

УДК 543.42.062

В.П. Коляда ⁽¹⁾, доцент, к.х.н.
Л.П. Циганок ⁽²⁾, професор, д.х.н.
Т.Г. Василенко ⁽¹⁾, доцент, к.х.н.
Н.В. Беренда ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

О ВЛИЯНИИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА НА ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИАРСЕНАТОВ СО СМЕШАННОЙ СТРУКТУРОЙ ЛИГАНДОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Вивчено комплексоутворення у системі «арсенат-молібдат-вольфрамат-сірчана кислота». Спектрофотометричним методом показано утворення подвійних і змішаних потрійних гетерополиарсенатів з перемінним співвідношенням лігандів. Визначено умови утворення, склад, величини початкових окислювальних потенціалів та умовних констант нестійкості комплексів. Запропоновано методику визначення мікронцентрацій миш'яку у вигляді подвійного вольфрамарсенату.

Ключові слова: молібдоарсенати, вольфрамарсенати, змішані гетерополиарсенати, спектрофотометрія, визначення арсенату

Изучено комплексообразование в системе «арсенат-молибдат-вольфрамат-серная кислота». Спектрофотометрическим методом показано образование двойных и смешанных тройных гетерополиарсенатов с переменным соотношением лигандов. Определены условия образования, состав, величины начальных окислительных потенциалов и условных констант нестойкости комплексов. Предложена методика определения микроконцентраций мышьяка в виде двойного вольфрамарсената.

Ключевые слова: молибдоарсенаты, вольфрамарсенаты, смешанные гетерополиарсенаты, спектрофотометрия, определение арсената

The complexation of arsenate in the system «molybdate-tungstate-sulfuric acid» has studied. Spectrophotometric method is showed the formation of binary and mixed ternary heteropoliarsenates with varying ratios of ligands. The conditions of formation, composition, size of the initial oxidation potentials and conditional instability constants for unfirmness of complexes are defined. The method of determining micro-concentration of arsenic in the form of binary tungstenarsenate is proposed.

Key words: molibdoarsenaty, volframoarsenaty, mixed heteropoliarsenaty, spectrophotometry, determination of arsenate

Введение. Гетерополикомплексы (ГПК) нашли широкое применение для определения элементов – типичных комплексообразователей, таких как фосфор, кремний, мышьяк и германий. Их образование протекает в сложных многокомпонентных системах и зависит от целого ряда факторов: pH среды, процессов гидролиза и полимеризации, пространственной координации центрального атома и лигандов, присутствия в растворе ионов посторонних электролитов. Ключевой особенностью образования ГПК является прохождение взаимодействия компонентов на фоне большого избытка лигандов по отношению к центральному атому, что делает многие характеристики комплексов весьма сходными и затрудняет выявление свойств, связанных с природой как комплексообразователя, так и лигандов. Поэтому получение новых данных об условиях образования и свойствах двойных молибдо- или вольфрам-, а также смешанных тройных гетерополиарсенатов, которые пока недостаточно изучены, яв-

ляется актуальной задачей для анализа.

Современное состояние вопроса. При качественном и количественном определении мышьяка (V), как правило, применяют высокочувствительную реакцию восстановления молибдоарсената в кислой среде различными восстановителями. Реакция связана с возможностью получения соединения интенсивно синего цвета, так называемой «молибденовой гетерополисини», которая характерна тем, что поглощает свет в видимой области спектра с максимумом поглощения при длине волны ~ 830 нм и поэтому исследуется доступным фотометрическим методом.

Однако процессу восстановления молибдоарсената предшествует получение невосстановленной формы двойного мышьяковомолибденового комплекса (ММК), который образуется при нагревании смеси арсената с молибдатом в сернокислой среде. Реакция протекает во времени и характеризуется появлением соединения, окрашенного в желтый цвет, с максимальным светопоглощением в видимой области спектра при длинах волн $\sim 375...400$ нм. Поэтому образование ММК исследуют фотометрическим методом. Следует отметить, что реакция образования молибдоарсената не является чувствительной, а получающийся комплекс – устойчивым, поэтому невосстановленную форму ММК практически не применяют при анализе. Основное назначение молибдоарсената состоит в получении на его основе новых, мало изученных смешанных соединений арсената с молибденом (VI) и вольфрамом (VI), отличающихся, как оказалось, большей прочностью, чем двойной ММК.

Установлено, что при взаимодействии арсената с аналогом молибдена вольфрамом (VI) в кислой среде наблюдается образование другого двойного соединения – мышьякововольфрамового комплекса (МВК). В отличие от молибдоарсената, МВК образуется на холоду мгновенно, его растворы бесцветны и поглощают свет в ближней ультрафиолетовой области спектра с максимумом при длине волны ~ 260 нм. Комплекс исследуют менее доступным, чем фотометрический вариант, но более точным спектрофотометрическим методом. Для анализа важен тот факт, что МВК не восстанавливается полностью, а реакция его образования характеризуется высоким молярным коэффициентом поглощения, что делает комплекс наиболее значимым при определении микроконцентраций мышьяка в объектах, содержащих арсенаты. Приводятся данные о влиянии молибдата на вольфрамоарсенат, установлено, что при их взаимодействии наблюдается образование тройного мышьякововольфрамомолибденового комплекса (МВМК), однако в целях анализа его ранее не применяли.

Постановка задачи. Изучить влияние лиганда-заместителя на взаимодействие в системах «молибдоарсенат-вольфрамоарсенат» и «вольфрамоарсенат-молибдат» с целью получения смешанных гетерополиарсенатов, исследовать состав, свойства и возможность применения гетерополиарсенатов для определения мышьяка (V) в его содержащих объектах.

Основная часть исследований. Из невосстановленных гетерополимолибдатов наиболее хорошо изучен фосфорномолибденовый комплекс (ФМК) состава $P\text{Mo}_{12}$ [1]. Следовало ожидать, что мышьяк (V), будучи аналогом фосфора (V), также образует двойной комплекс. Действительно, в литературе имеются указания о существовании кристаллического молибдоарсената 12-го ряда, однако комплекс неустойчив и, в отличие от прочного ФМК, при растворении превращается в соединение состава $As\text{Mo}_9$ [2].

Спектры поглощения молибдата, ММК и МВМК получены с помощью спектрофотометра СФ-4А и представлены в табл. 1. Видно, что спектры двойного и тройного комплексов имеют одинаковый характер и отличаются от спектра молибдата,

что указывает на их индивидуальность.

Таблица 1 – Спектры поглощения гетерополиарсенатов, полученных на основе ММК
ряд 1 - Mo ; ряд 2 - $AsMo_{12}$; ряд 3 - $AsMo_{10}W_2$; ряд 4 - $AsMo_9W_3$

Световое поглощение, А	Длина волны λ , мм								
	260	280	300	320	340	360	380	400	420
1	0,90	0,55	0,20	0,08	0,05	-	-	-	-
2	-	-	-	-	1,60	1,00	0,40	0,20	0,10
3	-	-	-	-	1,70	1,10	0,50	0,30	0,15
4	-	-	-	-	1,80	1,20	0,60	0,30	0,20

Установлено, что если получение ММК проводят в присутствии вольфрамата, реакция сопровождается образованием тройного мышьяковомолибденовольфрамового комплекса (ММВК). Для доказательства образования ММВК была получена тройная диаграмма, построение которой представлено на рис. 1.

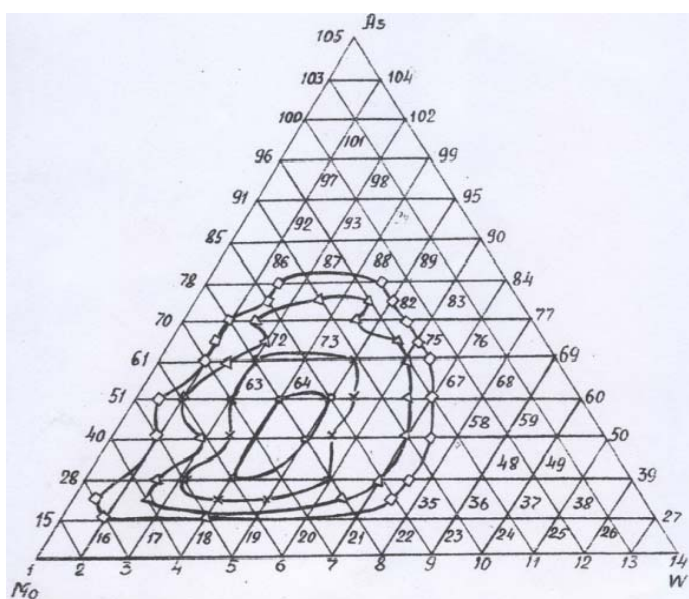


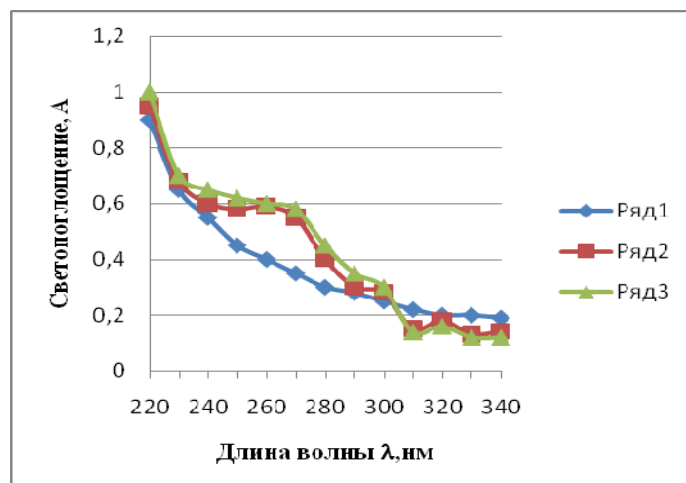
Рисунок 2 – Тройная диаграмма системы «арсенат-молибдат-вольфрамат»
 $C_M(As) = C_M(Mo) = C_M(W) = 0,04$ моль/л; $pH = 0,65$; ФЭК - 56; $\lambda = 410$ нм; $l = 20$ мм

Регистрацию оптической плотности растворов выполняли с помощью фотокolorиметра ФЭК-56 при длине волны 410 нм, что, согласно спектрам, приведенным на рис. 1, полностью исключает поглощение избыточного молибдата. На диаграмме выявлена область, изохромы которой замыкаются, что свидетельствует об образовании в системе не одного, а нескольких смешанных соединений. Для определения соотношения компонентов в комплексах использовали фотометрический вариант методов насыщения и изомолярных серий. Оба метода позволили получить совпадающие результаты и показали образование в растворе ММВК соединений двух составов, которые можно описать формулами $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$ и $[AsMo_9W_3O_{40}]^{3-}$, что соответствует образованию устойчивых соединений насыщенного 12-го ряда типа $AsMo_{10}W_2$ и $AsMo_9W_3$ [3].

Данные об образовании фосфорновольфрамового комплекса (ФВК) состава PW_{12} описаны в работе [1]. Представляло интерес получить подобные сведения для соединений мышьяка (V). Действительно, при взаимодействии арсената с вольфрамом, показано образование двойного МВК, а при добавлении к МВК молибдата –

тройного МВМК. Для обоих ГПК характерно ступенчатое комплексообразование, сопровождающееся получением соединений 12-го и 24-го ряда [4]. Так, методами насыщения и изомолярных серий экспериментально установлено, что двойному МВК отвечают два соединения AsW_{12} и AsW_{24} , а тройному – $AsW_{11}Mo$ и $AsW_{23}Mo$ [5]. Образование $AsW_{11}Mo$ происходит путем замены вольфрамат-иона в $[AsW_{12}O_{40}]^{3-}$ на ион молибдата с получением $[AsW_{11}MoO_{40}]^{3-}$, а ассоциатов 24-го ряда – за счет возникновения донорно-акцепторной связи между ионами лигандной сферы и вторым слоем вольфрамат-ионов при участии вакантных $4f$ - и $5d$ -орбиталей атомов вольфрама. Все исследованные комплексы образуются при комнатной температуре в сернокислой среде с интервалом pH 1,5...2,0 практически мгновенно. Следует отметить, что гетерополиарсенаты 12-го ряда более устойчивы к действию кислоты, чем их ассоциаты 24-го ряда, а тройные соединения обоих рядов более устойчивы, чем двойные ГПК.

Поскольку МВК и МВМК не окрашены, исследование выполняли в ближней ультрафиолетовой области спектра (220...340 нм) на спектрофотометре СФ-4А. Для доказательства индивидуальности полученных соединений на рис. 2 приведены спектры поглощения вольфрамата и гетерополиарсенатов.



ряд 1 - W; ряд 2 - AsW_{12} ; ряд 3 - $AsW_{11}Mo$

Рисунок 2 – Спектры поглощения гетерополиарсенатов, полученных на основе МВК

Спектр вольфрамата получали в условиях образования комплексов при pH 2 (рис. 2, кривая 1). Спектры AsW_{12} и $AsW_{11}Mo$, (рис. 2, кривые 2,3), имеют одинаковый характер и отличаются от спектра вольфрамата. В спектре МВК наблюдается максимум при 260 нм, а в спектре тройного комплекса максимум сглажен, в нем появляется площадка при 240...270 нм. Из рисунка видно, что спектры двойного и тройного комплексов 12-го ряда отличаются от спектра вольфрамата, что указывает на индивидуальность МВК и МВМК, полученных в растворе. Состав комплексов определен методами насыщения, изомолярных серий и Адамовича, образование соединений идет в сернокислой среде при pH 1,5...2,0. Реакции образования гетерополивольфраматов являются высокочувствительными, и, как видно из табл. 1, характеризуются высокими молярными коэффициентами погашения (ϵ_{\max} = от 38750 до 75000), поэтому именно гетерополивольфраматы представляют исключительный интерес для анализа при определении микроконцентраций мышьяка (V) в объектах, содержащих арсенаты.

Количественное определение прочности гетерополиарсенатов проведено с использованием метода сдвига равновесия [3]. Применяв известную схему метода, удалось выяснить влияние избытка вольфрамата на полноту образования МВК и МВМК,

определить степень влияния n для полимеризованного m раз вольфрамат-полииона $[W_m]^n$, рассчитать условные константы нестойкости AsW_{12} и $AsW_{11}Mo$. Численные значения констант нестойкости двойного МВК и тройного МВМК соответствуют величинам $1,14 \cdot 10^{-14}$ и $1,25 \cdot 10^{-18}$, что свидетельствует об образовании в растворе устойчивых и прочных комплексов. Измерение начальных окислительных потенциалов $E_{нач}$ указывает на большую способность к восстановлению более богатых молибденом (VI) комплексов: увеличение доли молибдена (VI) усиливает окислительные свойства, а увеличение доли вольфрама (VI) – ослабляет (см. табл. 1).

Сходство свойств ФВК и МВК свидетельствует о том, что при применении ГПК мышьяка для анализа комплексы необходимо разделять. Разделение ФВК и МВК удалось осуществить экстракционным методом с помощью этилацетата. Этилацетат не поглощает свет в ультрафиолетовой области спектра, избирательно извлекает из раствора гетерополикомплексов только МВК, что позволяет определять мышьяк в его содержащих объектах высокочувствительным спектрофотометрическим методом. Этилацетат в качестве экстрагента для отделения вольфрамоарсената ранее не применялся. Для растворов вольфрамоарсената соблюдается закон Бера в интервале концентраций мышьяка от 0,06 до 1,8 мкг/л.

Выводы.

1. Определены условия образования двух смешанных тройных комплексов, полученных при взаимодействии молибдоарсената с вольфраматом, найден их состав $AsMo_{10}W_2$ и $AsMo_9W_3$. Установлено образование нескольких гетерополиарсенатов 12-го и 24-го ряда. Определены условия образования и состав двух двойных комплексов AsW_{12} и AsW_{24} и двух смешанных тройных соединений $AsW_{11}Mo$ и $AsW_{23}Mo$, полученных при взаимодействии вольфрамоарсената с молибдатом.

3. Показана возможность аналитического использования вольфрамоарсената состава AsW_{12} для определения микроконцентраций мышьяка (V) спектрофотометрическим методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина, Е. А. Гетерополисоединения. [Текст] / Е. А. Никитина. – М. : ГНТИХЛ, 1962. – 422 с. – Библиография в конце разделов.
2. Булатов, М. И., Практическое руководство по фотометрическим методам анализа [Текст] / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 432 с. – Библиогр. : с. 240-247.
3. Стаценко, В. П. Исследование некоторых гетерополисоединений мышьяка (V) с молибденом (VI) и вольфрамом (VI): автореф. дис. канд. хим. наук: 13.06.72 / В. П. Стаценко [Днепропетровский государственный университет]. – Днепропетровск, 1972. – 18 с.
4. Модифицирование аналитических реакций с использованием гетерополикомплексов [Текст] / А. Б. Вишник, Т. Г. Кривокобыльская, Аль-Швейят [и др.] // Тез. докл. всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». – М. : Наука, 2002. – Т. 2. – С. 24-25.
5. Старова, Т. В. Концентрування та визначення малих вмістів арсену (V) та фосфору (V) з використанням їх гетерополікомплексів / Т. В. Старова, Л. П. Циганок // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми «Аналитична хімія» : тези доп. – Харків, НАНУ, 2007. – С. 33.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2013 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов