

СТЕХИОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ С САЛИЦИЛФЛУОРОНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Э.И. Руденко, В.В. Рогулин, С.А. Чернова, М.Ю. Белканова

Спектрофотометрическими методами установлены стехиометрические коэффициенты салицилфлуороната германия по реагенту и металлу в зависимости от концентрации соляной кислоты в отсутствие стабилизаторов и без разделения. Установлено, что в водных растворах, содержащих 3,8 % этанола, в системе образуются молекулярные хелаты (аддукты) германия с салицилфлуороном. Стехиометрические коэффициенты по реагенту изменяются от 4-5 (1,0 М НО) до 3-4 (рН 1,6), а степень ассоциации хелатов - от 1,8 до 1,4 соответственно. Присоединение дополнительных молекул реагента к стехиометрическому хелату состава 1:2 происходит во внешней координационной сфере ввиду нейтрального характера хелата. Поэтому соединения со стехиометрическими коэффициентами по реагенту больше двух являются молекулярными хелатами (аддуктами).

Ключевые слова: германий, салицилфлуорон, комплексобразование, стехиометрия.

Введение

Триоксифлуороны (ТОФ), к которым относится салицилфлуорон, - реагенты для фотометрического определения микроколичеств германия. Комплексобразование проводят в среде минеральных кислот (чаще всего 0,5-1,5 М НСl) в присутствии достаточного количества этанола, в котором хорошо растворяется хелатообразующий реагент, а для стабилизации растворов хелата вводят, как правило, желатин или синтетические ПАВ. Стехиометрия комплексообразования до сих пор изучена недостаточно. В работе [1] отмечается, что при всех концентрациях протонов происходит образование комплекса одного состава с соотношением металл : реагент (М:R), равным 1:2, в котором координирующей формой является двухзарядный катион $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, а координируемой формой - однозарядный анион реагента. Однако, в работе [2], посвященной фотометрическому определению германия с салицилфлуороном или фенилфлуороном, комбинируемому с предварительным отделением нестабилизированного хелата от реагента флотационной экстракцией или центрифугированием, аналитической формой служит комплексное соединение типа аддукта с соотношением металл - реагент, равным 1:4.

Целью данной работы является изучение значений стехиометрических коэффициентов хелата по реагенту и германию в зависимости от концентрации соляной кислоты в отсутствие стабилизаторов и без разделения.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор германия с концентрацией 0,91 г/л готовили из тетраоксида германия растворением в воде при нагревании с добавлением соляной кислоты. Концентрацию приготовленного раствора проверяли методом плазменно-эмиссионной спектрометрии.

Раствор салицилфлуорона 0,2 %: навеску 0,05 г препарата «ч. д. а.» вносили в мерную колбу на 25 мл, растворяли в 1мл 6 М НСl и доводили до метки этанолом.

Рабочие растворы германия и реагента готовили разбавлением исходных растворов водой или этанолом соответственно в день эксперимента.

Методика: к рабочему раствору германия последовательно при перемешивании добавляли рассчитанные объемы 4 М НСl и раствора реагента и доводили объем водой до 25 мл в мерной колбе. Через 30-40 мин измеряли оптическую плотность при аналитической длине волны относительно раствора реагента на спектрофотометре СФ-26. Значения рН приготовленных растворов в интервале 1,0-1,6 создавали с использованием рН-милливольтметра рН-121.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов реагента и хелата германия от концентрации реагента. Концентрации германия и этанола поддерживали постоянными, а кислотность среды для разных кривых варьировали в интервале от 1,0 М HCl до pH=1,6. В использованных условиях, т. е. при $C_{Et} = 3,8 \%$, растворы реагента кинетически устойчивы в течение не менее 1,5 ч, и зависимость их оптической плотности (A_R) от концентрации реагента в интервале $(0,4-2,5) \cdot 10^{-4}$ М имеет линейный характер. Для растворов хелата при использовании достаточно высоких концентраций реагента $(1-2) \cdot 10^{-4}$ М оптическая плотность (ΔA) стабилизируется в течение 10-15 мин и далее остаётся постоянной в течение 60 мин, а при низких концентрациях реагента время развития окраски увеличивается до 30-40 мин.

Реакция комплексообразования протекает с выделением протонов, поэтому с увеличением

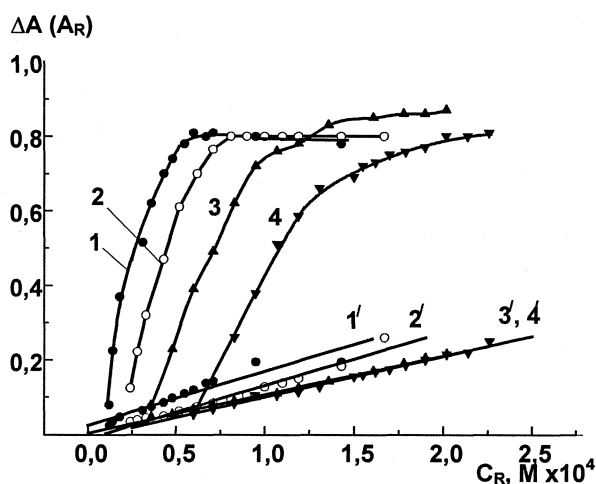


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных растворов хелата германия (1, 2, 3 и 4) и реагента (1', 2', 3' и 4') от концентрации реагента: $C_{Ge} = 9,6 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{Et} = 3,8 \%$, $\lambda = 510$ нм, $b = 1$ см; 1 – pH=1,6; 2 – pH=1,0; 3 – $C_{HCl} = 0,32$ М; 4 – $C_{HCl} = 1,0$ М

кислотности среды кривые «насыщения» смещаются в сторону более высоких концентраций реагента. Так, при использовании 1,0 М и 0,32 М HCl для достижения максимальных значений аналитического сигнала требуется приблизительно 15- и 12-кратный избыток реагента по отношению к германию, а при использовании pH=1,4 – только 5-кратный. Как следует из данных, представленных в таблице, при варьировании кислотности изменяются оптические свойства хелатов (λ_{max} и полуширина полос поглощения $\Delta\lambda_{1/2}$), что предполагает изменение стехиометрии комплексообразования.

Оптические свойства хелатов и результаты расчётов стехиометрического коэффициента по реагенту (b) методом сдвига равновесия

Кислотность	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм, *	$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$	$b \pm \Delta b$ (n)
1,0 М HCl	520–522	62–77	8,4	4,72±0,12 (16)
0,32 М HCl	520–523	60–72	8,8	4,27±0,12 (10)
pH=1,0	510–518	52–62	8,3	3,74±0,27 (5)
pH=1,4	510–516	50–55	8,3	3,42±0,15 (8)
pH=1,6	510	—	8,3	3,33±0,17 (6)

* В зависимости от концентраций реагента и германия.

Экспериментальные данные обработали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Результаты расчёта стехиометрического коэффициента хелата по реагенту методом сдвига равновесия свидетельствуют о том, что величина его уменьшается с уменьшением кислотности в связи с существенными изменениями концентраций реагента. В методе относительного выхода (рис. 2) были получены значения стехиометрического коэффициента для реагента при использовании 1 М HCl, равные 4,5, а при использовании pH=1,4 и pH=1,6, равные 4,0. Комплексообразование в выбранных условиях является одноступенчатым процессом. Метод относительного выхода позволяет судить об абсолютных значениях стехиометрических коэффициентов, поскольку в отличие от метода сдвига равновесия, не имеет ограничений, связанных с прочностью комплекса и значением стехиометрического коэффициента комплекса по металлу. Однако метод относительного выхода является графическим, и определение максимума на кривых зависит от точности их построения.

Метод относительного выхода позволяет определить степень ассоциации салицилфлуоронатов германия. Сравнение кривых 5 и 6 на рис. 2 показывает, что степень ассоциации увеличивается синбатно с кислотностью среды. Так, при pH=1,4 функция имеет линейный характер в широком интервале

кощешраций германия, и небольшие нарушения линейности наблюдаются в области низких концентраций германия ($0,12-0,24 \cdot 10^{-5}$ М, т. е. при большом избытке реагента. В то же время при использовании 0,32 М HCl функция имеет нелинейный характер во всём изученном интервале концентраций германия.

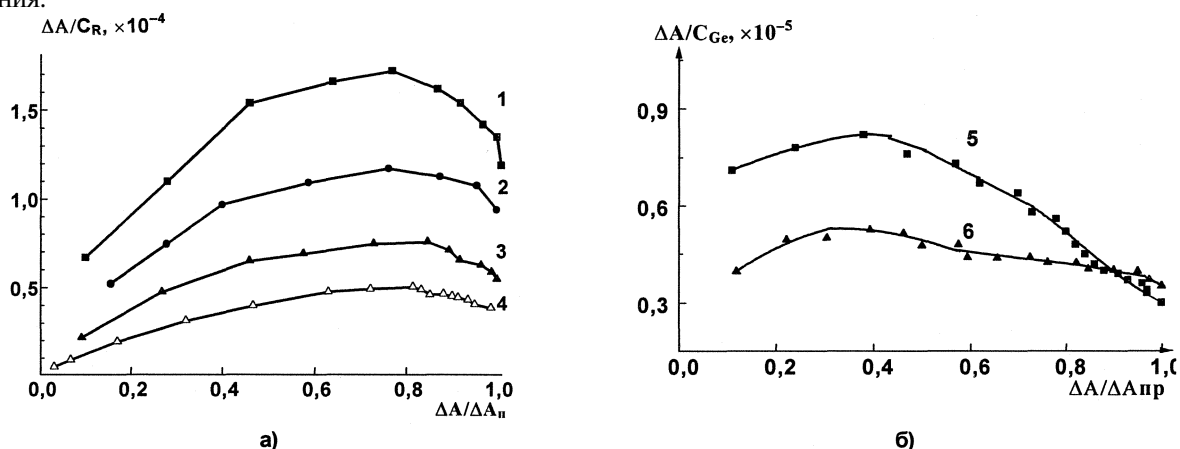


Рис. 2. Зависимость относительного выхода хелата германия $\Delta A/C_R$ при $C_{Ge}=9,6 \cdot 10^{-6}$ М (а) и $\Delta A/C_{Ge}$ (б) от соотношения $\Delta A/\Delta A_{н}$:

1 – pH=1,6; 2 – pH=1,0; 3 – $C_{HCl}=0,32$ М; 4 – $C_{HCl}=1,0$ М; 5 – pH=1,4, $C_R=3,6 \cdot 10^{-5}$ М; 6 – $C_{HCl}=0,32$ М, $C_R=7,1 \cdot 10^{-5}$ М

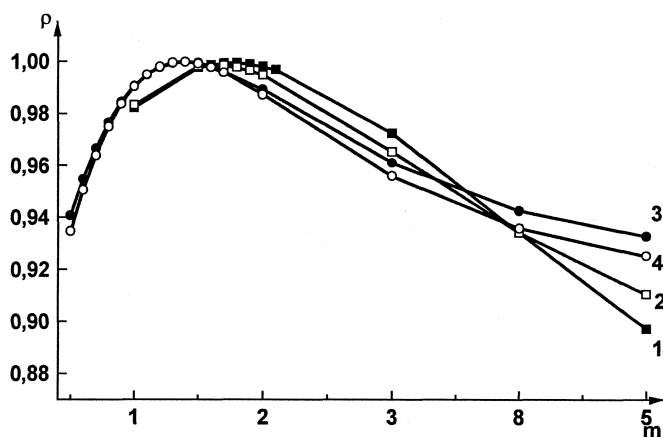


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейной корреляции (ρ) от стехиометрического коэффициента хелата по германию (m) в методе Асмуса:

1 – $C_{HCl}=1,0$ М; 2 – $C_{HCl}=0,32$ М; 3 – pH=1,0; 4 – pH=1,4

метод для анализа полиядерного комплекса типа M_mR_n . Как следует из рис. 3, величины стехиометрического коэффициента хелата по германию (m) больше единицы и зависят от кислотности: при использовании pH=1,0 и 1,4 величина m близка к 1,4, а при использовании $C_{HCl}=1,0$ и 0,32 М – к 1,8. Таким образом, в достаточно кислых средах происходит образование димера, а с уменьшением кислотности увеличивается доля мономера по сравнению с димером.

Для получения информации о соотношении стехиометрических коэффициентов в составе хелатов использовали метод изомолярных серий. Эксперимент проводили при значениях pH=1,4 и 1,6, так как в этих условиях достигаются наибольшие величины условных констант устойчивости хелатов. В обеих изомолярных сериях получили соотношения стехиометрических коэффициентов $m:n$, близкое к трём.

Заключение

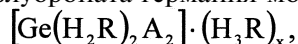
В растворах соляной кислоты, где единственным стабилизатором является этанол, вводимый в небольшом количестве, комплексобразование германия с салицилфлуороном имеет непростой характер. С уменьшением кислотности в выбранном интервале вырастает устойчивость образующихся хелатов, а стехиометрические коэффициенты по реагенту изменяются от 4-5 (1,0 М HCl) до 3-4 (pH=1,6). Присоединение дополнительных молекул реагента к стехиометрическому

Для получения дополнительной информации об ассоциации хелатов был использован метод прямой линии (метод Асмуса). Изучали зависимость $1/V_M^m$ от обратного значения модуля оптической плотности (V_M – объём раствора германия, добавляемый к постоянному объёму раствора реагента, m – стехиометрический коэффициент по германию). Задавали различные значения m и получали набор кривых. Величину m выбирали таким образом, чтобы она соответствовала наибольшему значению коэффициента корреляции (ρ). Метод Асмуса в классическом варианте не используется для определения состава полиядерных комплексных соединений, однако Клаузен и Лангмюр [3] использовали этот

хелату состава 1:2 происходит во внешней координационной сфере благодаря тому, что этот хелат является нейтральным. Поэтому соединения, имеющие стехиометрические коэффициенты по реагенту больше двух, являются молекулярными хелатами (аддуктами), и связи между частицами реагента во внутренней и внешней сферах (Н-связи) осуществляются по свободным ОН-группам.

Состояние германия, как известно [4], зависит от кислотности среды, и в 0,1-4,0 М HCl существуют катионные гидроксокомплексы и гидроксохлорокомплексы. Присутствие во внутренней координационной сфере германия ОН-ионов или хлорид-ионов создаёт возможность ассоциации хелатов, так как данные группы легко выступают в роли мостиков, способствуя образованию полиядерных хелатов.

Обобщенную формулу салицилфлуороната германия можно выразить следующим образом:



где соединение в квадратных скобках является стехиометрическим нейтральным хелатом, в котором H_2R - однозарядная анионная форма координируемого реагента, А - гидроксидный или хлоридный ион; x - число молекул реагента во внешней координационной сфере, которое зависит от кислотности среды и составляет от 4-5 (1,0 М HCl) до 3-4 (рН 1,6), а степень ассоциации хелатов - от 1,8 до 1,4 соответственно.

По сравнению с комплексообразованием фенилфлуороната германия в смешанных растворителях [5], комплексообразование салицилфлуороната германия в среде соляной кислоты, как и следовало ожидать, имеет более сложный характер.

Литература

1. Назаренко, В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. - М.: Наука, 1973. - 182 с.
2. Балькин, В.П. Особенности комплексообразования в системах германий (IV) - триоксифлуорон - органический растворитель / В.П. Балькин, Э.И. Руденко, Л.О. Иванова, В.В. Рогулин // Вестник Челябинского университета. Серия «Химия». - 1996. - № 12 - С. 3-13.
3. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. - Л.: Химия, 1986. - 432 с.
4. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. - М.: Атомиздат, 1979. - 113 с.
5. Руденко, Э.И. Стехиометрия и свойства фенилфлуороната германия в смешанных растворителях / Э.И. Руденко, М.Ю. Белканова, Н.В. Набокова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2008. - Вып.11. - № 22(122). - С. 99-103.

Поступила в редакцию 21 января 2009 г.

STOICHIOMETRY OF COMPLEXING OF GERMANIUM WITH SALICYLFLUORONE IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA

By spectrophotometry methods the stoichiometric coefficients have been found for the reagent and the metal in germanium salicylfluoronate depending on hydrochloric acid concentration, in absence of a stabilizer and without separation. It has been shown that in water media containing 3,8 per cent of ethanol in absence of a stabilizer, molecular chelates (addition compounds) of germanium with salicylfluorone are formed in the system. The stoichiometric coefficients for the reagent change from 4-5 (1,0 М HCl) to 3-4 (рН 1,6), while chelates association degree varies from 1,8 to 1,4 correspondingly. Joining of additional reagent molecules to the stoichiometric chelate (1:2 compound) occurs in the second coordination sphere due to the neutral nature of chelate. Thus, compounds with stoichiometric coefficients for the reagent more than 2 are molecular chelates (addition compounds).

Keywords: germanium, salicylfluorone, complexing, stoichiometry.

Rudenko Eleonora Iosifovna - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University.

Руденко Элеонора Иосифовна - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

Rogulin Viktor Vladimirovich - Assistant Professor, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University.

Рогулин Виктор Владимирович - ст. преподаватель, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

e-mail: wr@zinc.ru

Chernova Svetlana Alexandrovna - Laboratory Assistant, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University.

Чернова Светлана Александровна - лаборант, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

Belkanova Marina Yur'evna - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Белканова Марина Юрьевна - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: marinabelkanova@mail.ru