organic Compounds]: Per. s angl. S.S. Yufit. Moskva: Mir, 1983. In Russian
14. Nakamoto K. IK-spectr KR neorganicheskikh i koordinatsionnikh soedineniy [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moskva: Mir. 1991, 536. In Russian
15. Bellami L. Infrazrasnie spectra slojnikh molecule [The infrared spectra of complex molecules]. Moskva: Mir. 1991, 592. In Russian
16. Nazarenko V.A.; Biryuk E.A. Issledovanie khimizma reakcij ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [Investigation of the chemistry of reactions of ions of multivalent elements with organic reagents]. Zhurnal analiticheskoy khimii. 1967, 22(1), 57–64. In Russian
17. Nazarenko V.A. Vzaimodejstvie ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents]. Tr. komis. po analit. khimii AN SSSR. Moskva: Nauka, 1969, 17, 22. In Russian
18. Bulatov M.I.; Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza [A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. M.-L.: Khimiya, 1986, 432. In Russian
19. O khimizme vzaimodejstviya ionov galliya s nekotorymi sulfoftaleinami [On the chemistry of interaction of gallium ions with some sulfophthaleins]. M.K. Akhmedli. Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1974, 19(8), 2007–2012. In Russian
20. Dorokhova E.N.; Prokhorova G.V. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. Moskva: Vysshaya shkola, 1991, 250. In Russian
21. Alizade T.D.; Gamidzade G.A.; Ganieva E.M. Raznoligandnye komplekсы zheleza (III) s gallovoj kislotoj i anilinom. Ekstrakcionno-fotometriceskoe opredelenie zheleza [Mixed-ligand complexes of iron (III) with gallic acid and aniline. Extraction-photometric determination of iron]. Zhurnal analiticheskoy khimii, 1978, 33(2), 332–335. In Russian

Information about the authors:

Kuliyev Kerim Avaz oglu, PhD in Chemistry, Assistant professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Verdizadeh Nail Allahverdi kizi, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: verdizade45@mail.ru

Alieva Konul Rasim kizi, Researcher, Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru