

УДК 543.4: 54.412.2: 541.49

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА (VI) С *o,o'*-ДИОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

В. М. Иванов, М. Ю. Дегтерев

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия комплексообразования вольфрама (VI) с люмогаллионом ИРЕА и магнизоном ИРЕА. Определены стехиометрия, молярные коэффициенты поглощения и фотометрические характеристики образующихся комплексов. Показано, что наиболее чувствительные фотометрические функции в 30 раз выше оптической плотности.

Известно [1], что молибден, аналогичный по химическим свойствам вольфраму, образует в кислой среде (рН 1-5) комплексы с *o,o'*-диоксиазосоединениями, в частности, с люмогаллионом ИРЕА (ЛГ) и магнизоном ИРЕА (МГ). В то же время для молибдена предложено гораздо больше органических реагентов различных классов. В связи с этим представляется перспективным исследование образования и аналитических характеристик соответствующих комплексов на основе вольфрама (VI). Помимо этого, исходя из данных [2], можно предположить, что использование фотометрических характеристик данных комплексов позволит существенно повысить чувствительность определения.

Цель настоящей работы – изучение условий образования комплексов вольфрама (VI) с ЛГ и МГ, а также определение их фотометрических и цветиметрических характеристик.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор вольфрама (VI) готовили растворением в воде точной навески $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а». Растворы с меньшим содержанием вольфрама готовили соответствующим разбавлением исходного. Для приготовления растворов люмогаллиона ИРЕА и магнизона ИРЕА навески твердых реагентов «ч.д.а.» растворяли в дистиллированной воде и 40%-м ДМФА «х.ч.» соответственно. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 2М HCl «х.ч.» и 0,1М раствор HCl, приготовленный разбавлением 2М HCl.

Аппаратура. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46, цветиметрические характеристики – на фотоэлектроколориметре «Спектротон» (Чирчикское ОКБА), рН растворов контролировали стеклянным электродом на универсальном ионмере ЭВ-74.

Методика. В градуированные пробирки емкостью 20 мл в указанной последовательности вводили $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор реагента, необходимое количество HCl, $2 \cdot 10^{-4}$ М раствор вольфрама, разбавляли дистиллированной водой до 20 мл и перемешивали. Спустя пять минут переносили раствор в кювету (СФ-46, $l = 1$ см; «Спектротон», $l =$

0,5 см) и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность или цветиметрические характеристики раствора) и рН.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения комплексов вольфрама с ЛГ и МГ содержат (рис. 1) по одному максимуму светопоглощения (490 и 560 нм соответственно), причем как ϵ в этих максимумах, так и их контрастность с пиками поглощения реагентов невелики, что делает обе изучаемые системы малоприспособными для прямого фотометрического определения вольфрама.

Из литературы [3, 4] известно, что для молибдена (VI) характерно образование трехкомпонентных комплексов с этими же реагентами, включающих в свой состав гидроксиламин (ГА), поэтому было изучено поведение исследуемых систем при добавлении в раствор ГА. Имеются сведения [5, 6] об образовании вольфрамом (VI) трехкомпонентных комплексов с *o,o'*-диоксиазосоединениями (в том числе МГ) и H_2O_2 . Однако, как показал эксперимент,

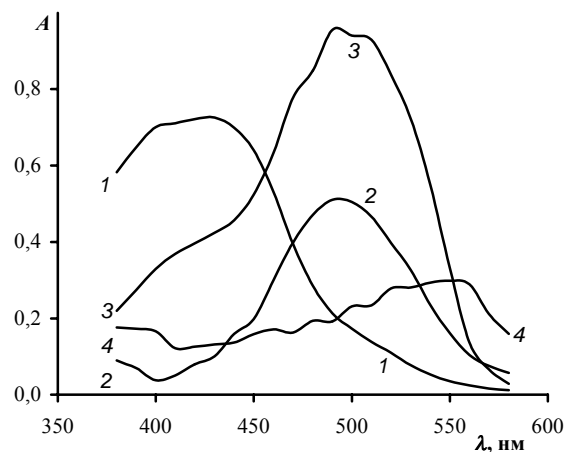


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов вольфрама с ЛГ и МГ: ЛГ (1), ЛГ+W (2), МГ (3) и МГ+W (4). $C_W = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ЛГ} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{МГ} = 5 \cdot 10^{-5}$ М

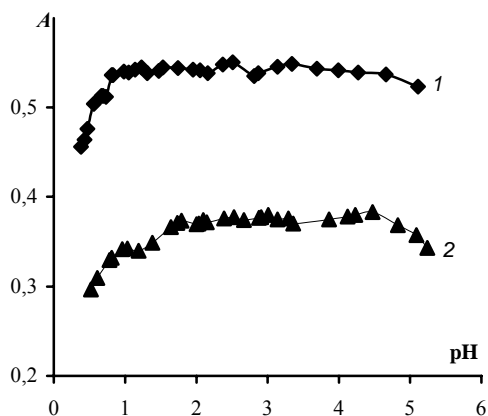


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплексов от рН для систем ЛГ+W (1) и МГ+W (2)

даже после пятичасового (а для молибдена достаточно 20 мин) нагревания раствора при 100° в спектре обеих систем изменений не происходит. Это свидетельствует о том, что в данном случае образования трехкомпонентных комплексов с ГА не происходит.

Влияние кислотности на комплексообразование изучали в интервале рН 1–5, поскольку именно при этом рН реагенты практически полностью присутствуют в недиссоциированной форме и, как следствие, их реакционная способность и молярный коэффициент поглощения сохраняются постоянными. Установлено (рис. 2), что практически во всем исследуемом интервале оптическая плотность образующихся комплексов постоянна, лишь при рН ~1 и ниже она заметно снижается.

Стехиометрию исследуемых комплексов определяли из кривых насыщения при постоянной концентрации вольфрама. Обнаружено, что оптическая плотность систем выходит на плато при 7-кратном (ЛГ) и 5-кратном (МГ) избытке реагентов. Результаты билогарифмической

обработки прямолинейных участков кривых, приведенные ниже, свидетельствуют об образовании комплексов 1:1, что достаточно характерно для соединений вольфрама (VI) с данным классом реагентов.

Система	tg α	Соотношение W : R
ЛГ + W	1,04	1 : 1
МГ + W	1,11	1 : 1

Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций $(0,5-3,0) \cdot 10^{-5}$ М и $(0,2-2,0) \cdot 10^{-5}$ М для систем W-ЛГ и W-МГ соответственно; при этом ε не превышает 10^4 (рис. 3, табл. 1).

Цветометрические характеристики. Установлено, что положение максимумов всех цветометрических параметров практически полностью соответствует оптимальным условиям (рН, соотношение реагентов) комплексообразования, определенным для оптической плотности; все определяемые параметры линейно зависят от концентрации вольфрама, причем интервал линейности градуировочного графика по сравнению с оптической плотностью шире в 3–4 раза. Как следует из табл. 2, большинство цветометрических характеристик на 1–2 порядка превосходят оптическую плотность. Особенно перспективным представляется использование для определения вольфрама цветового тона *T* и показателя желтизны *G* (для обеих систем), а также цветовых координат *A* (ЛГ) и *B* (МГ).

Таким образом, в настоящей работе установлены оптимальные условия комплексообразования вольфрама (VI) с *o,o'*-диоксиазосоединениями. Изучение цветометрических параметров комплексов позволяет сделать вывод о применимости данных реагентов, в первую очередь люмогаллиона как более чувствительного и не требующего органического растворителя, для цветометрического определения вольфрама.

Т а б л и ц а 1

Условия комплексообразования вольфрама (VI) с ЛГ и МГ

Характеристика	ЛГ + W	МГ + W
Максимум поглощения реагента, нм	430	490
Максимум поглощения комплекса, нм	490	560
Контрастность, нм	60	70
Оптимальный рН	1,5–4,8	1,0–4,7
Выполнение закона Бера, $c \cdot 10^5$ М	0,5–3,0	0,2–2,0
$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$9,3 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$
c_{\min} , М	$9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$

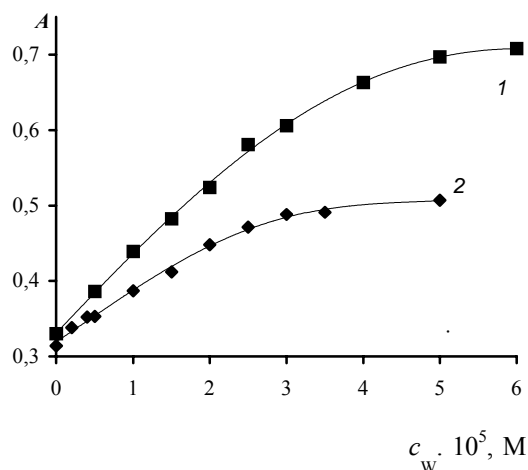


Рис. 3. Градуировочные графики для систем $2 \cdot 10^{-4}$ М ЛГ + W (1); $5 \cdot 10^{-5}$ М МГ + W (2)

Таблица 2

Цветометрические характеристики комплексов вольфрама (VI) с ЛГ и МГ (a, b – коэффициенты градуировочного графика $f = a + b c_w$)

Характеристика	ЛГ + W		МГ + W	
	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$
A (оптическая плотность)	$0,677 \pm 0,003$	$(9,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$0,323 \pm 0,003$	$(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$
R	$0,588 \pm 0,002$	$-(3,80 \pm 0,11) \cdot 10^3$	$0,715 \pm 0,003$	$-(1,90 \pm 0,12) \cdot 10^3$
X	$73,36 \pm 0,02$	$-(2,93 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$66,54 \pm 0,02$	$-(6,27 \pm 0,09) \cdot 10^4$
Y	$82,55 \pm 0,02$	$-(1,56 \pm 0,02) \cdot 10^5$	$55,81 \pm 0,02$	$(8,2 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Z	$35,10 \pm 0,04$	$-(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$27,25 \pm 0,03$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$
ΔL	$92,85 \pm 0,06$	$-(7,25 \pm 0,13) \cdot 10^4$	$79,50 \pm 0,05$	$-(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$
A (координата цвета)	$-14,61 \pm 0,01$	$(2,51 \pm 0,01) \cdot 10^5$	$27,85 \pm 0,02$	$(6,29 \pm 0,14) \cdot 10^4$
B	$54,19 \pm 0,03$	$-(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$41,95 \pm 0,04$	$-(1,62 \pm 0,03) \cdot 10^5$
x	$0,384 \pm 0,012$	390 ± 15	$0,445 \pm 0,014$	-171 ± 8
y	$0,431 \pm 0,015$	-305 ± 13	$0,373 \pm 0,013$	-336 ± 11
ΔS	$55,66 \pm 0,04$	$-(6,92 \pm 0,16) \cdot 10^4$	$50,23 \pm 0,04$	$-(8,10 \pm 0,18) \cdot 10^4$
ΔT	$105,52 \pm 0,01$	$-(2,717 \pm 0,011) \cdot 10^5$	$56,52 \pm 0,02$	$-(1,88 \pm 0,02) \cdot 10^5$
W	$43,93 \pm 0,03$	$(5,39 \pm 0,13) \cdot 10^4$	$45,71 \pm 0,04$	$(5,26 \pm 0,15) \cdot 10^4$
G	$68,87 \pm 0,05$	$(1,84 \pm 0,18) \cdot 10^5$	$101,1 \pm 0,1$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^5$

Примечания. R – коэффициент диффузного отражения; X, Y, Z – цветовые координаты в системе XYZ (Y совпадает с яркостью); L, A, B – координаты в системе CIELAB (L совпадает со светлотой); x, y – координаты цветности; S – насыщенность; T – цветовой тон; W и G – показатели белизны и желтизны соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М., Рыбаков А.В., Фигуровская В.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 345.
2. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 18.
3. Иванов В.М., Рыбаков А.В., Фигуровская В.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 258.
4. Кочелаева Г.А., Дегтерев М.Ю., Иванов В.М. и др. // ЖАХ. 1999. **54**. С. 1147.
5. Саввин С.Б., Намврина Е.Г., Трамм Р.С. // ЖАХ. 1972. **27**. С. 108.
6. Саввин С.Б., Намврина Е.Г., Оханова Л.А. // ЖАХ. 1973. **28**. С. 1119.

Поступила в редакцию 01.12.00