

УДК 546.881.5:542.61:543.42.062

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСТРАГИРУЕМОГО КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(V) ИЗОДОДЕЦИЛОВЫМ СПИРТОМ

Л.Д.Курбатова, Д.И.Курбатов
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Поступила в редакцию 18 декабря 2003 г.

Методами колебательной и электронной спектроскопии установлен состав экстрагируемого комплекса ванадия (V) изододециловым спиртом. Изучена его устойчивость в органической фазе. Определены важнейшие химико-аналитические характеристики ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$, $\lambda = 400$ нм).

Курбатова Людмила Дмитриевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: координационная химия поливалентных элементов V – VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева в растворах, экстракция.

Автор более 140 научных работ.

Курбатов Дмитрий Иванович – доктор химических наук, Заслуженный деятель науки РФ, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 300 научных работ.

Контроль объектов окружающей среды требует создания новых более чувствительных и селективных методов анализа. Среди них особое место занимают экстракционно-фотометрические методы определения, поскольку при экстракции малых количеств определяемого элемента происходит не только его выделение, но и концентрирование. Известно, что высокая чувствительность и специфичность определения достигается при использовании смешанно-лигандных соединений и ионных ассоциатов.

Исходя из этого целью данной работы является исследование свойств экстрагируемого комплекса ванадия (V) изододециловым спиртом (ИДС) для использования его в экстракционно-фотометрическом определении ванадия (V).

Экспериментальная часть

Исследования проводили при температуре 25°C. Для приготовления растворов использовали метаванадат натрия, хлороводородную кислоту и изододециловый спирт марки "хч", а также хлорид ванадия (V) марки "ч.д.а.". Экстракцию проводили чистым изододециловым спиртом при многократном контактировании экстрагента (2 - 3 мин.) со свежеприготовленными растворами ванадия (V) в хлороводородной кислоте. Для построения изотермы экстракции была приготовлена серия растворов с возрастающей концентрацией ванадия (V). Концентрацию ванадия (V) определяли титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. Содержание ванадия в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водном растворе до экстракции и после нее. Инфракрасные спектры экстрактов регистрировали на спектрофотометре Specord IR - 75 в области 400 - 4000 см⁻¹. Исследуемые экстракты помещали между пластинками KRS - 6, толщина кюве-

ты задавалась постоянной с помощью тефлоновой прокладки (10 мк). Спектры комбинационного рассеивания света экстрактов ванадия(V) изододециловым спиртом и растворов ванадия(V) в хлороводородной кислоте записывали при комнатной температуре в области 100 - 1200 см^{-1} , применяя возбуждение твердотельным лазером ЛТН - 402 ($\lambda = 532 \text{ нм}$) со средней мощностью 0,5 Вт. Регистрацию спектра проводили на спектрофотометре ДФС - 24, снабженном ФЭУ - 79, в счетном режиме.

Результаты и их обсуждение

Предварительные исследования показали, что экстракция ванадия(V) изододециловым спиртом проходит при $C_{\text{HCl}} \geq 8,0$ моль/л.

Определение состава экстрагируемого комплекса ванадия(V) изододециловым спиртом проводили на основании результатов ИК - спектроскопических исследований. С этой целью были записаны ИК спектры экстрагента и экстрактов ванадия(V) из восьмимольной хлороводородной кислоты.

В спектрах экстрактов наряду с полосами ИДС присутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям иона гидроксония: $\nu_4(\text{E})$ 1700 см^{-1} , и полосы поглощения, проявляющиеся в области валентных 3530 и деформационных 1640, 1670 см^{-1} колебаний молекул воды [1]. В ИК спектре чистого спирта валентным колебаниям связи OH соответствует полоса 3320 см^{-1} . В спектрах экстрактов изододециловым спиртом хлороводородной кислоты и ванадия(V) наблюдается смещение частоты $\nu(\text{OH})$ до 3115 и 3060 см^{-1} соответственно. Поскольку в спектрах экстрактов систем V(V) - HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ и HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ присутствует ион гидроксония, то смещение полосы C - OH связи в сторону низких частот, в соответствии с [2], по-видимому, обусловлено образованием водородной связи иона гидроксония с группами OH экстрагента. Это позволяет предположить, что изододециловый спирт экстрагирует ванадий(V) из концентрированных растворов хлороводородной кислоты по гидратно - сольватному механизму с образованием ассоциатов, координационным центром которых является ион гидроксония.

Для определения числа молекул спирта, сольватирующих ион гидроксония в экстрагируемом комплексе, был применен метод насыщения органической фазы. Изотерма экстракции, полученная при постоянной концентрации спирта, равной $4,37 \cdot 10^{-3}$ моль/л, позволяет установить, что удельная емкость органической фазы составляет 0,33 моля ванадия на 1 моль экстрагента.

Таким образом, максимальное число молекул ИДС, которые могут входить в состав экстрагируемого соединения, соответствует трем. Однако,

по-видимому, возможно существование комплексов и с меньшим количеством молекул спирта. Это подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями экстрактов. Наличие в ИК спектре экстрактов полос поглощения 1650, 1605 см^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$) свидетельствует о том, что в состав экстрагируемого комплекса входят также молекулы воды, вероятно координируемые ионом гидроксония.

С учетом выше описанных исследований, а также результатов работы [2], где показано, что в растворах сильных минеральных кислот ион гидроксония имеет сольватное число, равное трем, состав катионной части экстрагируемого соединения можно представить в виде $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH} \cdot (3-n)\text{H}_2\text{O}]$, где $n = 1 - 3$.

Сделать вывод о форме, в которой ванадий (V) входит в состав экстрагируемого комплекса, на основании результатов ИК спектроскопии трудно, так как полоса поглощения связи C - OH спирта не позволяет наблюдать полосу поглощения ванадия(V) в чистом виде.

Поэтому нами были проведены дополнительные исследования. В ИК спектре спирта имеется дублет полос 1030 и 1010 см^{-1} , согласно данным [3] отнесенным к валентным колебаниям C - O в группе C - OH.

Изучение ИК спектров экстрактов систем HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ и V(V) - HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ при $C_{\text{HCl}} = 8$; 10 и 11 моль/л показало, что увеличение концентрации кислоты приводит к возрастанию интенсивности полосы 1010 см^{-1} , что может быть связано с увеличением числа водородных связей в системе HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ при возрастании концентрации кислоты. Это позволяет отнести полосу 1010 см^{-1} к связанным валентным колебаниям связи C - O [$\nu_{\text{связ.}}(\text{C} - \text{O})$], а полосу 1030 см^{-1} отнести к свободным $\nu(\text{C} - \text{O})$. Введение ванадия в систему HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ приводит к значительному увеличению интенсивности полосы 1010 см^{-1} , которая становится более интенсивной, чем полоса 1030 см^{-1} . Резкое увеличение интенсивности полосы 1010 см^{-1} в ИК спектре системы V(V) - HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ по сравнению с системой HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ позволяет предположить, что в рассматриваемой спектральной области наряду с полосой $\nu_{\text{связ.}}(\text{C} - \text{O})$ появляется и полоса, обусловленная колебаниями связи V - O. Поэтому для выявления связи V - O была изучена система V(V) - HCl - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ при возрастающей концентрации ванадия и постоянной концентрации кислоты $C_{\text{HCl}} = 8$ моль/л, т.е. при условиях, когда полоса $\nu_{\text{связ.}}(\text{C} - \text{O})$ имеет минимальную интенсивность. Анализ ИК спектров показал, что с возрастанием концентрации ванадия происходит резкое увеличение интенсивности полосы 1010 см^{-1} , которую, согласно данным работы [4], можно отнес-

ти к валентным колебаниям двойной связи $V=O$ катиона оксованадия(V).

Для подтверждения этого вывода были записаны спектры КР чистого ИДС, экстракта ванадия(V) ИДС и растворов ванадия(V) в 8- и 11-молярной хлороводородной кислоте. Анализ спектров КР раствора, из которого проведена экстракция, показывает, что в 8-молярной хлороводородной кислоте ванадий(V) находится в виде диоксокатиона $VO_2^+ \cdot aq$, о чем свидетельствует интенсивная асимметричная линия с частотой 943 см^{-1} [5]. Спектр КР экстракта ванадия(V) ИДС значительно отличается от выше описанного и характеризуется наличием малоинтенсивной широкой полосы с максимумом $1040-1050 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что спектр КР экстракта ванадия(V) ИДС идентичен спектру КР раствора ванадия(V) в 11-молярной хлороводородной кислоте. Поскольку ранее в работе [5] при исследовании системы $V(V) - HCl - H_2O$ нами было показано, что в 11-молярном растворе хлороводородной кислоты ванадий(V) находится в виде тетрахлоридных комплексов катиона оксованадия(V), то можно полагать, что ванадий(V) входит в состав экстрагируемого комплекса также в виде тетрахлоридного комплекса катиона оксованадия $V(V)[VOCl_4]$.

Таким образом, состав экстрагируемого комплекса ванадия(V) изододециловым спиртом может быть представлен в виде $[H_3O^+ \cdot nC_{12}H_{25}OH \cdot (3-n)H_2O][VOCl_4]$, где $n = 1 - 3$.

Сравнение электронных спектров поглощения экстракта ванадия(V) ИДС, чистого ИДС и н-гексана показывает, что в видимой области спектра отсутствуют полосы поглощения н-гексана, а, начиная с 27000 см^{-1} , - и полосы ИДС. В электронном спектре экстракта ванадия(V) ИДС имеется широкая средней интенсивности полоса поглощения при $25000-26000 \text{ см}^{-1}$. Других полос, в частности полосы поглощения в области 13500 см^{-1} , в ис-

следуемом спектре не наблюдается. Спектр экстракта остается неизменным в течение получаса, после чего наблюдается увеличение оптической плотности в области $13000-14000 \text{ см}^{-1}$. Сопоставление с электронным спектром оксохлорида ванадия(IV) показывает, что появление полосы поглощения в области 13500 см^{-1} обусловлено частичным восстановлением ванадия(V) в экстракте. Следовательно, в результате проведенных исследований установлено, что ИДС экстрагирует ванадий(V) с образованием ассоциата, который не разрушается в органической среде в течение получаса. Затем начинается постепенное восстановление ванадия(V) до ванадия(IV).

Далее были определены важнейшие химико-аналитические характеристики - молярный коэффициент поглощения экстрагируемого ассоциата и диапазон концентраций, в которых зависимость оптической плотности от концентрации ванадия(V) остается линейной.

Оказалось, что в оптимальных условиях молярный коэффициент поглощения соответствует $1,2 \cdot 10^4$. Зависимость оптической плотности от концентрации подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера в интервале концентраций $0,8 - 10 \text{ мкг/мл}$.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены оптимальные условия образования и состав экстрагируемого ассоциата ванадия(V) с ИДС, а также важнейшие химико-аналитические характеристики: молярный коэффициент поглощения, устойчивость экстрагируемого комплекса во времени, интервалы концентраций, в пределах которых оптическая плотность остается линейной, что позволяет рекомендовать изученный ассоциат ванадия(V) с ИДС для экстракционно-фотометрического определения ванадия(V).

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1978. 282 с.
2. Теория и практика экстракционных процессов / Под ред. И.П.Алимарина, В.В.Багреева. М.: Наука, 1985. 272 с.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Наука, 1963. 590 с.
4. Гуревская Е.П. Алкоголяты ванадия(V) / Е.П.Гуревская, Н.И.Козлова, Н.Я.Турова, В.Г.Кесслер // Координационная химия. 1988. Т. 14, № 7. С. 926 - 929.
5. Курбатова Л.Д. Комплексы ванадия(V) в растворах хлороводородной кислоты / Л.Д.Курбатова, Т.А.Полупанова, Д.И.Курбатов // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 8. С. 1242 - 1244.

* * * * *

INVESTIGATION OF ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF VANADIUM (V) COMPLEX EXTRACTED BY ISODODECYL ALCOHOL

L.D.Kurbatova, D.I.Kurbatov

The composition of vanadium (V) complex extracted by isododecyl alcohol has been established using oscillation and electron spectroscopy. Its stability in organic phases has been studied and important analytical characteristics ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$, $\lambda = 400 \text{ nm}$) have been determined.