

УДК 543.552:546.681:546.682:667.281

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Ga(III) ТА In(III) З ДЕЯКИМИ О,О'-ДИГІДРОКСИЗАМІЩЕНИМИ АЗОБАРВНИКАМИ

С. Писаревська¹, Л. Дубенська¹, В. Дутка¹, Я. Ковальський²,
С. Плотича¹, С. Творинська¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Національний університет “Львівська політехніка”,
бул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,
e-mail: pysarevska_s@yahoo.com

Методами спектрофотометрії та вольтамперометрії досліджено комплексоутворення іонів Ga(III) та In(III) з о,о'-дигідроксизаміщеними азобарвниками – еріохромом червоним В, еріохромом чорним Т, еріохромом синім SE, кальконом і кальцесом. Іони Ga(III) утворюють комплексні сполуки з усіма дослідженими реагентами, тоді як In(III) – лише з еріохромом червоним В і еріохромом чорним Т. Методами ізомольарних серій та молярних відношень визначено співвідношення компонентів у комплексах та оцінено їхню стійкість. Методом Назаренка з'ясовано, що у комплексоутворенні беруть участь іони M^{3+} чи MOH^{2+} (залежно від рН розчину). Обчислено кількість іонів H^+ , що їх витісняють іони металів з лігандів. На підставі одержаних експериментальних результатів та квантово-хімічних розрахунків записано ймовірні рівняння реакцій комплексоутворення і ймовірні структурні формули комплексів.

Ключові слова: вольтамперометрія, спектрофотометрія, азобарвники, галій, індій, комплексоутворення.

На реакціях комплексоутворення ґрунтується визначення іонів металів різними хімічними та фізико-хімічними методами [1]. Як комплексоутворювальні реагенти здебільшого використовують органічні сполуки різних класів. Незважаючи на різноманіття відомих органічних речовин, необхідний пошук реагентів, які селективно взаємодіють з окремими йонами металів. Синтез нових органічних реагентів чи пошук серед уже відомих з найбільш відповідними функціональними групами для утворення комплексних сполук (КС) з окремими йонами металів дасть змогу отримати нові аналітичні форми йонів металів і розробити чутливі та селективні методики їхнього визначення. Тому дослідження взаємодії між йонами металів і органічними реагентами є перспективним напрямом сучасної аналітичної хімії. Систематичне вивчення та узагальнення результатів дослідження реакцій комплексоутворення і характеристик утворених КС дасть змогу виокремити найбільш придатні реагенти чи функціональні групи для визначення окремих іонів металів різними методами.

Раніше ми досліджували електрохімічну поведінку іонів Ga(III) та In(III) з деякими о,о'-дигідроксизаміщеними азобарвниками, обрали умови та розробили вольтамперометричні (ВА) методики їхнього визначення [2, 3]. Для того щоб керувати хімічною реакцією, яка є основою методики визначення, впливати на вихід

продуктів та умови їхнього утворення, необхідно знати, як ця реакція відбувається і як впливають на неї різні чинники. Нижче наведено особливості утворення і деякі характеристики КС Ga(III) та In(III) з азобарвниками – еріохромом червоним В (ЕЧВ), еріохромом чорним Т (ЕЧТ), еріохромом синім SE (ECSE), кальконом (КЛК) і кальцесом (КЛС) в оптимальних умовах ВА визначення металів.

Вольтамперометричні дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці в поєднанні з персональним комп'ютером [4]. Використовували трьохелектродну електролітичну комірку, яка складається з робочого ртутного краплинного електрода (р. к. е.), насиченого каломелевого електрода (н. к. е.) порівняння та платинового допоміжного електрода. Характеристики р.к.е.: $m = 4,6 \times 10^{-4}$ г/с; $\tau_3 = 10,8$ с у 0,2 М розчині NH_4Cl без накладання напруги поляризації. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищеним аргоном протягом 10–15 хв.

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектроколориметрі SPEKOL-11 та спектрофотометрі НАСН DR/4000 V у кюветах з товщиною поглинального шару 10 мм.

Значення рН контролювали потенціометрично рН-метром MV 870 DIGITAL-pH-MESSGERÄT з аргентумохлоридним електродом порівняння. Необхідне значення рН підтримували ацетатним та аміачним буферними розчинами.

Вихідні стандартні розчини Ga(III) та In(III) (10^{-2} М) отримували розчиненням точної наважки металу, яка містить 0,999 масової частки основної речовини у суміші концентрованих HCl та HNO_3 (“х.ч.”). Стандартизували розчини металів комплексонометричним титруванням [5, 6].

Вихідні стандартні розчини барвників (10^{-3} М) готували розчиненням точних наважок у водно-спиртових розчинах. Вміст спирту становив 10 % для КЛК (BDH, analytical grade) і КЛС (POCH S.A., Poland, analytical grade), 25 % для ECSE (Acros organics, analytical grade), 40 % для ЕЧВ (Chemapol, analytical grade) та 50 % для ЕЧТ (Реахим, ч.д.а.).

Робочі розчини готували з вихідних розчинів розведенням їх у мірних колбах двічі перегнаною водою безпосередньо перед проведенням дослідів.

Взаємодія Ga(III) з ЕЧВ, ЕЧТ, КЛК, КЛС та ECSE. Взаємодія йонів Ga(III) з азобарвниками ЕЧВ, ЕЧТ, КЛК, КЛС та ECSE супроводжується зміною забарвлення розчину реагентів (табл. 1). Отримано спектри поглинання у видимій ділянці хвиль для незв'язаних реагентів і за наявності йонів Ga(III) (рис. 1). Виявлено, що абсорбційні спектри $\text{H}_n\text{R-Ga(III)}$ (де H_nR – досліджені азобарвники) є відмінними від спектрів вільних реагентів: максимум смуги поглинання зміщується у довгохвильову ділянку на 20–35 нм і збільшується оптична густина розчину. Лише у випадку ECSE і ЕЧВ (при рН 8,0) за наявності йонів Ga(III) оптична густина розчину зменшується.

Таблиця 1

Деякі характеристики КС Ga(III) з азобарвниками

Реагент	ЕЧВ	ЕЧТ	КЛК	КЛС	ECSE
Забарвлення реагенту	Жовте	Червоне	Рожеве	Фіолетове	Рожеве
Забарвлення КС	Червоне	Фіолетове	Рожево-фіолетове	Рожеве	Фіолетове
рН	4,5; 8,0	4,5	4,9	4,5	5,4
$\Delta\lambda^{\max} = \lambda^{\max}_{\text{реагенту}} - \lambda^{\max}_{\text{КС}}$, нм	35	30	30	20	20

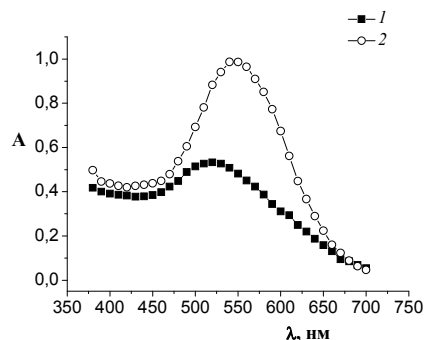


Рис. 1. Електронний спектр поглинання ЕЧТ без (1) та за наявності (2) йонів Ga(III);
 $C_{\text{ECHT}} = C_{\text{Ga(III)}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 4,5

Зміни в абсорбційних спектрах реагентів є свідченням взаємодії між іонами Ga(III) та ЕЧВ, ЕЧТ, КЛК, КЛС чи ЕССЕ. Результат цієї взаємодії – утворення забарвлених КС. Виникнення нового забарвлення свідчить про те, що під час комплексоутворення атоми Оксигену та Нітрогену ліганду, які входять до системи спряжених кратних зв'язків, відповідальних за поглинання енергії, віддають свою неподілену пару електронів металу-комплексоутворювача [7].

Для дослідження КС (визначення співвідношення компонентів у КС та оцінення їхньої стійкості) можна використати спектрофотометричні (СФ) методи. Досліджені реакції комплексоутворення є мало контрастними, тому СФ вимірювання виконували за довжини хвилі, де простежується мінімальне поглинання реагенту. Як розчин порівняння використовували розчин азобарвника відповідної концентрації. Оскільки спектр поглинання Ga(III)–КЛС майже повністю перекривається зі спектром поглинання КЛС, то застосування СФ для вивчення цієї КС є неможливим.

Використовували СФ методи ізомольярних серій та молярних відношень для дослідження КС Ga(III) з ЕЧВ, ЕЧТ, ЕССЕ та КЛК. На рис. 2 показано відповідні залежності на прикладі КС Ga(III) з КЛК. Результати визначень для інших КС наведено в табл. 2.

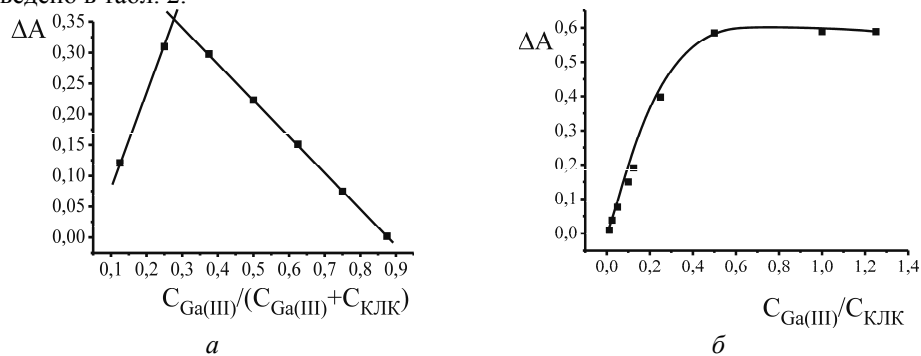


Рис. 2. Метод ізомольярних серій (а) та молярних співвідношень (б) для Ga(III)–КЛК,
 $C_{\text{сум}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (для а); $C_{\text{КЛК}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (для б), pH 4,9

Раніше ми досліджували електрохімічну поведінку ЕЧВ, ЕЧТ, КЛК, КЛС та ЕССЕ за наявності йонів Ga(III) на р.к.е. [3]. Комплексні сполуки, які утворюються під час взаємодії Ga(III) з дослідженими азобарвниками, є електроактивними. На отриманих вольтамперограмах реєстрували окремий пік відновлення КС $H_nR-Ga(III)$. Струм у піку відновлення КС прямолінійно збільшувався зі збільшенням концентрації КС.

Принцип методу ізомолярних серій можна використати для вимірювання будь-якої характеристики, яка пропорційна до кількості (концентрації) продукту реакції [8]. Тому метод ізомолярних серій з успіхом можна застосувати у ВА варіанті, якщо простежується лінійна залежність між струмом відновлення КС і її концентрацією. Таку залежність спостерігали у разі відновлення КС Ga(III) з азобарвниками. З цієї причини використовували метод ізомолярних серій у ВА варіанті для визначення співвідношення компонентів у КС (рис. 3, табл. 2).

Для визначення складу КС та оцінювання стійкості застосовують ВА варіант методу молярних відношень. Якщо реакція комплексоутворення відбувається повільніше, ніж відновлення ліганду, то отримують два ВА піки чи хвилі – перший пік (хвиля) відповідає відновленню вільного ліганду, а другий – КС. У такому разі концентрацію вільного ліганду визначають безпосередньо за висотою першого піка чи хвилі. Склад і стійкість комплексу визначають із залежності висоти піка від концентрації металу. Будують графік залежності висоти піка відновлення вільного ліганду від співвідношення C_M/C_L . Координати точки перетину дотичної, проведеної до початкового відрізка кривої, з віссю абсцис характеризують склад комплексу [9].

У разі відновлення Ga(III) з дослідженими азобарвниками на вольтамперограмах реєструють одночасно і пік відновлення КС, і пік незв'язаного реагенту. Струм відновлення вільного реагенту зменшується зі збільшенням концентрації Ga(III). Тому для визначення співвідношення компонентів у КС використали метод молярних відношень у ВА варіанті. На рис. 4 зображено відповідну залежність.

У випадку відновлення КС Ga(III) з ЕЧТ залежність струму відновлення піка, вільного ЕЧТ від $C_{Ga(III)}$, є нелінійною, що не дає змоги використати ВА варіант методу молярних співвідношень. Співвідношення компонентів у КС Ga(III) з ЕЧТ визначали лише методом ізомолярних серій, використовуючи лінійну залежність струму відновлення КС від концентрації Ga(III). Результати проведених ВА досліджень наведено у табл. 2.

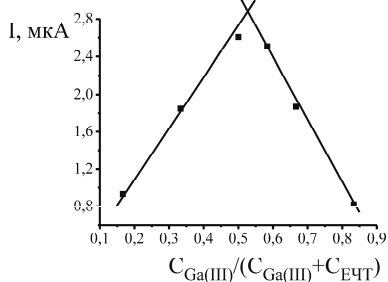


Рис. 3. Залежність струму піка КС від складу ізомолярних розчинів Ga(III)–ЕЧТ, $C_{сум} = 6 \cdot 10^{-5}$ М, рН 4,5

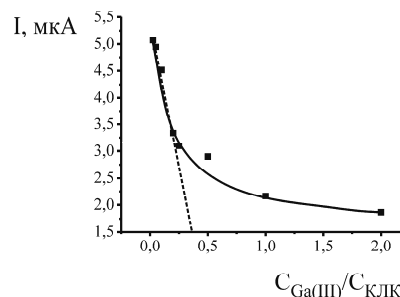


Рис. 4. Залежність струму піка відновлення вільного КЛК від співвідношення $C_{Ga(III)} / C_{КЛК}$; $C_{КЛК} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, рН 4,9

Залежності отримані методом ізомольарних серій та молярних відношень, свідчать про утворення КС зі співвідношенням компонентів Ga(III):ЕЧТ=1:1, Ga(III):ЕЧВ=1:2 при рН 4,5 та 8,0, Ga(III):ліганд=1:3 у випадку КЛК, КЛС та ЕССЕ. Результати, отримані ВА та СФ методами, добре узгоджуються між собою.

Для йонів Ga(III) характерним є утворення у водних розчинах стійких гідроксидних комплексів. У реакціях комплексоутворення можуть брати участь різні гідроксидні комплекси металу, що залежить від рН розчину. Важливо визначити, яка з форм Ga(III) бере участь в утворенні комплексу з азобарвниками. Для цього використовували метод Назаренка [10].

З метою визначення форми гідроксидного комплексу, який є у складі КС, розраховують a , що входить у логарифмічне рівняння $\lg a = \lg K_{\text{рівн}} + q \cdot \text{pH}$, де q – кількість витіснених іонів H^+ з молекул лігандів, за формулою

$$a = \frac{[\text{M}(\text{OH})_i (\text{H}_{n-q}\text{L})_p]}{[\text{M}(\text{OH})_i][\text{H}_{n-q}\text{L}]^p}$$

Рівноважні концентрації йона-комплексоутворювача $\text{M}(\text{OH})_i^{3-i}$, ліганду та КС обчислювали із залежностей струму відновлення вільного ліганду без та за наявності йона Ga(III) від рН розчину. Для кожного з можливих гідроксидних комплексів будували залежність $\lg a$ від рН. Прямолінійна залежність з цілочисловим значенням тангенса кута нахилу, свідчить про те, у якому стані перебуває йон металу у КС. Значення кутового коефіцієнта відображає кількість іонів H^+ , що їх витісняє катіон металу у процесі комплексоутворення. На рис. 5 показано залежності $\lg a$ –рН для КС Ga(III) на прикладі КЛС. У табл. 3 наведено значення кутового коефіцієнта ($\text{tg} \alpha$) прямих $\lg a$ –рН, отриманих для різних форм Ga(III).

Для вивчення взаємодії йонів Ga(III) з ЕЧТ метод Назаренка застосувати не можна через нелінійність залежності $I_{\text{ЕЧТ}}$ від $C_{\text{Ga(III)}}$.

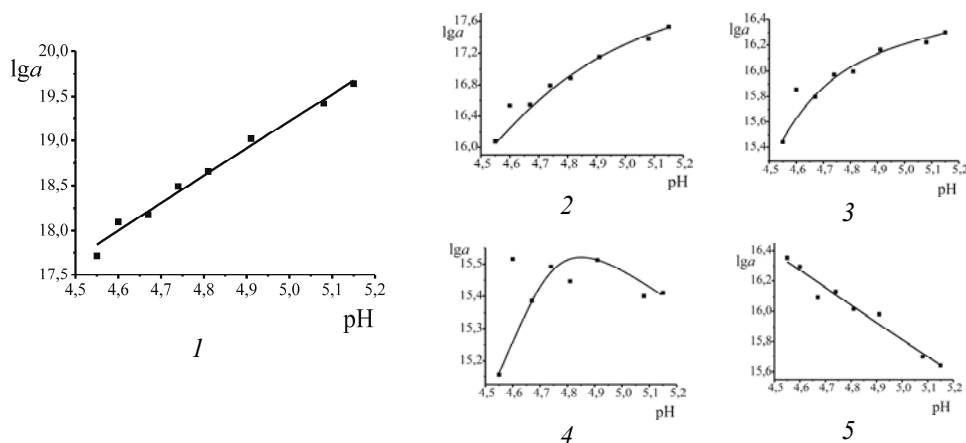


Рис. 5. Залежність $\lg a$ від рН для комплексів Ga(III) з КЛС, обчислені для Ga^{3+} (1); GaOH^{2+} (2); $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ (3); $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (4); $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ (5), $C_{\text{Ga(III)}} = C_{\text{КЛС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М

Отже, участь у комплексоутворенні беруть іони Ga^{3+} , якщо реакція відбувається у слабкокислому середовищі, чи GaOH^{2+} , якщо реакція відбувається у

слабколужному середовищі. Експериментально визначені форми йонів Ga(III), які входять до складу КС, є менш гідролізованими порівняно з відомими в літературі на фоні індиферентних електролітів [11]. Це пояснюють координаційним насиченням комплексоутворювача лігандами.

Під час взаємодії з ЕЧВ іони Ga(III) витісняють два йони H^+ з лігандів, а під час взаємодії з КЛК та КЛС – три йони H^+ .

Методи ізомолярних серій та молярних співвідношень дають змогу оцінити стійкість КС. Загальні умовні константи стійкості розраховували згідно з [8, 9] у ВА та СФ варіантах (див. табл. 2).

Таблиця 2

Співвідношення компонентів у КС та значення логарифма загальних констант стійкості КС Ga(III) з азобарвниками

Реагент	рН	Форма Ga(III)	Співвідношення Ga(III):ліганд	lg β		
				ВА		СФ
				метод молярних співвідношень	метод ізомолярних серій	метод ізомолярних серій
ЕЧВ	4,5	Ga ³⁺	1:2	10,0±0,2	10,0	9,7
	8,0	GaOH ²⁺	1:2	9,6±0,1	9,7	–
ЕЧТ	4,5	–	1:1	–	5,3	5,2
КЛК	4,9	Ga ³⁺	1:3	13,6±0,2	13,9	13,6
КЛС	4,5	Ga ³⁺	1:3	14,0±0,3	13,6	–
ECSE	5,4	–	1:3	–	15,6	15,4

Примітка: “–” неможливо виконати експеримент або не досліджували.

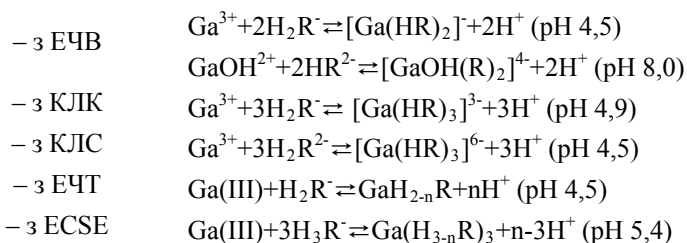
Таблиця 3

Значення кутового коефіцієнта (tg α) для різних форм Ga(III)

Реагент	рН	tg α	Форма Ga(III)
ЕЧВ	4,5	2,0	Ga ³⁺
		1,1	GaOH ²⁺
		–	Ga(OH) ₂ ⁺
	8,0	–	Ga(OH) ₃
		–	Ga(OH) ₄ [–]
		–1,9	Ga(OH) ₄ [–]
КЛК	4,9	3,5	Ga ³⁺
		2,0	GaOH ²⁺
		1,5	Ga(OH) ₂ ⁺
	4,5	–	Ga(OH) ₃
		–	Ga(OH) ₄ [–]
		–1,0	Ga(OH) ₄ [–]
КЛС	4,9	3,0	Ga ³⁺
		–	GaOH ²⁺
		–	Ga(OH) ₂ ⁺
	4,5	–	Ga(OH) ₃
		–	Ga(OH) ₄ [–]
		–	Ga(OH) ₄ [–]

Примітка: “–” нелінійна залежність lg α –рН.

На підставі експериментальних даних і літературних відомостей про форми існування відповідних азобарвників в умовах взаємодії [12] процес комплексоутворення Ga(III) з азобарвниками можна описати такими ймовірними рівняннями:



Згідно з літературними даними про взаємодію іонів металів з о,о'-дигідроксизаміщеними азобарвниками, участь у комплексоутворенні беруть гідроксигрупа азогрупи. З метою підтвердження імовірної будови КС Ga(III) з ЕЧВ, ЕЧТ, КЛК, КЛС та ECSE ми виконали квантово-хімічні розрахунки. Для знаходження оптимальної геометрії, зарядів на атомах, між'ядерних віддалей у КС Ga(III) використали напівемпіричну програму MOPAC2009 [13] з графічним інтерфейсом Winmostar3 [14]. Оптимізацію геометричної будови провели методом РМ6.

На рис. 6 зображено оптимальну геометричну будову сполуки Ga(III) з ЕЧТ і ЕЧВ. Ga(III) у КС з азобарвниками утворює тетраедр з атомом N і двома атомами O ліганду. У разі збільшення кількості лігандів їхнє розміщення у просторі ускладнюється. У КС зі співвідношенням компонентів Ga(III):R=1:2 залишки азобарвників розташовуються у двох перпендикулярних площинах. У КС Ga(III):R=1:3 атоми O, N і Ga утворюють два тетраедри, у вершинах яких розміщений атом металу. Утворення КС призводить до зміни кута між двома конденсованими частинами лігандів.

Обчислений надлишковий заряд на атомах N азогрупи у КС і між'ядерна віддаль від N до M є різними. Відстань від ближчого атома N до Ga становить 1,9–2,3 Å (залежно від природи ліганду), що свідчить про можливість утворення координаційного зв'язку між N і Ga. До того ж, участь в комплексоутворенні може брати неподілена пара електронів лише одного атома Нітрогену азогрупи. Довжина зв'язку Ga–O є в межах 1,8–2,0 Å. Це добре корелює з відомими в літературі значеннями, отриманими експериментально [15].

Додатково обчислено потенціал іонізації ($I_x = 8,675$ і $8,962$ eV для КЛК–Ga і КЛК, відповідно), дипольний момент ($\mu = 35,9$ і $8,1$ D для КЛК–Ga і КЛК, відповідно), площу ($S = 761,0$ і $365,5$ Å² для КЛК–Ga і КЛК, відповідно) та об'єм ($V = 1\,215,2$ і $412,3$ Å³ для КЛК–Ga і КЛК, відповідно) КС і відповідного реагенту.

Від'ємне значення енергії утворення КС ($\Delta H_f = -2675,7$ кДж/моль для КЛК–Ga) свідчить про можливість існування хелатів із запропонованими структурами.

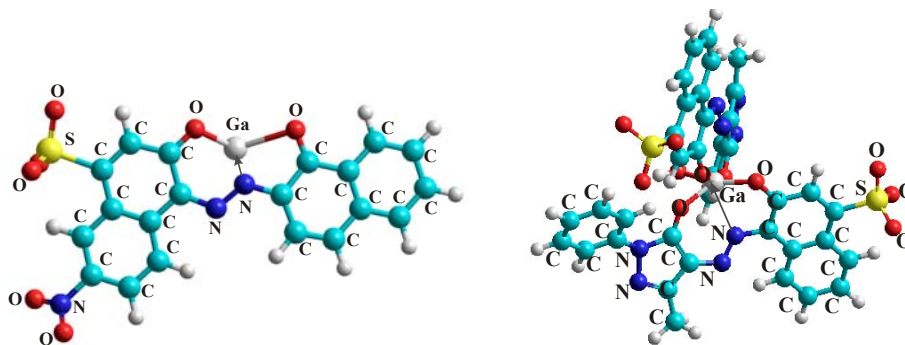


Рис. 6. Імовірні структурні формули КС Ga з ЕЧТ (1) і ЕЧВ (2)

Взаємодія In(III) з ЕЧТ, КЛК, КЛС та ЕССЕ. На відміну від Ga(III), додавання розчину In(III) до розчинів КЛК, КЛС, ЕССЕ не впливає на забарвлення реагентів, а зміни в абсорбційних спектрах є незначними. Це свідчить про відсутність комплексоутворення. Наявність іонів In(III) зумовлює зміну забарвлення тільки розчину ЕЧТ, що супроводжується bathochromним зсувом максимуму поглинання ($\Delta\lambda = 40$ nm) в електронному спектрі поглинання барвника (рис. 7). Отже, взаємодія In(III) та ЕЧТ супроводжується комплексоутворенням. Однак спектри поглинання КС та реагенту майже повністю перекриваються, що не дає змоги використати СФ методи для дослідження КС.

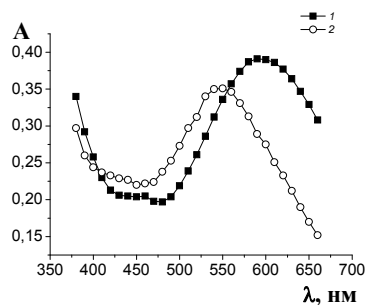


Рис. 7. Електронний спектр поглинання ЕЧТ, за відсутності (1) та за наявності (2) іонів In(III); $C_{\text{EЧТ}} = C_{\text{In(III)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ M, pH 8,5

Автори [16] описали електрохімічну поведінку In(III) з ЕЧТ. Як у разі КС Ga(III) з ЕЧТ, виявлено пік відновлення КС In(III)–ЕЧТ, струм якого лінійно змінюється із концентрацією КС. Це використали для визначення співвідношення компонентів у КС вольтамперометричним методом. З'ясовано, що у слабкокислій ділянці (pH 5,0) утворюється КС зі співвідношенням In(III):ЕЧТ=1:2 [16].

Ми дослідили комплексоутворення In(III) з ЕЧТ у слабколужній ділянці (pH 8,3). З цією метою використали метод ізомольярних серій у ВА варіанті. Залежність струму піка відновлення КС від складу ізомольярних розчинів свідчать про утворення сполуки зі співвідношенням In(III):ЕЧТ=1:2 (див. рис. 8).

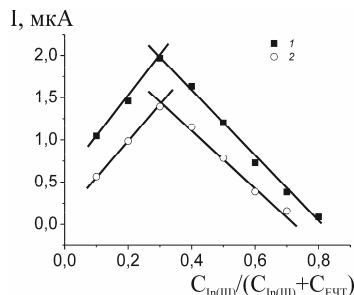


Рис. 8. Залежність струму піка відновлення КС In(III)–ЕЧТ при $C_{\text{сум}}=1 \cdot 10^{-4}$ М (1) та $C_{\text{сум}}=6 \cdot 10^{-5}$ М (2), рН 8,3 від складу ізомолярних розчинів

Обчислено загальну константу стійкості КС, яка становить $\lg\beta=10,6\pm 0,2$.

Отже, Ga(III) утворює КС з усіма дослідженими азореагентами, про що свідчить зміна забарвлення розчинів азобарвників у разі додавання іонів Ga(III), зміни в абсорбційних спектрах реагентів та виникнення нових піків на вольтамперограмах. На відміну від Ga(III), In(III) утворює КС тільки з ЕЧТ і ЕЧВ, що досліджено раніше [17]. Різну здатність Галію й Індію, як аналогів, до утворення КС з азобарвниками автори [18] пояснюють розміром іонів Ga(III) і In(III). Галій розташовується відразу після першого десятка перехідних $3d$ -елементів, для яких особливо сильним є d -стиснення [19]. Тому йонний радіус Ga є меншим, ніж у його важчих аналогів, і лише незначно більшим від радіуса йона Al^{3+} ($\text{Al}^{3+} - 0,52 \text{ \AA}$, $\text{Ga}^{3+} - 0,60 \text{ \AA}$, $\text{In}^{3+} - 0,81 \text{ \AA}$ [15]). Такий ефект веде до посилення взаємодії зовнішніх електронів з ядром. Більший розмір йона In(III) зумовлює протилежний ефект. Тому вакантні орбіталі йона Ga(III) є ліпшими акцепторами електронів від ліганду, ніж у Al(III) чи In(III) [18]. Такі особливості комплексоутворення Ga і In можна використати для розроблення селективних методик визначення Ga за наявності значних надлишків In.

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир. 1975.
2. Писаревська С., Дубенська Л., Семенюк І. та ін. Вольтамперометрія In(III) у присутності деяких о,о'-дигідроксизаміщених азобарвників // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 140–147.
3. Pysarevska S., Dubenska L., Shajnoga N. et al. Polarographic investigation of reduction processes of gallium(III) complexes with some o,o'-dihydroxysubstituted azodyes // Chem. Met. Alloys. 2009. N 2. P. 194–201.
4. Karbovnyck I., Dubenska L., Poperechna N. Computer-based polarograph // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 125–128.
5. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия. 1988.
6. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. М.: Наука. 1973.
7. Бородкин В.Ф. Химия красителей. М.: Химия. 1981.
8. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989.

9. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979.
10. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов галлия // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 13. С. 1574–1580.
11. *Baes Jr. C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. Florida, Malabar: Krieger Publishing Company. 1986.
12. *Бишон Э.* Индикаторы. М.: Мир. 1976.
13. *Stewart J.P.* Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
14. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
15. *Hazell A., McGinley J., Toftlund H.* Synthesis and characterisation of complexes formed between the ligand tris(2-pyridylmethyl)amine and the Group III metals gallium and thallium // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 323. P. 113–118.
16. *Левицька Г., Дубенська Л., Поперечна Н.* та ін. Вольтамперометричне відновлення іонів In(III) у присутності еріохром чорного Т та магнезону // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 42. С. 90–93.
17. *Dubenskaya L.O., Levitskaya G.D., Poperechnaya N.P.* et al. Voltammetric reduction of In(III)–eriochrome red B complexes // J. Anal. Chem. 2005. Vol. 60. P. 1052–1055.
18. *Kirby J.R., Milburn R.M., Saylor J.H.* A spectrophotometric study of o,o'-dihydroxyazobenzene and its chelates with aluminum, gallium and indium // Anal. Chim. Acta. 1962. Vol. 26. P. 458–469.
19. *Угай Я.А.* Неорганическая химия. М.: Высш. шк. 1975.

CHARACTERIZATION OF Ga(III) AND In(III) COMPLEXES WITH SOME O,O'-DIHYDROXYAZODYES

S. Pysarevska¹, L. Dubenska¹, V. Dutka¹, Ja. Kovalskyj²,
S. Plotycja¹, S. Tvorynska¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

² *National University Lviv Polytechnic,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,
e-mail: pysarevska_s@yahoo.com*

Complexation of Ga(III) and In(III) with o,o'-dihydroxyazodyes – eriochrome red B (ERB), eriochrome black T (EBT), eriochrome blue SE (EBSE), calcon (Calc) and kalces (KLC) were studied using spectrophotometry and voltammetry. Ga(III) ions form complex compounds with all studied reagents. Job's method and molar ratio method were utilized for the determination of components ratio in complexes and evaluation of stability constants. The composition of complexes is Ga:EBT=1:1, Ga:ERB=1:2 and Ga:H_nR=1:3, where H_nR – Calc, KLC or EBSE. Stability of complexes depend on their composition: lgβ=5,2-5,3 for Ga:H_nR=1:1, lgβ=9,6-10,0 for Ga:H_nR=1:2 and lgβ=13,6-15,6 for Ga:H_nR=1:3.

M³⁺ or MOH²⁺, depending on pH, participated in complex formation, which was determined by Nazarenko's method. The number of H⁺ ions, which were substituted by metal ions in ligands, was evaluated. It was presented the probable reaction equations and structure formula of complex on the basis of obtained experimental results and quantum-chemical calculations.

In(III) forms complexes only with ERB and EBT. In-ERB complex was studied earlier, whereas In-EBT – only in weak acidic solution. We studied complex of In with EBT at $\text{pH} > 7,0$. The composition was In:EBT=1:2 and $\lg\beta=10,6$.

Different behaviour of Ga(III) and In(III) with azo dyes was explained by peculiarities of electronic structure of ions. This can be used for selective determination of Ga(III) in the presence of In(III).

Key words: voltammetry, spectrophotometry, azo dyes, gallium, indium, complexation.

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ga(III) И In(III) С НЕКОТОРЫМИ О,О'-ДИГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫМИ АЗОКРАСИТЕЛЯМИ

**С. Писаревская¹, Л. Дубенская¹, В. Дутка¹, Я. Ковальский²,
С. Плотца¹, С. Творинская¹**

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла і Мефодія, 6, 79005, Львов, Украина

² Национальный университет “Львовская политехника”
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина,
e-mail: pysarevska_s@yahoo.com

Исследовано комплексообразование ионов Ga(III) и In(III) с о,о'-дигидроксизамещенными азокрасителями – эриохромом красным В, эриохромом черным Т, эриохромом синим SE, кальконом и кальцесом, методами спектрофотометрии и вольтамперометрии. Ионы Ga(III) образуют комплексные соединения со всеми реагентами, а In(III) – только с эриохромом красным В и эриохромом черным Т. Методы изомолярных серий и молярных отношений использовано для установления соотношения компонентов в комплексах и для оценки их прочности. Методом Назаренко определено, что в комплексообразовании участвуют ионы M^{3+} или MOH^{2+} (в зависимости от pH). Определено количество ионов H^+ , вытесненных ионами металлов в лигандах. За результатами исследований и квантово-химических расчетов приведено возможные уравнения реакций комплексообразования и структурные формулы комплексов.

Ключевые слова: вольтамперометрия, спектрофотометрия, азокрасители, галлий, индий, комплексообразование.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013