

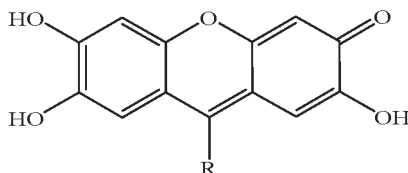
УДК 546.786:542.61:543-4

С. В. Топоров, Н. О. ЛітвинюкОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Кафедра аналітичної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна**ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ВОЛЬФРАМУ (VI)
З ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ**

Представлено результати по визначенню оптимальних умов комплексоутворення саліцилфлуорону, фенілфлуорону та 5-бромсаліцилфлуорону з іонами вольфраму (VI). Вивчені спектрофотометричні характеристики комплексів, які утворюються під час екстракції, встановлено склад комплексів, розраховані сольватні числа, визначено чутливість методики та межі підкорення закону Бера, виявлено вплив деяких іонів, що заважають. Встановлена можливість використання цих систем для визначення мікрограмових кількостей вольфраму на основі його комплексу з фенілфлуороном.

Ключові слова: вольфрам, триоксифлуорон, екстракція, спектрофотометрія, мікроконцентрація.

Відомо, що визначення мікроконцентрацій більшості елементів успішно вирішуються за рахунок використання забарвлених органічних реагентів. Значну роль у розробці високочутливих фотометричних методів аналізу зіграли похідні 9-R-2,3,7-триокси-6-флуорона (триоксифлуорони, ТОФ) [1]:



ТОФ реагують з великою кількістю елементів в широкому інтервалі концентрацій іонів гідрогену. В результаті реакцій утворюються інтенсивно забарвлені комплексні сполуки, які є надійними аналітичними формами, головним чином для спектрофотометричного визначення мікрокількостей іонів різних металів.

З даних літератури є очевидним, що для досягнення таких аналітичних цілей, як зниження межі визначення концентрації металу, збільшення селективності та прискорення аналізу корисними є екстракційно-фотометричні системи. Використання таких систем є дуже актуальним також для розробки методик визначення мікрограмових кількостей вольфраму, оскільки його сполуки мають велике значення для розробки матеріалів нової техніки, речовин високої чистоти, тощо.

Метою роботи було встановлення закономірностей екстракції подвійних комплексів іонів W (VI) з ТОФ в присутності аліфатичних спиртів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- оптимізувати умови утворення комплексів в системі W(VI)–ТОФ–аліфатичний спирт під час екстракції;
- знайти спектрофотометричні характеристики комплексів ТОФ з вольфрамом, вивчити вплив спиртів на екстракцію триоксифлуоронатів;
- визначити склад комплексів, константи стійкості, знайти межі підкорення екстрактів закону Бера, вивчити вплив деяких іонів;

Матеріали, об'єкти та методи дослідження

В роботі використано хімічні реактиви та органічні розчинники кваліфікації х.ч.; розчини виготовляли з використанням аліфатичних спиртів марки х.ч. та бідистильованої води. Вихідний розчин $1 \cdot 10^{-3}$ М вольфрамату натрію готували з препарату $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготування розчинів ТОФ використовували фенілфлуорон (ФФ), саліцилфлуорон (СФ), і 5-бромсаліцилфлуорон (БСФ), які були перекристалізовані з насичених етанольних розчинів до досягнення постійних спектральних характеристик.

Потенціометричні виміри рН проводились за допомогою лабораторного іономеру типу ЕВ-74 із скляним електродом марки ЭСЛ-43–07.

Спектри поглинання записували на реєструючому спектрофотометрі СФ-18 (спектральна область в межах 400–750 нм). Вимірювання оптичної густини проводили на спектрофотометрі СФ-26 (діапазон вимірювань 180–750 нм) в скляних кюветках з довжиною поглинаючого шару 30, 20, 10 і 5 мм.

Для встановлення співвідношення W:ТОФ, розрахунків сольватних чисел, констант стійкості комплексів та їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання (ϵ) використано метод зсуву рівноваги.

Для визначення ϵ також було встановлено межі лінійної залежності оптичної густини розчинів комплексів від концентрації іонів металу в координатах $\Delta A - C_w$ (моль/л). Закон Бера в координатах $\Delta A - C_w$ (мг/мл) було використано для визначення концентрації іонів вольфраму в вольфраматі натрію.

Правильність визначення контролювали за методом «введено-знайдено». За результатами статистичної обробки даних аналізу оцінено ступень збіжності вимірювань, їх достовірність та відсутність систематичної похибки.

Результати дослідження та їх обговорювання

З літературних джерел [1–3] відомо, що вольфрам (VI) реагує з різними ТОФ в слабкокислому середовищі, утворюючи забарвлені в різні відтінки червоного кольору сполуки, які при достатньо великій концентрації вольфраму випадають в осад. У присутності захисного колоїду (желатин) забарвлені розчини залишаються прозорими. Для попередження випадання в осад вольфрамової кислоти при підкисленні розчинів вольфрамату реакція повинна виконуватися у присутності комплексоутворюючої речовини, що утримує вольфрам в розчині. Для цієї мети найкращою є лимонна кислота. Максимальне забарвлення розвивається при молярно-

му відношенні цитрату до вольфраму 2:1 і при подальшому підвищенні концентрації цитрата не посилюється.

Іони вольфраму (VI) реагують з триоксифлуоронами при такій концентрації водневих іонів, коли більшість ТОФ випадають в осад, для попередження чого доводиться вводити в розчин етанол. Залежно від більшої або меншої розчинності триоксифлуоронів, необхідна концентрація етанолу коливається від 7 до 50% [1]. Авторами [4] встановлено, що придатнішими та чутливішими реагентами будуть ті триоксифлуорони, які вимагають введення в розчин меншої кількості етанолу.

В [5,6] показано, що екстракція подвійних комплексів ТОФ з германієм, ніобієм, сурмою, молібденом, ванадієм, вольфрамом починається в присутності аліфатичних спиртів нормальної та ізомерної будови, які в основному ланцюгу мають не менш трьох атомів вуглецю.

Нами [7] при вивченні взаємодії іонів стануму (IV) з ТОФ було встановлено, що екстракція комплексів хлороформом можлива у присутності в водній фазі від 30 до 60 об'ємних відсотків будь яких аліфатичних спиртів, починаючи з метанолу. Найкращі спектрофотометричні характеристики було отримано для тих ТОФ, які більше розчиняються в водно-спиртовому середовищі.

Тому дослідження можливості екстракції триоксифлуоронатів вольфраму було здійснено хлороформом у присутності етанолу та інших спиртів, які або добре змішуються з водою, або ні.

Більшість триоксифлуоронів [1], починають реагувати з вольфрамом (VI) приблизно при рН 0,5–1 [1]. З підвищенням рН забарвлення розчинів посилюється та при рН 2,0–3,5 і надлишку реагенту залишається практично постійним. Вище рН 4–4,5 посилюється забарвлення самих реагентів внаслідок їх дисоціації та різниця в забарвленні розчинів, що містять і не містять вольфрам, стає все менш помітна.

Виходячи з цього, дослідження впливу рН водно-спиртового середовища на комплексоутворення сполук, які екстрагуються, було виконано в межах рН від 1,0 до 4,0. З спектрів світлопоглинання (рис. 1) випливає, що максимальне поглинання екстрактів комплексів (в інтервалі рН водно-спиртової фази 2–3), спостерігається при $\lambda=510-525$ нм. У подальшому дослідження реакцій проводили при рН=2,5.

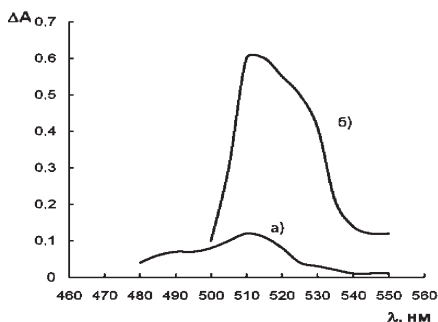


Рис.1а. Спектри поглинання комплексів: а) у водно-етанольній фазі; б) у органічній фазі ($C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТОФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50% об. етанолу, $V_{CHCl_3} = 10$ мл, $V_{водн.} = 25$ мл, $V_{екстр.} = 15$ мл; СФ-26, $l = 0,5$ см)

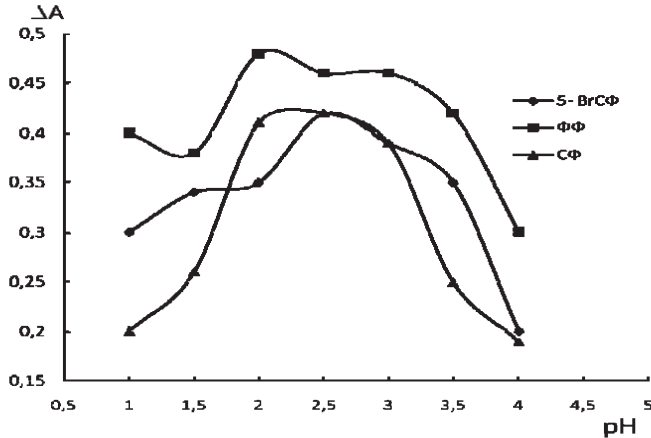


Рис.16. Залежність оптичної густини екстрактів комплексів вольфраму (VI) з триоксифлуоронами від рН розчину. $C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТОФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50% об.етанолу, $V_{CHCl_3} = 10$ мл, $V_{водн.} = 25$ мл, $V_{екстр.} = 15$ мл; СФ-26, $\lambda = 515$ нм, $l = 0,5$ см

Нами досліджено залежність взаємодії вольфраму(VI) з ТОФ від природи та вмісту аліфатичних спиртів в водно-спиртовій фазі (табл.1).

Таблиця 1

Залежність вмісту спирту від довжини вуглеводневого радикалу та діелектричної проникливості аліфатичних спиртів і їх сумішей з хлороформом /екстракція фенілфлуоронату вольфраму (VI)/

ROH	C_2H_5OH	<i>n</i> - C_3H_7OH	<i>iso</i> - C_4H_9OH
ДП _{ROH} [*] , (20°C)	25,0	20,1	18,8
ДП _{сум.} [*] , (20°C)	15,0	11,9	11,3
% (об.) ROH	50	45	45
Сольватне число, n	8	8	—
ROH	<i>iso</i> - C_3H_7OH	<i>n</i> - C_4H_9OH	<i>n</i> - $C_7H_{15}OH$
ДП _{ROH} [*] , (20°C)	18,6	17,8	11.1
ДП _{сум.} [*] , (20°C)	11,3	10,2	6,9
% (об.) ROH	45	40	30
Сольватне число, n	—	8	4

*ДП_{ROH} — діелектрична проникливість аліфатичних спиртів [8,9],

ДП_{сум.} — діелектрична проникливість їх сумішей з хлороформом (ДП_{CHCl₃}=5,1).

З отриманих даних можливо прослідкувати кореляцію між довжиною вуглеводневого ланцюгу аліфатичного спирту та необхідною його об'ємною долею в водно-спиртовому розчині (або в органічній фазі неполярного розчинника в випадку використання спиртів, які погано розчиняються в

воді). Простежується залежність об'ємної долі спирту від діелектричної проникливості спиртів або їх сумішей з хлороформом. Ці факти вказують на важливу роль спиртів в здійсненні екстракції комплексів за рахунок специфічної сольватації вільних оксигруп в 2 і 3 положеннях ксантенового кільця ТОФ, як це було встановлено раніше [2, 3]. Основною причиною можливості екстракції є зниження гідрофільності комплексів, що екстрагуються за рахунок блокування вказаних груп, які відповідають за цю функцію в молекулі ТОФ.

Використовуючи метод зсуву рівноваги було знайдено склад комплексів W(VI) з ФФ, СФ і БСФ. Дані наведені на рис. 2.

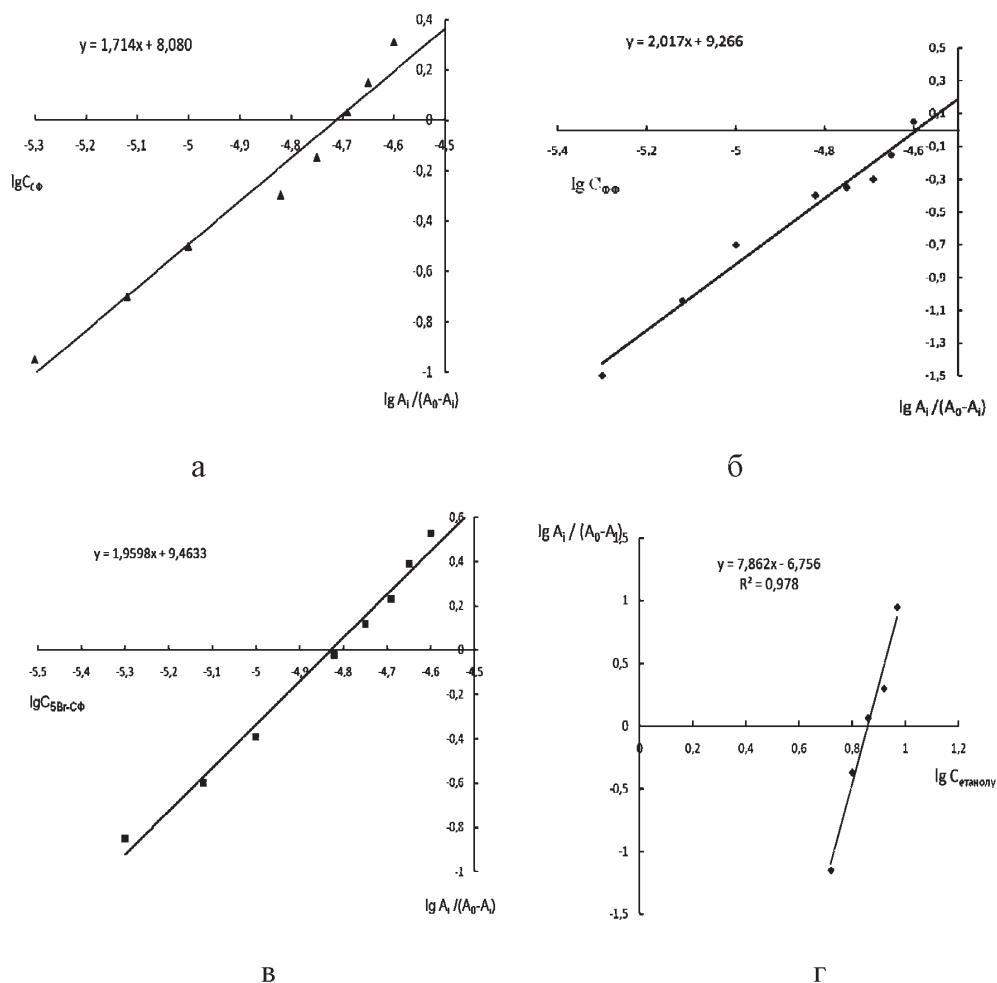
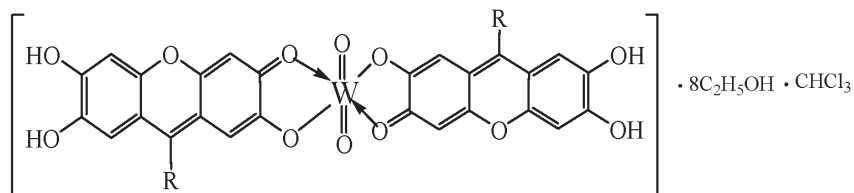


Рис. 2. Визначення співвідношення W:ТОФ (а, б, в) та сольватного числа за етанолом (г) для комплексів W(VI) з СФ (а), ФФ (б), БСФ (в) в присутності аліфатичних спиртів етанолу (а, г) та ізопропанолу (б, в):

$$C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л, pH}=2,5; V_{\text{CHCl}_3} = 10 \text{ мл, } V_{\text{водн.}} = 25 \text{ мл, } V_{\text{екстр.}} = 15 \text{ мл; СФ-26, } \lambda = 515 \text{ нм, } l = 0,5 \text{ см}$$

Отримані дані свідчать про те, що співвідношення компонентів в комплексах, що екстрагуються, з будь-яким із вивчених триоксифлуоронів дорівнює $W:ТОФ = 1:2$. Значення сольватних чисел (табл. 1) за етанолом та іншими спиртами свідчать про те, що оскільки сольватні числа для комплексів вдвічі більші ніж для індивідуальних ТОФ [7], при екстракції сольватуються тільки гидроксигрупи ТОФ в положеннях 2 і 3. Наявність в молекулах комплексів чотирьох вільних гидроксигруп пояснює граничне значення сольватного числа для н-гептанолу.

Таким чином, з отриманих під час дослідження результатів, можна передбачити склад комплексів, що утворюється:



Екстракти комплексу W (VI) з фенілфлуороном підкоряються закону Бера в діапазоні концентрацій вольфраму від 0,9 до 3,8 мкг/мл (рис. 3). Молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $9,5 \cdot 10^4$.

Встановлено, що екстракції 1–2 мкг/мл вольфраму не заважають іони Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} та Co^{2+} при співвідношенні W (VI): Me = 1:100, Cu^{2+} не більше 1:20, V(V) до 1:10, Fe^{3+} , Al^{3+} до 1:5, Cr^{3+} , Bi^{3+} при 1:1. Іони Zr (IV), Ti (IV), Cr (VI) та Mo (VI) заважають вже при співвідношенні W (VI): Me = 1:1.

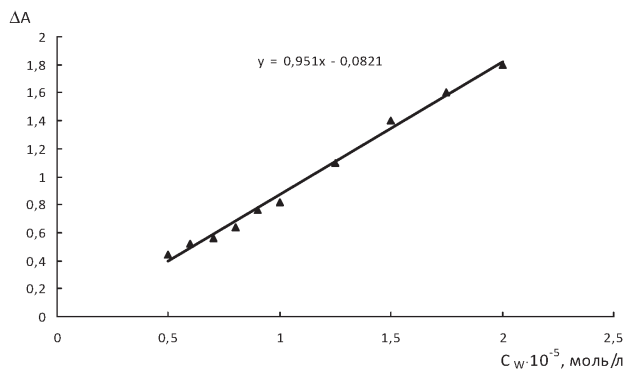
Можливість визначення мікрограмових кількостей вольфраму було перевірено на вторинних стандартних розчинах вольфрамату натрію. Отримані дані представлено в табл. 2. Правильність результатів перевіряли за «методом введено-знайдено».

Таблиця 2

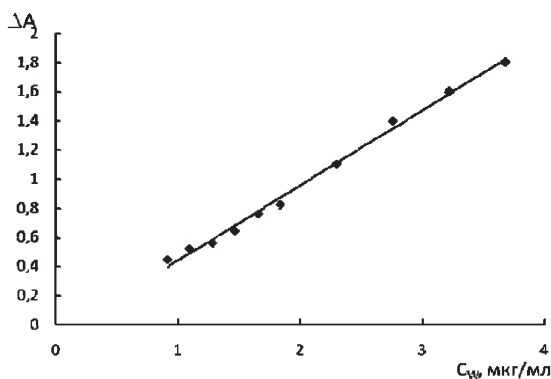
Результати визначення вольфраму (VI) ($n=5$, $t_{0,95}=2,78$)

№ п/п	Введено C_w , мкг/мл	Знайдено C_w , мкг/мл					x_{cp}	$\pm \epsilon_t$	S	$S_t, \%$
1.	1,29	1,24	1,28	1,22	1,28	1,26	1,26	0,07	0,058	4,6
2.	1,66	1,71	1,65	1,71	1,67	1,67	1,68	0,03	0,027	1,6
3.	1,84	1,88	1,90	1,84	1,85	1,86	1,87	0,03	0,026	1,4
4.	2,39	2,32	2,43	2,42	2,33	2,35	2,37	0,06	0,050	2,1

Видно, що для різного рівня концентрацій вольфраму відносна помилка не перевершує 5%. Результати свідчать про відсутність систематичної похибки.



а



б

Рис. 3. Підпорядкування екстрактів комплексів закону Бера та визначення молярного коефіцієнту світлопоглинання (а). Градуувальний графік для визначення вольфраму (б):

$$C_{\text{ФФ}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, об. \% этанола } 50\%, \text{ pH}=2,5; V_{\text{CHCl}_3} = 10 \text{ мл,} \\ V_{\text{водн.}} = 5 \text{ мл, } V_{\text{екстр.}} = 15 \text{ мл; СФ-26, } \lambda = 515 \text{ нм, } l = 0,5 \text{ см}$$

Література

1. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. — М.: Наука, 1973. — С.146–151.
2. Антонович В. П., Чухрий Ю. П., Вещикова Н. А. Сольватация и экстракция триоксифлуороновых комплексов ванадия (IV) и вольфрама (VI) // Тез. докл. VI Весоюзн. конф. по химии экстракции. — Кемерово, 1981. — Ч. II. — С. 203.
3. Экстракция комплексов вольфрама с замещенными 2,3,7-триоксифлуороном / В. П. Антонович, Н. А. Вещикова, Ю. П. Чухрий, В. А. Назаренко // Ж. аналит. химии. — 1982. — Т. 37, № 12. — С. 2197 — 2200.
4. Взаимодействие молекулярной формы триоксифлуороном и органического растворителя / В. П. Балькин, Э. И. Руденко, Т. А. Иванникова, В. В. Рогоулин // Вестн. Челяб. ун-та. — Сер. 4, Химия. — 2001, № 1. — С. 109–123.
5. Закономерности экстракции триоксифлуороновых комплексов металлов IV–VI групп / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Ю. П. Чухрий, Н. А. Вещикова, М. М. Новоселова // Докл. АН УССР. — Сер. Б., 1985. — С. 48–50.

6. *Екстракція триоксифлуоронатів металів IV–VI груп* / В. П. Антонович, Ю. П. Чухрий, Н. А. Вещикова, М. М. Новоселова // *Ж. неорган. хімії.* — 1986. — Т. 31, № 6. — С. 1422–1426.
7. *Топоров С. В., Щербакова Т. М. Вивчення екстракції подвійних триоксифлуоронових комплексів олова(IV)* // *Вісник Одеського національного університету. Серія хімія.* — 2000. — Т. 5, №2. — С.108–113.
8. *Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ.* — М.: Наука, 1968. — 197 с.
9. *Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов.* — М.: Химия, 1982. — С. 35–36.

С. В. Топоров, Н. А. Литвинюк

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМА (VI) С ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ

Резюме

Представлены результаты по определению оптимальных условий комплексообразования салицилфлуорона, фенилфлуорона и 5-бромсалицилфлуорона с ионами вольфрама(VI). Изучены спектрофотометрические характеристики экстрагирующихся комплексов, установлен их состав, рассчитаны сольватные числа, определена чувствительность, установлены пределы подчинения закону Бера, выявлены мешающие ионы. Показана возможность использования этих систем для определения микрограммовых количеств вольфрама на основе его комплекса с фенилфлуороном.

Ключевые слова: вольфрам, триоксифлуорон, экстракция, спектрофотометрия, микроконцентрация.

Toporov S. V., Lytvinuk N. A.

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

STUDIES OF COMPLEXES TUNGSTEN (VI) WITH TRIHYDROXYFLUORONES

Summary

The article presents the work on identifying optimal conditions for complex formation between salicylfluorone, phenylfluorone or 5-bromosalicylfluorone, and ions of tungsten (VI). It studies spectrophotometric characteristics of extracted complexes, identifies their composition, calculates solvation numbers, defines method sensitivity and applicability limits of Beer's law, identifies interfering ions. The results demonstrate the usability of such systems in detecting microgram quantities of tungsten using phenylfluorone complex.

Key words: tungsten, trihydroxyfluorone, extraction, spectrophotometry, microgram quantities.