

УДК 543.253:543.432:546.96

**Оксана БОНІШКО, Ольга ДОБРЯНСЬКА, Мар'яна ПОЛЬКО,
Теодозія ВРУБЛЕВСЬКА**

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ СПОЛУК ОСМІЮ(IV) З ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИМИ ТА АЗОБАРВНИКАМИ

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Наведено літературні дані та узагальнено експериментальні результати стосовно одержання ефективних аналітичних форм Os(IV) з застосуванням трифенілметанових барвників (хромазоролу S, еріохромціаніну R, ксиленолового оранжевого, метилтимолового синього) та азобарвників (тропеоліну O, конго червоного, еріохром синьо-чорного P, еріохром чорного T). Встановлено оптимальні умови утворення (рН, концентрація реагенту та металу, фоновий електроліт, час нагрівання, тривалість зберігання розчинів) та подано спектрофотометричні характеристики досліджуваних забарвлених сполук. За квантово-механічними обчисленнями просторового розміщення та локалізації атомів (програма – HYPERCHEM 4.5) показано можливі структурні форми деяких комплексів.

Ключові слова: осмій, трифенілметанові барвники, азобарвники, спектрофотометричний метод, комплекс.

Завдання геохімії, технології вивільнення осмію з руд та інших об'єктів не можуть бути вирішені без надійного методу визначення його слідових кількостей. Складність визначення осмію в мінеральній сировині зумовлена утворенням летких сполук осмію при термічній чи кислотній обробці порід і руд, а також існуванням багатьох його хімічних форм у водних розчинах кислот та лугів. Тому досить актуальним є застосування та створення нових схем визначення Os, а також питання утилізації Осмію у відходах виробництва у разі малого його вмісту в природних об'єктах, що становить $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} %.

Зацікавленість хімією осмієвих координаційних сполук зростає внаслідок розширення сфери використання, особливо як каталізаторів чи біосенсорів. Перспективними при вивченні комплексів є сполуки осмію з трифенілметановими (ТФМБ) та азобарвниками, які є дешевими та наявними в кожній аналітичній лабораторії. Згідно з літературними джерелами реагенти трифенілметанового ряду та азобарвники використовують для визначення йонів Os(VIII, VI, IV) екстракційно-фотометричним, спектрофотометричним та кінетичними методами (табл. 1) [1–25]. Незважаючи на значну кількість опублікованих методик визначення Os(VIII, VI, IV), методик, призначених для його селективного та чутливого визначення, порівняно з іншими платиноїдами набагато менше. Крім того, визначенню йонів Os(IV), стабільність

форм існування яких є тривалою, приділено значно менше уваги, що робить наші дослідження актуальнішими.

Таблиця 1

Методи визначення іонів Os(IV, VI, VIII) з трифенілметановими та азореагентами

| Визначуваний іон | Реагент | Умови утворення комплексу | Концентраційні межі, $C_{\text{н}}$, ϵ , $\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | Заважаючий вплив | Л |
|--|--|---|--|---|---|
| Спектрофотометричні методи визначення іонів Os(IV, VI) | | | | | |
| Os(IV) | N-бензоіл-отолілгідроксиламін | Комплекс Os(IV)-R утворюється зі співвідношенням Os : R = 1:4 ($\beta = 2,5 \times 10^{18}$) в інтервалі pH=11,0–11,2 | 2,8 мг/мл $1,49 \times 10^4$ | Ru, Th, Zr маск. F ⁻ , Tart ²⁻ . Заваж. Pd, Ni | 1 |
| Os(IV) | 4-(2-піридил-азо)резорцин | Комплекс Os(IV)-R утворюється в середовищі ацетатного буферного розчину з pH=5,2 при нагріванні $t_{\text{нагр}} = 15$ хв. Забарвлений р-н поглинає світло при $\lambda=510$ нм. Модиф. Пропіламін силікат-гель, десорб. 3M HCl при 50°C | не досліджено | не досліджено | 2 |
| Os(IV) | Родамін Б | У присутності станум хлориду осмій утв. безбарвну сполуку OsCl ₂ (SnCl ₃) ₂ ²⁻ , яка реагує з R. Комплекс (1) утв. зі співвідн. Os : R = 1:4, $\lambda=385$ нм. Комплекс (2) утв. зі співвідн. Os : R = 1:4, $\lambda=560$ нм. | $\epsilon_1 = 2,4 \times 10^3$ $\epsilon_2 = 4,1 \times 10^5$ 0,05–0,40 мг/мл | Не заваж. Pt-ел. | 3 |
| Кінетичні методи визначення іонів Os(IV) | | | | | |
| Os(IV) | 2-[(3,5-дібромомо-2-піридил)азо]-5-діамінофенол | Відновник - KJO ₄ . Комплекс утв. в лужному серед. (0,1M NaOH) при нагрів. $t_{\text{нагр}}=16$ хв, поглинає світло за $\lambda=530$ нм | 0,008–0,052 мг/мл | не досліджено | 4 |
| Os(IV) | 2-(4-хлоро-2-фосфонофеніл)-азо-7-(2,6-дібромомо-4-сульфофеніл)-азо-1,8-дигідрокси-3,6-нафталін-дисульфоній | KBrO ₄ відновлює осмій до Os(IV). Одержаний осмій взаємодіє з реагентом в кислому середовищі | 0,01 мг/10мл | не досліджено | 6 |
| Os(IV) | Арсеназо ТВ | Відновник - KBrO ₄ . Після відновл. осмій взаємодіє з реагентом в кислому середовищі | 0,1 мг/л | не досліджено | 7 |
| Os(IV) | Арсеназо | Утворення комплексу спостерігається в середовищі H ₂ SO ₄ , при нагріванні $t, ^\circ\text{C}$ на водяному нагрівнику | 0,97 нг/мл | не досліджено | 8 |

Продовження таблиці 1

| Визначуваний іон | Реагент | Умови утворення комплексу | Концентраційні межі, $C_{н_2}$, моль ⁻¹ ·см ⁻¹ ε, моль ⁻¹ ·см ⁻¹ | Заважаючий вплив | Л |
|--|----------------------------------|--|---|---|----|
| Os(IV) | Хлорофосфозадо-рІ | Відновник - KBrO ₃ . Утворення комплексу спостерігається в середовищі H ₂ SO ₄ | 0,001 мг/мл | не досліджено | 9 |
| Os(IV) | Бутилродамін В | Відновник - KJO ₄ . Утв. комплексу спостерігається в середовищі H ₂ SO ₄ (0,01M) при нагріванні на водяному нагрівнику, λ=555 нм. | 0,024 нг/мл E=242 кДж/мо | не заваж. Pt-ел. | 10 |
| Os(IV) | Етилродамін Б - KJO ₄ | Утворення комплексу спостерігається в середовищі H ₂ SO ₄ (0,008 M), при нагріванні t,°C на водяному нагрівнику | 0,026 нг/мл E=206 кДж/мо | заваж. 41 ел. | 11 |
| Os(IV) | Хлорофосфозадо-мА | Відновник - KJO ₄ . Відновлена форма осмію утв. з R комплекс у кислому сер. | 2,0 мг/л | не досліджено | 12 |
| Os(IV) | Метилловий голубий | Відновник - KJO ₄ . Відновлена форма осмію утв. з реагентом комплекс, який поглинає світло за λ=660 нм | 0,02 мг/л | не досліджено | 13 |
| Os(IV) | Nile blue | Відновник - KJO ₄ . Відновлена форма осмію утв. з реагентом комплекс, який поглинає світло за λ=600 нм | 0,08 мг/л | не досліджено | 14 |
| Екстракційно-фотометричні методи визначення іонів Os(IV, VI, VIII) | | | | | |
| Os(IV) | Саргі Blue | У присутності SCN ⁻ -іону утв. проміжний різнолігандний комплекс осмію, який взаємодіє з R при рН=2-3 у співвідн. Os:SCN:R =1:8:5. Os:SCN-R поглинає світло за λ=630 нм, екстрагується метиловим спирт. | 2,7×10 ⁵ | заваж. Pt-ел. | 15 |
| Os(IV) | Родамін 6G | Осмію взаємодіє з R зі співвідн. (Os : R = 1:2) [(R6G ⁺) ₂ (OsCl ₆ ²⁻)(R6G ⁺)]. Комплекс поглинає світло за λ=530 нм. Екстрагується ацетоном. | 4,0×10 ⁵ | Ru | 16 |
| Os(IV) | Родамін 6G | Комплексу Os(IV)-R утв. при рН = 3,0, максимально поглинає світло за λ=565 нм. Екстрагується тиоціанатом. | 0,04 млн ⁻¹ 6,84×10 ⁴ | Ru, Rh | 17 |
| Os(IV), (VI) | Родамін Б | Комплексу Os(IV)-R екстрагується полівініловим спиртом і при цьому ΔА залишається сталим впродовж 4 год. | 1,2 мг/25 мл 2,62×10 ⁶ | Sb(III), Ge(IV), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Pt-ел. | 5 |

Закінчення таблиці 1

| Визначуваний іон | Реагент | Умови утворення комплексу | Концентраційні межі, $C_{\text{н}_2}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | Заважаючий вплив | Л |
|------------------|--|---|---|------------------------------|----|
| Os(IV) | 1-феніл-4,4,6-трифеніл-(1H,4H)-2-піримідинтіол | Os(IV)-R поглинає світло за $\lambda=520-530$ нм. Екстрагується нафталином (molten) | 4,0–77,0 мг/мл $1,33 \times 10^4$ | не досліджено | 18 |
| Os(IV) | Родамін Б | У присутності SnCl_2 утв. безбарвний комплекс осмію, який взаємодіє з R зі співвідн. Os : R = 1:4. Комплекс поглинає світло за $\lambda=560$ нм. Екстрагується циклогексаном. | $4,1 \times 10^5$ | не досліджено | 19 |
| Os(IV), Os(VIII) | Родамін Б | У присутності SnCl_2 утв. безбарвну сполуку, яка взаємодіє з R. Одержаний комплекс поглинає світло за $\lambda=560$ нм Екстрагується толуолом. | 0,04–0,30 мг/мл | Ru(III) | 19 |
| Os(VI) | Діамантовий зелений | У присутності SnCl_2 утв. Безбарвну сполуку, яка взаємодіє з R зі співвідн. Os : R = 1:3. Одержаний комплекс поглинає світло за $\lambda=640$ нм. Екстрагується $\text{PhCl}-\text{CCl}_4$. | $1,95 \times 10^5$ | заваж. Pt-ел. | 20 |
| Os(VIII) | Nile blue | У присутності молібдат-іону осмії взаємодіє з R. Комплекс поглинає світло за $\lambda=585$ нм. Екстрагується полівініловим спиртом. | 1,8 мг/25мл $2,81 \times 10^6$ | визначають у металург. прод. | 14 |
| Os(VIII) | Родамін Б | У присутності молібдат-іону та ПАР (PVA) осмії взаємодіє з R, макс. погл. $\lambda=570$ нм | 1,3 нг/мл $2,6 \times 10^6$ | не досліджено | 21 |
| Os(VIII) | Тимолфталейн | Відновник - HIO_4 . | 0,002 мг/мл | не досліджено | 22 |
| Os(VIII) | Метиленовий голубий | Тіоціанат осмію реагує з R у співвідн. Os:SCN:R = 1:6:3, комплекс поглинає світло за $\lambda=655$ нм, Екстрагується тетраоксидом | $2,2 \times 10^5$ | не заваж. Pt-ел. | 23 |

Серед йонних форм осмію найбільш вивченими та стійкими є хлоридні комплекси Os(IV), тоді як сполуки Os(VIII) та Os(VI) леткі, а токсичні властивості виявляє лише Os(VIII), тому для досліджень використовували сполуки осмію(IV) у формі $[\text{OsCl}_6]^{2-}$.

Мета нашої праці – порівняти спектрофотометричні характеристики комплексних сполук Os(IV) з ТФМБ та азобарвниками, які ми дослідили та описали у літературі. Дослідження, які ми провели, ґрунтуються на використанні барвників, які за складністю структурних формул можна розмістити у такий ряд: еріохромціанін R (ER), хромазурол S (XAS), метилтимоловий синій (МТС), ксиленоловий оранжевий (КО) – ТФМБ; тропеолін О (TrO), еріохром синьо-чорний Р (калькон),

еріохром чорний Т (ЕЧТ), конго червоний (КЧ) – азобарвники. Згідно з літературними даними взаємодію ТФМБ застосовували для визначення деяких платиноїдів [25], азобарвників – для Pd(II), а також металів другої та третьої груп [26], але даних щодо комплексоутворення з йонами Os(IV) та їхнього аналітичного застосування у літературі немає, тому дослідження, які ми провели, є новими і мають теоретичне та практичне значення в галузі аналітичної хімії платиноїдів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Комплексні сполуки Os(IV) з трифенілметановими барвниками. Ряд трифенілметанових реагентів – численний, за структурою їх поділяють на ксентанові та фтеланові. В аналітичній хімії їх передусім використовували як індикатори в титриметричному методі. Для визначення осмію застосовували фталанові реагенти: малахітовий зелений, метиловий зелений, діамантовий зелений, кристалічний фіолетовий, родамін Б та ін. [16, 17, 19, 20, 22, 24]. Взаємодія цих реагентів з хлоридними або бромідними сполуками Os(IV) відбувається по атомах нітрогену чи оксигену функціонально-аналітичних груп із утворенням сполук типу йонних асоціатів, які екстрагуються з водних розчинів органічними розчинниками.

Визначення мікрограмових кількостей Os(IV) у присутності метилового зеленого та діамантового зеленого досліджували в ацетатних середовищах етанолу, ацетату та бензолу [20]. Максимум світлопоглинання для екстрактів цих сполук в ацетаті простежується при $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм ($\epsilon = 6,8 \times 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹) і $\lambda_{\text{макс}} = 434$ нм ($\epsilon = 5,6 \times 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Такі реагенти дають змогу визначити йони Os(IV) у присутності платиноїдів без їхнього розділення та рекомендовані авторами праці [20] для визначення 2,6 мкг/10мл; 0,1 нг/мл, відповідно. Інтенсивніше забарвлення комплексів одержували після зв'язування осмію з хлоридом стануму(II) в асоціат $\text{OsCl}_2(\text{SnCl}_3)_2^{2-}$ з наступним його спектрофотометричним визначенням у присутності діамантового зеленого та родаміну Б [16, 17, 19]. Проте в описаних працях практично немає даних щодо їхньої селективності.

Для визначення йонів Os(IV) ми використовували ксентанові реагенти, а саме еріохромціанін R, ксиленоловий оранжевий, метилтимоловий синій. На відміну від вище описаних реагентів, використані нами мають простішу будову та утворюють координаційні сполуки з Os(IV) в широких межах кислотності середовища (без попереднього переведення осмію в нижчі ступені окиснення). Це прості, експресні, надійні реакції, за якими можна визначати від 1×10^{-5} до 5×10^{-7} моль/л осмію. Оптимальні умови утворення забарвлених сполук Os(IV) з ТФМБ та азобарвниками подано в табл. 2 [27–32].

Попередні дослідження показали відсутність утворення оптично активних сполук між йонами Os(IV) та ER на всій ділянці рН (1,0–12,0) за кімнатною температурою (18–25 °С), при нагріванні на водяному нагрівнику (95–98 °С). Спектри розчинів реагенту у присутності та у відсутності визначуваного йона залишалися ідентичними в середовищі натрій нітрату та натрій хлориду. Реакцію проводили при співвідношенні визначуваного йона та реагенту в межах від 1:10 до 10:1.

Встановлено, що забарвлені сполуки Os(IV) з КО та МТС утворюються в кислому та сильнолужному середовищах. Винятком є реагент простішої будови – XAS, який з Os(IV) взаємодіє лише в сильнолужному середовищі.

Таблиця 2

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук Os(IV) з ТФМБ та азобарвниками

| Комплекс | λ , нм | pH _{опт} | $\varepsilon \times 10^{-3}$ л моль ⁻¹ см ⁻¹ | lg β | Os:R | t _{нагрів.} хв | Л |
|-----------------|----------------|-------------------|---|------------|-----------------|----------------------------|--------|
| Os(IV)-КО* | 500 | 5,0–6,0 | 5,8 | 7,2 | 1 : 2 | 10 | 25, 27 |
| | 450–500 | 9,5–11,5 | 8,9 | 5,3 | 1 : 2 | 15 | 27 |
| Os(IV)-ХАС* | 430 | 10,2 | 1,2 | 4,2 | 1 : 1 | – | 28 |
| | 460 | 12,2 | 8,8 | 5,3 | 1 : 1 | – | 28 |
| Os(IV)-МТС* | 380–410 | 5,9–6,1 | 1,0 | 8,3 | 2 : 2 | 5–7 | 29 |
| | 475 | | 2,3 | 1 : 1 | | | |
| | 605 | 11,0–11,4 | 3,3 | 7,8 | 1 : 2 | 5–7 | 29 |
| Os(IV)-КЧ* | 490 | 3,5 | 12,0 | 5,2 | 1 : 1 | 10 | 30 |
| Os(IV)-ГрО* | 540 | 5,2 | 1,3 | 5,2 | 3 : 2 | 10 | 30 |
| Os(IV)-калькон* | 480 | 3,8 | 5,0 | – | 4 : 1, 2 : 3 | 10 | 31 |
| Os(IV)-ЕЧТ* | 480 | 10,0 | 7,4 | – | 3 : 2 | – | – |
| Os(IV)-ЕЧТ* | 370 | 2,5 | 1,1 | – | 1 : 1 | 7 | – |

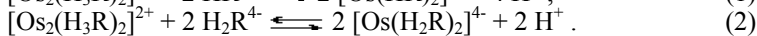
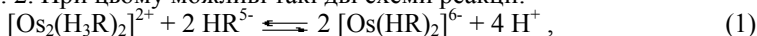
* - Утворення комплексних сполук ми виявили та дослідили.

Йони Os(IV) з ксиленоловим оранжевим утворюють комплексні сполуки жовтооранжевого (pH_{опт} = 5,5) та червоно-оранжевого забарвлення (pH_{опт} = 10,2): максимум світлопоглинання першої сполуки простежується при довжині хвилі 510 нм і на 80 нм віддалений від максимуму поглинання самого реагенту, що відповідає довжині хвилі λ_{\max} = 430 нм; друга сполука максимально поглинає світло при довжині хвилі 570 нм та характеризується розмитим плечем світлопоглинання в межах довжин хвиль 450–500 нм, реагент за тих самих умов поглинає світло при λ_{\max} = 585 нм. Максимального забарвлення сполуки Os(IV) з КО набували: при pH_{опт} = 5,5 у присутності хлорид-йонів з C(Cl⁻) > 0,4 моль/л; при pH_{опт} = 10,2 у присутності нітрат- та хлорид-йонів з концентраціями > 0,2 моль/л та 0,4 моль/л, відповідно. Обидві забарвлені сполуки Os(IV) в середовищі натрій хлориду з $\mu=0,1$ характеризуються однаковим співвідношенням компонентів Os:КО = 1:2 ($\beta = 1,62(\pm 0,12) \times 10^7$ (pH_{опт} = 5,5), $\beta = 1,85(\pm 0,14) \times 10^5$ (pH_{опт} = 10,2)). Дослідження співвідношення компонентів у комплексній сполуці для цієї системи, як і для інших досліджуваних систем, проводили методами насичення та Жоба. Чутливість таких реакцій становить $C_n = 1,0$ мкг/мл, $\varepsilon_{540} = 5,8 \times 10^3$ моль \cdot л⁻¹ \cdot см⁻¹ (pH_{опт} = 5,5); $C_n = 0,57$ мкг/мл, $\varepsilon_{490} = 8,9 \times 10^3$ моль \cdot л⁻¹ \cdot см⁻¹ (pH_{опт} = 10,2) відповідно [27].

При зміні кислотності середовища ми виявили, що йони Os(IV) з метилтимоловим синім також утворюють дві комплексні сполуки в інтервалі pH від 3,0 до 13,5 [29]. Для максимального забарвлення сполук Os(IV) з МТС доцільно розчин комплексів кип'ятити (95–98 °С) впродовж 5–7 хв. Електронні спектри поглинання жовто-оранжевої сполуки Os(IV) з МТС (pH_{опт}=6,0) залежно від природи фону мають різну форму: у відсутності фонових електролітів забарвлена сполука максимально поглинає світло при λ_{\max} = 420 нм, розчин реагенту за аналогічних умов – при λ_{\max} = 435 нм; на фоні натрій хлориду дає широку смугу поглинання в межах довжин хвиль 380–410 нм та максимум при λ_{\max} = 475 нм. Зсув λ_{\max} у розчинах МТС та досліджуваної сполуки пов'язаний, на нашу думку, природою введених

аніонів для створення сталої йонної сили розчину, а реагент за даних умов комплексоутворення існує у формі H_3R^{3-} [29].

Комплексна сполука Os(IV) з МТС фіолетового забарвлення характеризується максимумом світлопоглинання при довжині хвилі 605 нм та розмитим широким плечем світлопоглинання в межах довжин хвиль 450–500 нм. Реагент за таких самих умов максимально поглинає світло при $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм, очевидно, найбільш ймовірною формою барвника за таких умов виконання експерименту, на нашу думку, йон H_2R^{4-} або HR^{5-} [29]. Методом Жоба та насичення для комплексу Os(IV) з МТС у слабкокислому середовищі встановлено молярне співвідношення 1:1 або 2:2 ($\epsilon_{400} = 0,95 \times 10^3$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$), а в лужному середовищі – 1:2 ($\epsilon_{490} = 3,3 \times 10^3$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$). Проте комплекс Os(IV) з МТС при pH = 11,0 утворюється ступінчасто з комплексу 2 : 2. При цьому можливі такі дві схеми реакції:



При порівнянні одержаних результатів щодо комплексу Os(IV) з МТС та КО (табл. 2) можна стверджувати, що вищим значенням ϵ_λ характеризуються комплекси Os(IV) з КО, а міцнішим є координаційна сполука Os-МТС при $\text{pH}_{\text{онт}} = 6,0$ ($\beta = 2,6(\pm 0,14) \times 10^8$) і $\text{pH}_{\text{онт}} = 11,0$ ($\beta = 9,8(\pm 0,16) \times 10^7$). За чутливістю комплекс Os-МТС ($\text{pH}_{\text{онт}} = 11,0$) характеризується нижчою межею визначення $C_{\text{п}} = 0,3$ мкг/мл порівняно зі сполуками Os-МТС ($\text{pH}_{\text{онт}} = 6,0$), $C_{\text{п}} = 2,4$ мкг/мл, Os-КО ($\text{pH}_{\text{онт}} = 10,2$) та ($\text{pH}_{\text{онт}} = 5,5$).

Встановлено, що йони Os(IV) з хромазуролом S утворюють дві забарвлені сполуки з співвідношенням компонентів M:L = 1:1 ($\beta_1 = 1,6(\pm 0,10) \times 10^4$ ($\text{pH}_{\text{онт}} = 10,2$); $\beta_2 = 1,5(\pm 0,18) \times 10^5$ ($\text{pH}_{\text{онт}} = 12,2$)). Їхні спектри характеризуються незначним батохромним зсувом і широким плечем аналогічно до комплексу Os(IV) з МТС ($\text{pH}=11,0$). Обидва комплекси Os-XAS утворюються у лужному середовищі: за $\text{pH}_{\text{онт}} = 10,2$ максимум світлопоглинання спостерігають при $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм, $\epsilon_{420} = 1,2 \times 10^3$ л \cdot моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$, за $\text{pH}_{\text{онт}} = 12,2$ - $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм, $\epsilon_{420} = 8,8 \times 10^3$ л \cdot моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$. Нагрівання забарвлених розчинів осмію на водяному нагрівнику пришвидшує реакцію, за винятком комплексів осмію з XAS ($\text{pH}_{\text{онт}} = 10,2$, $\text{pH}_{\text{онт}} = 12,2$), які утворюються на холоді і набувають максимального значення оптичних густин через 15 хв тривалості зберігання. Це пов'язано з простішою геометрією молекули XAS, порівняно з МТС та КО, меншими стеричними перешкодами, у зв'язку з відсутністю двох тетрадентатних груп, які наявні в МТС та КО. Тому осмію може координувати гідроксильні атоми ксисю, які в умовах утворення комплексу дисоційовані.

Порядок змішування реагентів не впливає на інтенсивність світлопоглинання забарвлених сполук осмію з ТФМБ та азобарвниками, які утворюються під час нагрівання. Максимальний вихід досліджуваних сполук простежується при послідовному введенні реагентів, підведенні pH, нагріванні.

Заряд комплексів Os(IV) з зазначеними барвниками дослідили методом макроелектрофорезом: визначали ξ потенціал частинок оксиду титану(IV), вимірюючи швидкість переміщення межі досліджуваній розчин – контактна рідина в електричному полі. Встановили, що комплексні сполуки осмію з ТФМБ мають від'ємний заряд. На підставі даних співвідношення компонентів у комплексах і квантово-механічних обчислень просторового розміщення і локалізації зарядів на функціональних групах (програма – HYPERCHEM 4.5) ми запропонували гіпотетичні структурні формули досліджуваних сполук (рис. 1–6).

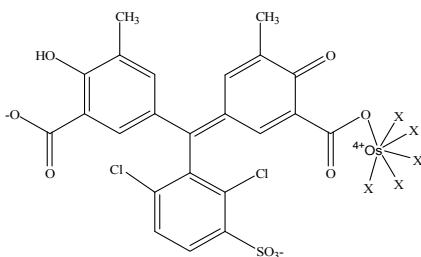


Рис. 1. Гіпотетична структурна формула комплексу Os(IV) з хромазуолом S, pH = 10,2, X – координані Cl⁻, OH⁻ – іони, H₂O.

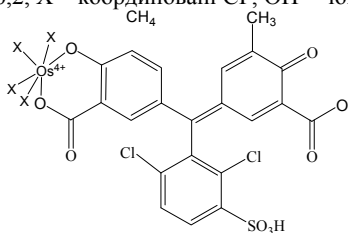


Рис. 2. Гіпотетична структурна формула комплексу Os(IV) з хромазуолом S, pH = 12,2, X – координані Cl⁻, OH⁻ – іони, H₂O.

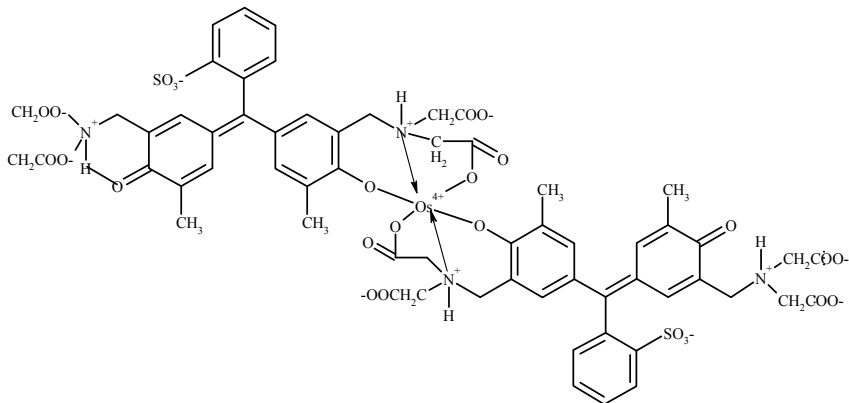


Рис. 3. Гіпотетична структурна формула комплексної сполуки Os(IV) з ксиленоловим оранжевим при pH = 10,2.

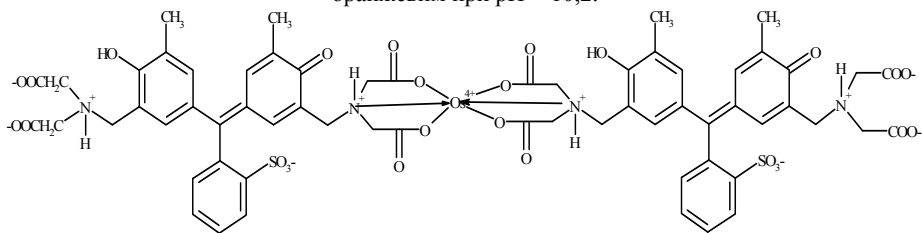


Рис. 4. Гіпотетична структурна формула комплексної сполуки Os(IV) з ксиленоловим оранжевим при pH = 5,5.

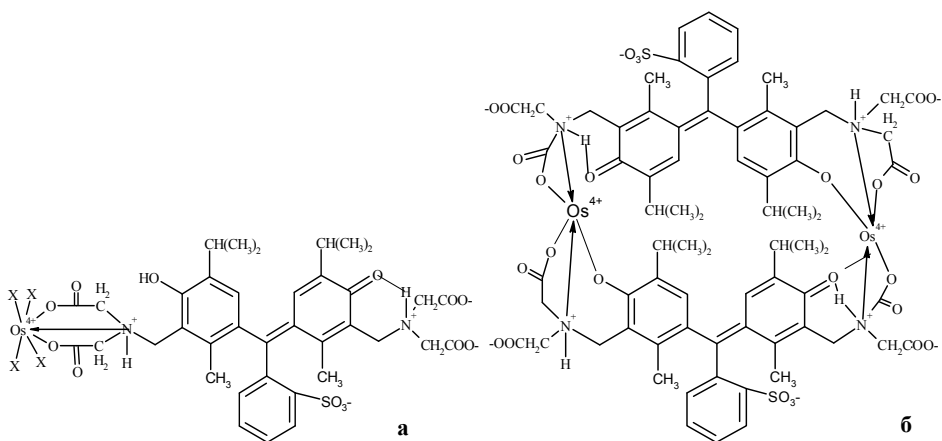


Рис. 5. Гіпотетична структурна формула комплексу Os(IV) з метилтимоловим синім, pH = 6,0: а – M:R = 1:1, б – M:R = 2:2, де X – координані Cl⁻, OH⁻ іони, H₂O.

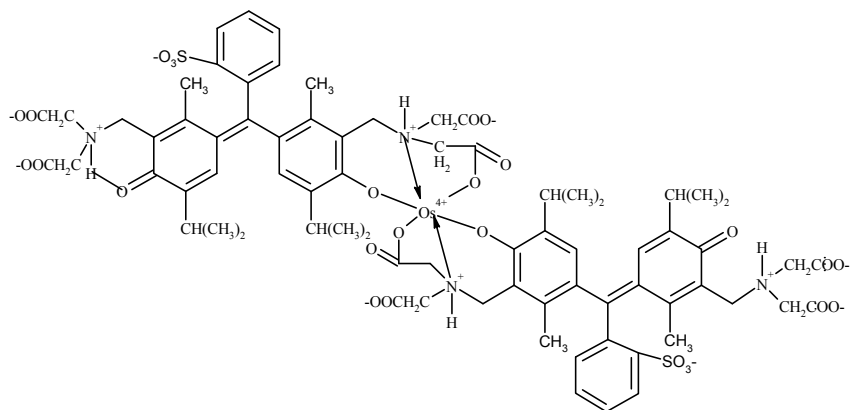


Рис. 6. Гіпотетична структурна формула комплексу осмію(IV) з метилтимоловим синім, pH = 11,0, M:R = 1:2.

Комплексні сполуки Os(IV) з азобарвниками. З огляду літературних даних відомо, що хлоридні та бромідні сполуки Os(IV) утворюють з деякими органічними реагентами, зокрема з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом та 4-(2-піридилазо)-резорцином [2], 1-(2-тіазолілазо)-резорцином та 1-(2-тіазолілазо)-нафтолом [24, 26], йонні асоціати. Такі дослідження дуже важливі, оскільки при екстракції асоціатів з водних розчинів органічними розчинниками одержуються сполуки з вищими молярними коефіцієнтами світлопоглинання. Максимуми світлопоглинання комплексних сполук осмію з цими реагентами поглинають світло при 560 нм (1-(2-піридилазо)-2-нафтол), 533 нм (4-(2-піридилазо)-резорцин), 550 нм (1-(2-тіазолілазо)-резорцин,

1-(2-тіазолілазо)-нафтол), 540 нм (1-(2-тіазолілазо)-резорцин). Молярний коефіцієнт поглинання для всіх сполук порядку $n \times 10^3$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$. Забарвлені сполуки екстрагують діоксаном, диметилформамідпохідними піразолону (діантипірином, діантипірилпропіл-, діантипірилфенілметаном), максимальне світлопоглинання яких дещо зміщене порівняно з їх водними розчинами. Спектрофотометричні характеристики сполук подано у табл. 1. Чутливість наведених методик залежить від типу ліганду і підвищується при застосуванні екстракції, однак тривалість і матеріалоємність гібридних методів зростає. Найвищу чутливість визначення Os(IV) дає комплекс з 4-(2-піридилазо)-резорцином ($C_{\min} = 0,5$ мкг/мл), який допомагає визначати осмію у присутності рутенію не лише в кислому й у лужному середовищах, на відміну від інших азореагентів.

Досліджені нами системи осмії-азобарвник, а саме Os-тропеолін O [31], Os-конго червоний [30], вимагають менше затрат часу та реактивів, прості. На відміну від трифенілметанових реагентів, які утворюють по дві забарвлені сполуки з Os(IV) у всій ділянці кислотності середовища, ці азобарвники взаємодіють з осмієм у слабкокислому або нейтральному середовищах. Імовірні структурні формули сполуки Os-КЧ показано на рис. 7.

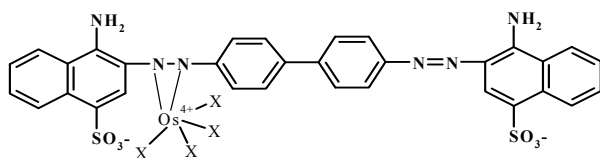


Рис. 7. Гіпотетична структурна формула комплексу Os(IV) з конго червоним, $pH = 3,5$, де X – координовані СГ, OH^- – іони, H_2O .

Максимальний вихід комплексів Os(IV) з КЧ, Os(IV) з ТрО простежують при $pH_{opt} = 3,5$ ($\mu(NaCl) = 0,01$), та $pH_{opt} = 5,2$ ($\mu(Na_2SO_4) = 0,6$) відповідно. З електронних спектрів поглинання видно, що сполука Os(IV) з КЧ максимально поглинає світло при $\lambda_{max} = 340$ нм, має плече світлопоглинання в межах довжин хвиль 400–500 нм; реагент за таких умов поглинає світло при $\lambda_{max} = 330$ нм. Інтенсивність світлопоглинання ТрО є максимальним при $\lambda_{max} = 393$ нм, комплекс Os(IV)-ТрО поглинає у цій самій області ($\lambda_{max} = 393$ нм) та характеризується плечем у межах довжин хвиль 475–600 нм. Забарвлення сполук зростає під час нагрівання їх розчинів на водяному нагрівнику (95–98°C) впродовж 10 хв. Проте комплекс Os-КЧ утворюється і за кімнатної температури, якщо дослідження проводити у водно-спиртовому середовищі. Це дає змогу розширити межі визначення йонів Os(IV) у системи Os-КЧ порівняно з його водними розчинами: максимальне забарвлення комплексу Os-КЧ спостерігають при $pH = 3,0$ – $4,5$, а ΔA зростає вдвічі при 15–16 об'ємних частках етанолу.

Незалежними методами встановили, що йони металу взаємодіють з КЧ та ТрО зі співвідношенням компонентів Os:R 1:1 ($\lg\beta = 5,16(\pm 0,08)$) та 3:2 ($\lg\beta = 5,17(\pm 0,15)$) відповідно. Ефективні молярні коефіцієнти світлопоглинання визначили, що вони дорівнюють $\epsilon_{490} = 1,2 \times 10^4$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$ (Os-КЧ), $\epsilon_{540} = 1,3 \times 10^3$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$ (Os-ТрО). Найчутливішою методика визначення Os(IV) з КЧ ($C_H = 0,05$ мкг/мл, $pH_{opt} = 3,5$). Реакція Os(IV) з ТрО ($C_H = 0,27$ мкг/мл, $pH_{opt} = 5,2$) за чутливістю

близька до методик визначення осмію з ТФМБ, описані в літературі [15–19] та розроблені нами [27–29].

Ці взаємодії йонів осмію(IV) з представниками о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками – еріохром чорним Т та еріохром синьо-чорним Р частково описано в праці [32].

Комплекс Os(IV) з кальконом жовто-рожевого кольору утворюється в інтервалі рН = 1–5 (рН_{опт} = 3,80) на фоні натрій хлориду (C_{Cl-} = 0,08 М). Забарвлена сполука характеризується гіпсохромним зсувом поглинання стосовно калькону, $\lambda_{\max} = 480$ нм ($\epsilon = 5,0 \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), контрастність цієї реакції становить 40 нм. Взаємодія йонів Os(IV) з кальконом відбувається поетапно при нагріванні їхніх розчинів на киплячій водяній бані (95–98°C) впродовж 10 хв кип'ятіння зі співвідношенням компонентів 4 : 1 та 2 : 3. Нижня межа визначення осмію становить C_н = 0,4 мкг/мл.

Комплексоутворення йонів Os(IV) з ЕЧТ досліджували у присутності натрій борату і на фоні натрій хлориду. Встановлено, що при взаємодії йонів Os(IV) з ЕЧТ утворюються дві забарвлені сполуки персикового (рН = 2,0–3,0) та оливкового (рН = 8,0 – 12,0) кольорів. У кислому середовищі сполука характеризується батохромним зсувом порівняно зі спектром реагенту: максимум світлопоглинання спостерігають при 370 нм ($\epsilon_{370} = 1,1 \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, рН_{опт} = 2,5) та широким плечем світлопоглинання в межах довжин хвиль 400–500 нм. Йони металу взаємодіють при нагріванні (7 хв) зі співвідношенням М:R=1:1. У лужному середовищі сполука оливкового кольору утворюється за кімнатної температури (18–25°C) після 5 хв тривалості зберігання, світлопоглинання її розчинів є максимальним при $\lambda_{\max} = 480$ нм ($\epsilon_{480} = 7,0 \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а ЕЧТ – при $\lambda_{\max} = 510$ нм. Співвідношення компонентів у системі Os-ЕЧТ встановили, що вони дорівнюють 3:2 ($\lambda = 400$ нм). Інтервал визначуваних концентрацій для визначення йонів Os(IV) з ЕЧТ при рН=10,0 становить 2,9–140 мкг/мл (C_н = 0,8 мкг/мл), при рН_{опт} = 2,5 – 1,5–140 мкг/мл (C_н = 0,2 мкг/мл). Чутливість визначення осмію при рН=2,5 у сім разів вища за реакцію осмію з ЕЧТ при рН=10,0 і не поступається відомим спектрофотометричним та екстракційно-фотометричним методикам з трифенілметановими та деякими азобарвниками. Такі методики можна застосувати для визначення осмію в сплавах (інтерметалідах) з високим і в концентратах з малим вмістом металу.

При порівнянні досліджуваних реакцій комплексоутворення можна зробити висновки, що фотометричні реакції взаємодії Os(IV) з ТФМБ дещо поступаються за чутливістю порівняно з азобарвниками: мінімальна визначувана концентрація осмію при його визначенні з органічними реагентами понижується у ряді XAS > КО (рН_{опт}=10,2) > МТС (рН=11,0) > калькон > TrO > ЕЧТ (рН_{опт}=2,5) > КЧ (табл. 2). Проте за значенням констант стійкості досліджувані сполуки осмію поступаються деяким відомим методикам, зокрема з N-бензоїл-о-толілгідроксиламіном, $\beta = 10^{18}$ (табл. 1) [1]. Однак невисокі значення констант стійкості комплексів дають змогу використовувати їх для визначення осмію(IV) вольтамперметричним методом [33]. Методики визначення йонів осмію(IV), які ми розробили, володіють експресністю, простотою, чутливістю і надійністю та є конкурентноздатними порівняно з описаними у літературі методиками.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних джерел показав, що більшість запропонованих методик визначення різних форм осмію, зокрема Os(IV), потребують детальнішого вивчення, а в багатьох випадках – удосконалення [34]. Чутливість екстракційно-фотометричних методів визначення осмію з трифенілмеановими барвниками порівняно з азобарвниками (ПАР, ПАН, ТАН, ТАР) є на один-два порядки вищими.

Оскільки даних про взаємодію йонів Os(IV) з ксентановими трифенілметановими барвниками у літературі немає, тому проведенні дослідження є новими й актуальними. Забарвлені сполуки осмію з ТФМБ утворюються в широких межах рН. Це є важливою перевагою розроблених методик визначення йонів осмію, оскільки дають змогу при його визначенні в складних об'єктах, наприклад, платиновмісних, вибирати ту ділянку кислотності середовища, де не спостерігається вплив інших платиноїдів, які реагують з досліджуваними барвниками переважно в кислому середовищі.

Досліджені реакції комплексоутворення йонів Os(IV) з ТФМБ у лужному середовищі, на відміну від сполук (з азобарвниками), які утворюються у слабкокислому середовищі, характеризуються нижчими значеннями межі визначення осмію та більш широкою лінійністю. Отже, чутливість реакцій комплексоутворення йонів Os(IV) з органічними реагентами залежить від міцності сполуки: міцнішими є ті координаційні сполуки, де йони осмію(IV) сполучаються з молекулою реагенту одночасно через атоми нітрогену (азо- або аміногрупи) та кисню (карбоксільної або гідроксильної груп).

ЛІТЕРАТУРА

1. Yeole V.V., Patin P.S., Shinde V.M. Spectrophotometric determination of osmium with N-benzoyl-o-tolyhydroxylamine // Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie. – 1979. – Vol. 294, №1. – P. 46.
2. Яцемирская И.Т., Иванов В.М. Кинетика комплексообразования осмия с 4-(2-пиридилазо)резорцином // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т.40, №12. – С. 2220–2224.
3. Balcerzak M. Sensitive spectrophotometric determination of osmium with tin(II) chloride and Rhodamine B after flotation using cyclogexan // Analyst, Cambridge. – 1988. – Vol. 113, №1. – P. 129–132.
4. Chen X., Zhang D, Hu Zh. Catalytic spectrophotometric determination of osmium(IV) // Fenxi Huaxue. – 1995. – Vol. 23, №6. – P. 689–691.
5. Li Z., Wang J., Xu Q., Liu Y. Spectrophotometric determination of osmium by reaction with molibdate and rhodamine B in the presence of PVA // Fenxi Shiyanshi. – 1995. – Vol. 14, №2. – P. 18–21.
6. Kou Z., Zghu W., Xiaoming Catalytic spectrophotometric determination of osmium in the Os(IV) – potassium bromate–2-(4-chloro–2-phosphonophenyl)–azo–7-(2,6-dibromo–4-sulfophenyl)azo–1,8-dihydroxy–3,6-naphtalenedisulfonic acid system // Gujijinshu. – 1996. – Vol. 17, №4. – P. 29–31.
7. Kou Z., Wang K., Liu X., Kou M. Catalytic spectrophotometric determination of osmium in Os(IV)–potassium bromate–arsenazo TB system // Yankuang Ceshi. – 1997. – Vol. 16, №1. – P. 75–77.

8. *Li Z., Cao Q.* Catalytic spectrophotometric determination of osmium using arsenazo III // *Huangjin*. – 1999. – Vol. 20, №12. – P. 43–45.
9. *Wang K., Xiano Q., Li X., Zhao Y.* Catalytic spectrophotometric determination of osmium in Os(IV)–KBrO₃–chlorophosphonazo–pI system // *Guijinshu*. – 2000. – Vol. 21, №2. – P. 40–42.
10. *Li Z., Zhang F., Wang J., Xu Q.* Catalytic spectrophotometric determination of osmium with butylrhodamine B and periodate // *Yejin Fenxi*. – 2000. – Vol. 20, №6. – P.16–20.
11. *Li Z., Wang Jia-lin. Li Li-xin, Xu Qi-heng* Catalytic spectrophotometric determination of osmium with Ethylrhodamine B and periodate // *Fenxi Kexue Xuebao*. – 2000. – Vol. 16, №3. – P. 206–210.
12. *Xu H., Li J., Chen X., Hu Zh.* Catalytic spectrophotometric determination of osmium using osmium(IV)–KIO₄–chlorophosphonazo–mA system // *Fenxi Huaxue*. – 2001. – Vol. 29, №5. – P. 546–548.
13. *Cao Qui-E., Li Z., Wang J., Li Ch.* Catalytic spectrophotometric determination of osmium based on oxidation of basic dyes // *Chemia Analityczna*. – 2002. – Vol. 47, №5. – P. 701–712.
14. *Wang J., Li Z., Xu Q* Spectrophotometric determination of osmium using molybdate and nile blue in the presence of polyvinyl alcohol // *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*. – 1996. – Vol. 35A, №12. – P.1124–1126.
15. *Marczenko Z., Uscinska J.* Flotation–spectrophotometric determination of osmium (ruthenium) with thiocyanate and Capri blue // *Microchemical Journal*. – 1981. – Vol. 26, №4. – P.452–462.
16. *Marczenko Z., Balcerzak M., Pasek H.* Sensitive flotation–spectrophotometric determination of osmium based on the osmium(IV) chloride–Rhodamine 6G system // *Microchimica Acta*. – 1982. – Vol. 2, № 5–6. – P. 371–381.
17. *Jaya Sambamurthy, Ramakrishna Tiruvesaloor Venkatrama* Spectrophotometric determination of osmium by ternary complex formation with thiocyanate and Rhodamine 6G // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1982. – Vol.55, №8. – P. 2633–2635.
18. *Wasey A., Bansal R.K., Puri B.K., Rao A.L.J.* Spectrophotometric determination of osmium with 1–phenyl–4,4,6–trimethyl–(1H,4H)–2–pyrimidinethiol and extraction into molten naphthalene // *Talanta*. – 1984. – Vol. 31, №3. – P. 205–206.
19. *Balcerzak M., Kowalczyk A.* Flotation–spectrophotometric determination of osmium in the osmium–tin(II)–Rhodamine B–toluene system // *Analityczna*. – 1988. – Vol. 33, №4. – P. 519–526.
20. *Balcerzak M., Marczenko Z.* Study of the system osmium(IV)–chloride–Brilliant Green: extraction–spectrophotometric determination of osmium // *Microchemica Journal*. – 1984. – Vol. 30, №3. – P. 397–403.
21. *Li Z., Wang J., Xu Q., Lin Y.* Spectrophotometric determination of osmium by reaction with molybdate and rhodamine B (RB) in the presence of PVA // *Fenxi Shiyanshi*. – 1995. – Vol. 14, №2. – P. 18–21.
22. *Cai Y., Cong X.* Reduced thymolphthalein as a reagent for catalytic spectrophotometric determination of osmium by flow injection analysis // *Huaxue Shiji*. – 1996. – Vol. 18, №1. – P. 45–46,49.
23. *Marczenko Z., Uscinska J.* Flotation–spectrophotometric determination of osmium with thiocyanate and methylene blue // *Analyt. Chim. Acta*. – 1981. – Vol. 123. – P. 271–277.
24. *Бусел А.И., Иванов В.М., Богданович Л.И.* Спектрофотометрическое исследование взаимодействия осмия(IV, VIII) с 1–(2–тиазолилазо)–2–нафтолом // *Журн. аналит. Химии*. – 1969. – Т. 24, №8. – С. 1273–1276.

25. *Соловей-Вандерстен О.И., Бонішко О.С., Врублевская Т.Я.* Спектрофотометрия ионов платиновых металлов с некоторыми трифенилметановыми красителями // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, №1. – С. 73–79.
26. *Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М.* Аналитическая химия металлов платиновой группы : Сборник обзорных статей. – М.: Едиториал УРСС, 2003.
27. *Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О.* Комплексоутворення осмію(IV) з ксиленоловим оранжевим // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімія. – 2004. – № 44. – С. 115–119.
28. *Бонішко О.С., Врублевська Т., Гуль Л., Звір О.* Взаємодія іонів осмію(IV) з хромазуролом S // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімія. – 2006. – Вип. 47. – С. 99–104.
29. *Врублевська Т.Я., Бонішко О.С.* Спектрофотометрія комплексів Os(IV) з метилтимоловим синім // Вопр. хімії і хім. техн. – 2006. – № 1. – С. 8–12.
30. *Бонішко О.С., Врублевська Т.Я., Звір О.З., Добрянська О.П.* Спектрофотометричне визначення іонів осмію(IV) в інтерметалідах // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– 2008. – Т. 44, № 2. – С. 82–86.
31. *Бонішко О.С., Полько М.В., Коркуна О.Я., Врублевська Т.Я.* Спектрофотометричне дослідження взаємодії іонів осмію(IV) з Тропеоліном O // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. хімія. – 2007. – Вип. 15(38), № 770. – С. 70–75.
32. *Добрянська О., Врублевська Т., Михалина Г.* Спектрофотометрія іонів осмію(IV) з еріохром синьо-чорним T у кислому середовищі/ Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімія. – 2008. – Вип. 49. – С. 185–191.
33. *Бонішко О.С., Врублевська Т.Я.* Вольтамперометрія комплексних сполук Os(IV) з трифенілметановими та азобарвниками // Науковий семінар молодих вчених України “Електрохімічні методи в аналітичній хімії”, 6–10 жовтня 2008 р., м. Львів, С.18.
34. *Хомушка Г.М., Иванова Е.К., Мааров И.Н. и др.* Исследование взаимодействия осмия(IV) с нирозо–R–солью // Журн. неорган. химии. – 1984. – Т. 29, № 4. – С. 1005–1009.

SUMMARY

Oksana BONISHKO, Olga DOBRYANS'KA, Mar'yana POL'KO, Teodoziya VRUBLEVS'KA

SPECTROPHOTOMETRIC THE COMPLEX FORMATION OF OSMIUM WITH TRIPHENYLMETHANE DYES AND AZODYES

Ivan Franko Lviv national university

The results of experiment of our investigation of osmium definition form formation with triphenylmethane dyes (chromeazurol S, eriochromecyanine R, metyltymol blue, xylenol orange) and azodyes (tropeolin O, kongo red, eriokhrom blue-black R, eriokhrom black T) have been summarized and compared with the data published in literature in the work. The influence of acid environment on the process (pH, the concentration of the reagent and the metal, the fon electrolyte, the influence of the temperature and the time of heating) have been studied and spectrophotometric characteristics have been adduced. The structure form some complexes are shown accavent to kvant-mechanical account space specious satiated and location atoms (program - hyperChem 4.5).

Key words: osmium, triphenylmethane dyes, azodyes, spectrophotometric, complex.