

УДК 543. 42. 062: 546. 77

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ВОЛЬФРАМА(VI) С 2-ГИДРОКСИ-5-БРОМТИОФЕНОЛОМ  
И АМИНОФЕНОЛАМИ****Н.А. НОВРУЗОВА, Н.А. ВЕРДИЗАДЕ, Р.А. МАМЕДОВА, А.З. ЗАЛОВ***Азербайджанский Государственный Педагогический Университет,  
Баку, ул.Уз.Гаджибекова,68; Zalov1966@mail.ru*

*Спектрофотометрическими методами изучена реакция комплексообразования вольфрама с 2-гидрокси-5-бромтиофенолом в присутствии аминокфенолов. Из аминокфенолов использованы 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол, 2-(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол, 2-(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол. Найдены оптимальные условия образования и экстракции разнолигандных соединений и установлены соотношения компонентов в комплексах. Было установлено, что разнолигандные комплексы образуются в слабокислой среде ( $pH_{opt}=3.4-4.8$ ). Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при  $\lambda=475-485$  нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен  $\epsilon=(2.6-2.8)\times 10^4$ . На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения вольфрама в сталях различных марок.*

**Ключевые слова:** вольфрам, 2-гидрокси-5-бромтиофенолом, аминокфенол, экстракционно-фотометрический метод, предел обнаружения, определение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Сплавы, содержащие вольфрам, отличаются жаропрочностью, кислотостойкостью, твердостью и устойчивостью к истиранию. Вольфрам – важный компонент лучших марок инструментальных сталей. Все это обуславливает необходимость определения малых количеств вольфрама в различных объектах.

Методы, основанные на цветных реакциях вольфрама с различными органическими реагентами, чрезвычайно многочисленны, но в практике химического анализа используют лишь некоторые из них. Наибольшее распространение получили методы с применением толуол-3,4-дитиола и роданида [1]. Для

определения вольфрама использован 2-окси-5-хлортиофенол [2-4]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-бромтиофенолом и 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом в присутствии гидрофобных аминов [5,6].

Представляло интерес исследование взаимодействия вольфрама с 2-гидрокси-5-бромтиофенолом (ГБТФ,  $H_2R$ ) в присутствии аминокфенолов (АФ). Из аминокфенолов использованы 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол ( $A\Phi_1$ ), 2-(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол ( $A\Phi_2$ ), 2-(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол ( $A\Phi_3$ ).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Реагенты и растворы.** Исходный раствор W(VI) готовили растворением в воде точной навески  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  «ч.д.а.». Концентрацию раствора вольфрама устанавливали гравиметрически - осаждением вольфрама в виде  $H_2WO_4$  и взвешиванием  $WO_3$  [7]. Растворы с

концентрацией 0.1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01М раствор ГБТФ и АФ. В качестве растворителя применен хлороформ.

Ионную силу растворов поддерживали постоянной ( $\mu=0.1$ )

введением рассчитанного количества  $\text{KNO}_3$ . Для создания необходимой кислотности растворов применяли 0.1M раствор  $\text{HCl}$ .

**Аппаратура.** Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

**Методика.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0.1-0.8 мл с интервалом 0.1 мл исходного раствора вольфрама, 2.2 мл 0.01M раствора ГБТФ и 0.5-0.6 мл АФ. Необходимое значение рН устанавливали добавлением 1M раствора  $\text{HCl}$ . Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 10 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

**О восстановлении W(VI) до W(V).** Известно, что окрашенное соединение с дитиолом образует только W(V), до которого W(VI) восстанавливается самим реагентом [1]. Для выяснения того, не меняется ли валентность вольфрама при взаимодействии с ГБТФ, проведены две серии опытов. Проводили реакцию с ГБТФ

W(V), полученным восстановлением  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{KI}$ , в солянокислом растворе и без применения дополнительных восстановителей. Продукты обеих реакций имели максимумы поглощения при 490 нм соответственно для вольфрама. Следовательно, W(VI) при образовании комплекса с ГБТФ восстанавливается до W(V) самим реагентом.

**Определение знака заряда комплексов.** Опыты по электромиграции в U-образной трубке и ионному обмену на анионите ЭДЭ-10П показали анионный характер однороднолигандных комплексов (ОЛК).

При изучении электромиграции ОЛК наблюдалось движение окрашенных ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы являются анионами.

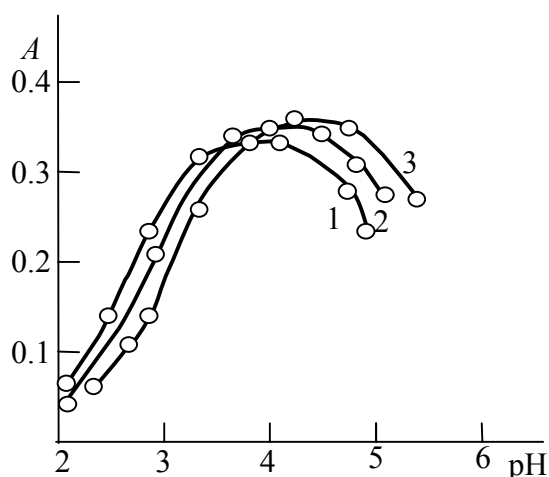
При изучении знака заряда ОЛК W(V)-ГБТФ методом ионообменной хроматографии отмечено, что анионит ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему W(V)-ГБТФ аминофенолов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор экстрагента.** Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол и изопентанол. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.4-98.2% вольфрама в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание вольфрама в

органической фазе определяли фотометрически – дитиолом после реактстрации, а в водной – по разности.

**Влияние рН водной фазы.** Для образования и экстракции РЛК оптимальным является рН=3.4-4.8. При рН  $\geq 7$  экстракция РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ. Зависимость оптической плотности от рН представлена на рис.1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах рН подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.



**Рис.1.** Зависимость оптической плотности РЛК вольфрама от pH водной фазы.

1. W-ГБТФ-АФ<sub>1</sub>, 2. W-ГБТФ-АФ<sub>2</sub>, 3. W-ГБТФ-АФ<sub>3</sub>  
 $C_w = 1.09 \times 10^{-5}$  М;  $C_{\text{ГБТФ}} = 8.8 \times 10^{-4}$  М;  $C_{\text{АФ}} = (2.2-2.5) \times 10^{-4}$  М,  
 КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $l = 0.5$  см.

**Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания.** Оптимальным условием образования и экстракции РЛК вольфрама является концентрация ГБТФ  $8.8 \times 10^{-4}$  моль/л и АФ -  $(2.2-2.5) \times 10^{-4}$  моль/л.

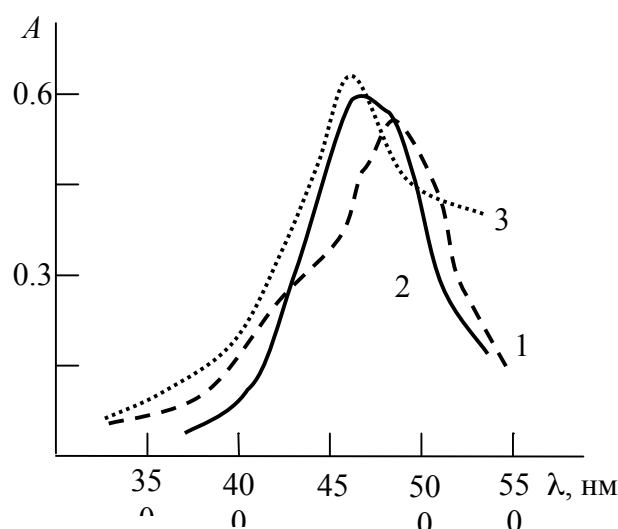
РЛК вольфрама с ГБТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут.

**Спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании вольфрама с ГБТФ и АФ наблюдается при 475-485 нм (рис. 2). ГБТФ максимально поглощает при 280 нм. Батохромный сдвиг составляет 195-205 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы - оранжево-коричневого цвета. Молярные коэффициенты поглощения составляют  $\epsilon = (2.6-2.8) \times 10^4$ .

**Состав комплексов и механизм комплексообразования.** Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [8]. В составе РЛК на один моль металла приходится по два

моля ГБТФ и АФ. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой вольфрама является  $WO(OH)^{2+}$  [9]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы АФ, оказалось равным 1.

В ИК-спектрах комплекса  $[WO(OH)(ГБТФ)_2](АФН)_2$  в области 870-920  $см^{-1}$  появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы  $[O = W - OH]^{2+}$ . Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580  $см^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ГБТФ и появление в спектрах комплекса полос поглощения, которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, - SH групп участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200-3600  $см^{-1}$  с максимумом при 3460  $см^{-1}$  и появление широкой полосы в области 3050-3150  $см^{-1}$  показывает, что -ОН группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1390  $см^{-1}$  указывает на наличие протонированного анилина [10,11].



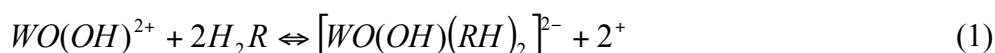
**Рис. 2.** Спектры поглощения комплексов вольфрама с ДТБФ и Ам.  
 1. W-ГБТФ-АФ<sub>1</sub>, 2. W-ГБТФ-АФ<sub>2</sub>, 3. W-ГБТФ-АФ<sub>3</sub>  
 $C_w = 1.09 \times 10^{-5}$  М;  $C_{ГБТФ} = 8.8 \times 10^{-4}$  М;  $C_{АФ} = (2.2-2.5) \times 10^{-4}$  М,  
 КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $\ell = 0.5$  см.

Произведенные расчеты показали, что разнолигандные комплексы в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ( $\gamma = 1.02-1.06$ ) [12].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы вольфрама при взаимодействии с двумя

молекулами ГБТФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного АФ. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой  $WO(OH)(RH)_2(A\Phi H)_2$ .

Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[WO(OH)(RH)_2(A\Phi H)_2]\}_o}{\{[WO(OH)(RH)_2]^{2-}\}_B \{[A\Phi H^+]\}_\phi} \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределения (D) равен

$$D = \frac{\{[WO(OH)(RH)_2(A\Phi H)_2]\}_o}{\{[WO(OH)(RH)_2]^{2-}\}_\phi} = \frac{A_x}{A_{\max} - A_x} \quad (4)$$

То

$$K_p = \frac{D}{[A\Phi H^+]^2} \quad (5)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [A\Phi H^+] \quad (6)$$

Величины  $K_p$ , вычисленные по формуле (6) для комплексов  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_1\text{H})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_2\text{H})_2$  и  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_3\text{H})_2$  равны 5.6; 5.8 и 5.9 соответственно.

Уравнения градуировочных графиков:  $y = 0.01 + 0.0056x$ ,  $y = 0.01 + 0.0058x$  и  $y = 0.012 + 0.0064x$  соответственно для комплексов  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_1\text{H})_2$ ,  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_2\text{H})_2$  и  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_3\text{H})_2$ . Предел

фотометрического обнаружения вольфрама в виде РЛК рассчитывали по уравнению [13]. Предел обнаружения вольфрама в виде  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_1\text{H})_2$  составляет 0.012;  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_2\text{H})_2$  – 0.011;  $[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_3\text{H})_2$  – 0.010 мкг/мл. Экстракты РЛК вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.05 - 3 мкг/мл.

В табл. 1. приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения вольфрама.

Табл. 1. Характеристика РЛК вольфрама с ГБТФ и АФ.

Соединение	рН		$\lambda$ , нм	$\Delta \lambda$ , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл
	Образования и экстракции	оптимальная				
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_1\text{H})_2$	2.0-5.8	3.4-4.4	475	195	2.6	0.05-2.8
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_2\text{H})_2$	2.2-5.9	3.5-4.6	480	200	2.7	0.05-2.8
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{RH})_2](\text{A}\Phi_3\text{H})_2$	2.2-6.0	3.6-4.8	485	205	2.8	0.05-3.0

**Влияние посторонних ионов.** Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения вольфрама изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения вольфрама в виде изученных комплексов представлена в табл. 2. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,

$\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  не мешают определению вольфрама. Мешающее влияние  $\text{Fe}(\text{III})$  устраняли тиогликолевой кислотой,  $\text{Ti}(\text{IV})$  – аскорбиновой кислотой,  $\text{Cu}(\text{II})$  – тиомочевинной, а  $\text{Mo}(\text{VI})$  и  $\text{Nb}(\text{V})$  – оксалат-ионом. При использовании 0.01М раствора ЭДТА определению не мешают  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{V}(\text{IV})$ ,  $\text{Nb}(\text{V})$ ,  $\text{Ta}(\text{V})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ .

Табл. 2. Влияние посторонних ионов на определение вольфрама с ГБТФ и АФ. (взято 50 мкг W(VI),  $n=3$ ,  $P=0.95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	$S_r$
Co(II)	50		30	0.02
Ni(II)	50		29.8	0.02
Fe(II)	200		29.8	0.03
Cd(II)	200		30	0.04
Al(III)	180		29.6	0.03
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	30.2	0.05
Zr(IV)	50		29.8	0.03
Cu(II)	25	Тиомочевина	30.1	0.05
Hg(II)	40		30.2	0.05
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29.8	0.03
V(IV)	20		29.6	0.03

Mo(VI)	10	ЭДТА	30.4	0.04
Cr(III)	120		29.8	0.04
Nb(V)	50	$C_2O_4^{2-}$	29.7	0.04
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	30.1	0.05
$UO_2^{2+}$	50		30.2	0.04

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики некоторыми уже известными [14,15] методиками.

**Табл. 3.** Сравнительные характеристики методик определения вольфрама

Реагент	pH(растворитель)	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)
Толуол-3,4-дитиол	1.5-2.0(хлороформ)	640	1.92	
8-Меркаптохинолин	0.5-3.0(изобутанол-хлороформ(1:1))	412	0.367	$\leq 4$
8-Оксихинолин	4.4(хлороформ)	363	0.64	
ГБТФ + АФ <sub>1</sub>	3.5-4.6(хлороформ)	480	2.7	0.05-2.8
ГБТФ + АФ <sub>3</sub>	3.6-4.8(хлороформ)	485	2.8	0.05-3.0

**Определение вольфрама в сталях.** Навеску стали (1г) растворяли в соляной кислоте (1:1). Добавляли несколько капель  $HNO_3$ . После растворения добавляли 60 мл горячей воды и 5 мл  $HCl$  (1:1) и кипятили в течение 5 мин. Полученный осадок  $H_2WO_4$  фильтровали через фильтровальную бумагу с синей лентой. Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения  $Cl^-$  - ионов.  $H_2WO_4$  растворяли в растворе 0.5 М  $NaOH$ . После охлаждения переносили в колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0.1 М  $HCl$  до получения pH 4 и 2.2 мл 0.01 М ГБТФ. После тщательного

перемешивания прибавляли 1.2 мл АФ<sub>1</sub> (или 1мл АФ<sub>3</sub>). Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем - до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной 0.5 см. Содержание вольфрама находили по градуировочному графику.

Результаты экспериментов представлены в табл.4. Как видно из таблицы, результаты определения вольфрама в стали свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

**Табл. 4.** Результаты определений вольфрама в стали (сталь 339, W-0.183%).  $n=3$ ,  $P=0.95$ .

Метод	$\bar{X}$ , %	$S_r$
Толуол-3,4-дитиол	0.186±0.04	0.06
ГБТФ + АФ <sub>1</sub>	0.182±0.02	0.05
ГБТФ + АФ <sub>3</sub>	0.181±0.03	0.04



## REFERENCES

1. Umland F., Iansen A., Tirig D., Viunsh G. *Kompleksnye soedineniia v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia* [Complex connections in analytical chemistry. Theory and practice of application]. Moscow: Mir Publ., 1975. 531 p.
2. Zalov A.Z., Verdizade N.A. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii - Journal of Analytical Chemistry*. 2013, vol. 68, p. 212. (In Russian).
3. Verdizadeh N.A., Zalov A.Z., Aliyev S.G., Hajieva A.B., Amanullayeva G.I. Liquid-liquid extraction-chromogenic systems containing tungsten (VI), 2-Hydroxy-5-Chlorothiophenol and Diphenylguanidine. *International Journal of Chemical Studies*. 2016, vol. 4, p. 7.
4. Verdizade N.A., Amrakhov T.I., Kuliev K.A., Zalov A.Z. 2-hydroxy-5-chlorothiophenol(HCTP) as new analytical reagent for determination of V(V), Mo and W. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii - Journal of Analytical Chemistry*. 1997, vol. 52, no. 10, pp. 1042-1046. (In Russian).
5. Zalov A.Z. A Mixed-Ligand Complex of Tungsten with 2-Hydroxy-5-Chlorothiophenol and Diphenylguanidine. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii - Journal of Analytical Chemistry*. 2015, vol. 70, pp. 1342-1345. (In Russian).
6. Kuliyeu K.A., Verdizade N.A. Spectroscopic Investigation Complex Formation of Vanadium Using 2,6-Dithiolphenol and Hydrofob Amins. *American Journal of Chemistry*. 2015, vol.5, no. 1, p.10-18.
7. Korostelev P.P. [Preparation of solutions for chemical analysis works]. Moscow: Publishing house of Academy of Sciences of the USSR. 1964, p. 401.
8. Bulatov M.I. and Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetričeskim i spektrofotometričeskim metodam analiza* [Practical Guide on Photocolorimetric and Spectrophotometric Methods of Analysis]. Moscow: Khimiya Publ. 1986, p. 432.
9. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. A study of the chemistry of reactions of multivalent element ions with organic reagents. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii - Journal of Analytical Chemistry*. 1967, vol. 22, no. 13, pp.57-64. (In Russian).
10. Nakamoto K. [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow : Mir Publ.,1991. p. 536.
11. Bellami L. *Infrakrasnie spectri slojnikh molecule* [The infra-red spectra of complex molecules]. Moscow: Mir Publ., 1991. P. 592.
12. Akhmedli M.K., Klygin A.Ye., Ivanova L. I., Bashirov E.A. On the chemistry of interaction of gallium ions with a number of sulphophtaleins. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1974, vol. 19, no. 8, pp. 2007-2012.
13. Aleksovskiy V.B., Bardin V.V., Bulatov M.I. [Fiziko-khimicheskie metod'y analiza]. Leningrad: Khimiya Publ. 1988, p.376. (In Russian).
14. Marczenko Z., Baltsejak M.K. [Spectrophotometrically in the UV and visible regions in inorganic analysis]. M. Binom. Laboratoriya znaniy. 2007, 711 p.
15. Busev A.I., Ivanov V.M., Socolov T.A. [Analytical chemistry of tungsten]. Moscow: Nauka Publ., 1976, p. 240.

**A STUDY OF COMPLEX FORMATION OF TUNGSTEN(VI) WITH  
2-HYDROXY-5-BROMOTHIOPHENOL AND AMINOPHENOLS**

*N.A. Novruzova, N.A. Verdizade, R.A. Mamedova, A.Z. Zalov*

*Azerbaijan State Pedagogical University*

*34 Hajibeyov str., Baku AZ 1001; e-mail: [zalov1966@mail.ru](mailto:zalov1966@mail.ru)*

By the spectrophotometric methods was investigated complex formation of wolfram with 2-hydroxy-5-bromothiophenol and aminophenole (AP). As hydrophobic amins were used 2 (N, N-dimethylaminomethyl) -4-methylphenol (AP<sub>1</sub>), 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlorphenol (AP<sub>2</sub>), 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromphenol (AP<sub>3</sub>). In the complex formation with HBTP, tungsten (VI) is reduced to tungsten (V) by the reagent itself. This fact was also confirmed by ESR spectrometry. Extraction of mixed ligand complexes is maximal at pH 3.4-4.8. The absorption maxima ( $\lambda_{max}$ ) of the ternary W(V)- HBTP-AP complexes lie in the range of 475-485 nm. Molar coefficients of absorption make  $(2.6-2.8) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . It was established, that mixedligand complex were formed in weak acidic medium. It was established, that relation of components corresponds W(V):HBTP:AP = 1:2:2. The optimum amount of AP for the maximum binding of the anionic hydroxyl thiophenolate complex of tungsten [W (V)–HBTP] into an ionic associate was determined by varying the quantity of AP added. For the formation of mixed-ligand complex W(V)– HBTP –AP, the concentration of  $8.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  of HBTP and  $(2.2-2.5) \times 10^{-4} \text{ M}$  of AP in the solution is required. MLC of W(V)–HBTP–AP were stable in aqueous and organic solvents and did not decompose for three days, and after extraction, more than a month. The maximum absorbance is reached within 10 minutes. Beer's law is obeyed over the concentration range 0.05 - 3  $\mu\text{g W(V) mL}^{-1}$ . The method is free from common interferences. On the base of the results was offered photometric method for determination of wolfram in steel different trade-marks.

**Keywords:** tungsten, 2-hydroxy-5-bromothiophenol, aminophenol, extraction-photometric method, detection limit, determination

### **VOLFRAMIN (VI) 2-HİDROKSİ-5-BROMTİOFENOL VƏ AMİNOFENOLLA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏLMƏ REAKSİYASININ ÖYRƏNİLMƏSİ**

*N.A. Novruzova, N.A. Verdizadə, R.A. Məmmədova, A.Z. Zalov*

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti  
AZI001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç., 34; e-mail: zalov1966@mail.ru*

Spektrofotometrik üsullarla volframın (VI) 2-hidroksi-5-bromtiofenol və aminofenolla kompleksəmələgəlmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Hidrofob amin kimi 2 (N, N-dimetilaminometil) -4-metilfenol (AF<sub>1</sub>), 2(N, N-dimetilaminometil)-4-xlorfenol (AF<sub>2</sub>), 2(N, N-dimetilaminometil)-4-bromfenol (AF<sub>3</sub>). istifadə edilmişdir. Volfram(VI) HBTF vasitəsilə volfram(V)-ə reduksiya olunur. Sonunucu fakt EPR vasitəsilə təsdiq edilmişdir. Müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraiti tədqiq edilmiş və komplekslərdə komponentlərin nisbəti müəyyən edilmişdir. Müxtəlifliqandlı komplekslər zəif turş mühitdə əmələ gəlir ( $\text{pH}_{opt}=3.4-4.8$ ). Işıqudma spektrində maksimum 475-485 nm-də müşahidə olunur. Molyar işıqudma əmsalı  $\epsilon = (2.6-2.8) \times 10^4$ . Kompleksin tərkibində komponentlərin molyar nisbəti W(V):HBTF:AP = 1:2:2 nisbəti kimi olmuşdur. Müxtəlifliqandlı kompleksin əmələgəlməsi üçün  $8,8 \times 10^{-4}$  HBTF və  $(2.2-2.5) \times 10^{-4}$  AP  $\times 10^{-4} \text{ M}$  qatılıq tələb olunur. Maksimum optiki sıxlıq 10 dəq müddətində əmələgəlir. Ber qanununa tabe olma volframın 0.05 - 3  $\mu\text{g mL}^{-1}$  qatılıq intervalında özünü doğruldur. Alınan nəticələr əsasında müxtəlif polad növlərində volframın təyini üçün fotometrik metodikalar işlənilmişdir.

**Açar sözlər:** volfram, 2-hidroksi-5-bromtiofenol, aminofenol, ekstraksiyalı-fotometrik metod, təyinetmə həddi

### **RESEARCH INTO COMPLEX FORMATION OF TUNGSTEN(VI) WITH 2-HYDROXY-5-BROMOTHIOPHENOL AND AMINOPHENOLS**

*N.A. Novruzova, N.A. Verdizade, R.A. Mamedova, A.Z. Zalov*

*Azerbaijan State Pedagogical University  
34 Hajibeyov str., Baku AZ 1001; e-mail: [zalov1966@mail.ru](mailto:zalov1966@mail.ru)*



Through the use of spectrophotometric methods, authors examined complex formation of wolfram with 2-hydroxy-5-bromothiophenol (HBTP) and aminophenole (AP). As hydrophobic amines there were used 2 (N, N-dimethylaminomethyl) -4-methylphenol (AP<sub>1</sub>), 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol (AP<sub>2</sub>), 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromphenol (AP<sub>3</sub>). In the course of complex formation with HBTP, tungsten (VI) is reduced to tungsten (V) by the reagent itself. This fact has been reaffirmed by ESR spectrometry. Extraction of mixed ligand complexes is maximal at pH 3.4-4.8. The absorption maxima ( $\lambda_{max}$ ) of the ternary W(V)- HBTP-AP complexes lies in the range of 475-485 nm. Molar coefficients of absorption make up  $(2.6-2.8) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . It revealed that mixed ligand complex have been formed in the weak acidic medium. It found that relation of components corresponds to W(V):HBTP:AP = 1:2:2. The optimum amount of AP for maximum binding of the anionic hydroxyl thiophenolate complex of tungsten [W (V)–HBTP] into an ionic associate has been established by varying the quantity of AP added. For the formation of mixed-ligand complex W(V)– HBTP –AP, the concentration of  $8.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  of HBTP and  $(2.2-2.5) \times 10^{-4} \text{ M}$  of AP in the solution is required. MLC of W(V)–HBTP–AP were stable in aqueous and organic solvents and did not decompose for three days, and after extraction, for more than a month. Maximum absorption is reached within 10 minutes. Beer's law is compliant with concentration range of 0.05 - 3  $\mu\text{g W(V) mL}^{-1}$ . The method is free from common interferences. On the basis of the results obtained there was offered photometric method for determination of wolfram in steel of different trade-marks.

**Keywords:** tungsten, 2-hydroxy-5-bromothiophenol, aminophenol, extraction-photometric method, detection limit, determination.

Поступила в редакцию 26.11.2017.