

NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC CỦA TRIOXYAZOBENZEN VỚI V(V) VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG PHỨC TẠO THÀNH VÀO PHÂN TÍCH

LÂM NGỌC THỤ, PHẠM THỊ BÍCH
PHẠM THỊ PHONG

Trioxiazobenzen (TOAB) do chúng tôi tổng hợp lần đầu tiên [10] có hai nhóm OH ở vị trí octo và octo' đối với nhóm diazo, tham gia phản ứng màu với Al^{3+} , Ga^{3+} [10], Sn^{4+} [1] Mo (VI) [2, 3, 4], W (VI) [5]. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tương tác của TOAB với V(V) và khả năng ứng dụng phức tạo thành vào phân tích.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Dung dịch V(V) $10^{-2}M$ được điều chế bằng cách hòa tan 1,1700 g NH_4VO_3 trong nước, thêm vào 20ml HNO_3 đặc và thêm nước cất hai lần đến 1 lít trong bình định mức.

Dung dịch TOAB $10^{-2}M$ được điều chế bằng cách hòa tan 0,2300 g TOAB trong etanol trong bình định mức 100ml.

Các hóa chất khác đều thuộc loại tinh khiết hoặc tinh khiết phân tích.

Máy đo: Phổ quang kế Spekol, pH-mét Electrometer model 245.

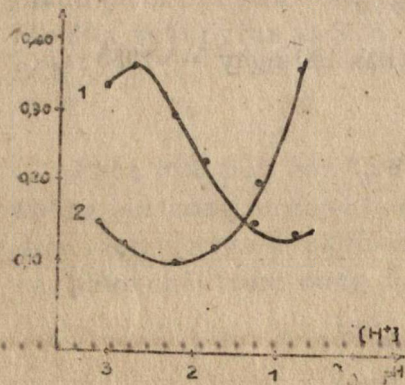
CÁC KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ BIỆN LUẬN

A) NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC TRONG TƯƠNG NƯỚC

1. Khảo sát sự phụ thuộc mật độ quang của thuốc thử và của phức vào nồng độ H^+ .

Trong bình định mức 25 ml điều chế một dãy dung dịch thuốc thử có $[TOAB] = 4 \cdot 10^{-5} M$, nồng độ H_2SO_4 biến đổi và một dãy dung dịch phức có

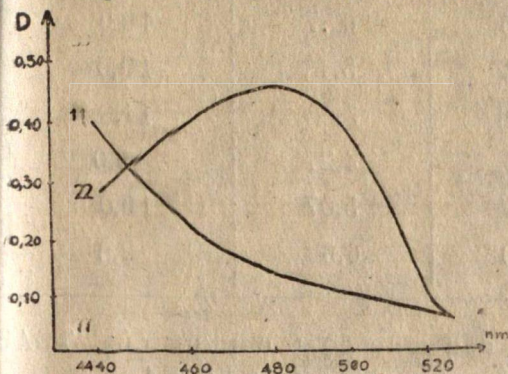
$[TOAB] = 4 \cdot 10^{-5} M$, $[V(V)] = 6 \cdot 10^{-5}$ iong/l, nồng độ H_2SO_4 biến đổi tương ứng như dãy thuốc thử. Do phổ hấp thụ của các dung dịch này trên máy Spekol với cuvet 1cm. Từ các phổ thu được ta thấy phức hấp thụ cực đại ở 480 nm. Ở bước sóng này thuốc thử hấp thụ yếu. Sự phụ thuộc của D của phức và thuốc thử vào nồng độ H^+ ở 480nm được diễn tả bằng đồ thị trên hình 1.



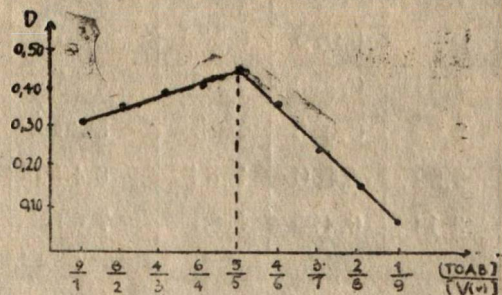
Hình 1 — Sự phụ thuộc của D của phức và thuốc thử vào nồng độ H^+ . 1. Phức; 2. Thuốc thử

2. Phổ hấp thụ của phức và thuốc thử

Từ các dữ kiện của hình 1 nhận thấy phức tạo thành tốt nhất ở pH 2,6. Phổ hấp thụ của phức và thuốc thử ở pH tối ưu đó được dẫn ra ở hình 2.



Hình 2 - Phổ hấp thụ của phức và thuốc thử. 1. Phức; 2. Thuốc thử



Hình 3 - Đồ thị xác định thành phần phức theo phương pháp dãy đồng phân tử gam.

3. Độ bền của phức theo thời gian.

D của phức không biến đổi sau 120 phút.

4. Thành phần phức.

Thành phần phức được xác định theo hai phương pháp: biến đổi liên tục một hợp phần và dãy đồng phân tử gam. Hai phương pháp cho cùng một kết quả $[TOAB]/[V(v)] = 1/1$. Kết quả theo phương pháp dãy đồng phân tử gam với $\Sigma C = 10 \cdot 10^{-5} M$ và ở pH tối ưu được ghi trên đồ thị của hình 3.

5. Khoảng tuân theo định luật Beer

Phức tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ từ $5 \cdot 10^{-6} M$ đến $5 \cdot 10^{-5} M$.

6. Xác định dạng của ion kim loại và của ion thuốc thử trong phức.

Đã sử dụng phương pháp đã biết [9] nhưng không dùng hệ đệm [6]. Từ phương trình phân ly của phức và thuốc thử, có thể lập phương trình tổng quát

$$- \lg B = qn pH - \lg \frac{K_{bk}}{(K_1 \dots K_n)^p}$$

Trong trường hợp này

$$B = \frac{[Me(OH)_i^{(p-i)+}] (C_1 - C_f)}{C_f \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right]}$$

trong đó p là hóa trị của ion kim loại, q là số phối tử trong phức, n là số ion H^+ bị ion kim loại thay thế trong một phân tử thuốc thử trung hòa điện $K_1 \dots K_n$ là các hằng số phân ly của thuốc thử, K_{bk} là hằng số không bền của phức C_1 là nồng độ đầu của phối tử, C_f là nồng độ phức tạo thành, $[Me(OH)_i^{(p-i)+}]$ là tổng nồng độ ion kim loại ở trạng thái cân bằng. Để tính toán nồng độ các dạng ion kim loại có thể tạo phức chúng tôi sử dụng các hằng số thủy phân [7, 8].

Bảng 1 Ảnh hưởng của nồng độ H^+ đến sự tạo phức TOAB - V (v).

pH	D	$C_f \cdot 10^5$	$-\lg B_{VO^{3+}}$	$-\lg B_{VO(OH)^{2+}}$	$-\lg B_{VO(OH)_2^+}$	$K_{kbVO^{3+}} \cdot 10^{15}$
1,00	0,05	0,308	3,44	4,25	6,57	10,0
1,20	0,095	0,586	3,85	4,43	5,48	10,0
1,51	0,220	1,35	4,45	4,68	5,58	11,0
2,00	0,365	2,25	5,36	5,20	4,27	9,0
2,50	4,460	2,84	6,40	5,72	5,07	10,0
3,14	0,495	3,05	7,66	6,10	6,60	2,6

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến mức độ tạo phức của TOAB với V (v) được ghi ở bảng 1 và được biểu diễn bằng đồ thị trên hình 4.

$D_{max} = 0,65$ đo ở pH tối ưu với nồng độ TOAB gấp 4 lần nồng độ V (v); $[NaNO_3] = 1M$.

Từ hình 4 nhận được $n = 2$ ứng với ion VO^{3+} và hằng số không bền điều kiện của phức $K_{kbVO^{3+}} = 9,9 \cdot 10^{-15}$.

B - NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC TRONG TƯƠNG HỮU CƠ

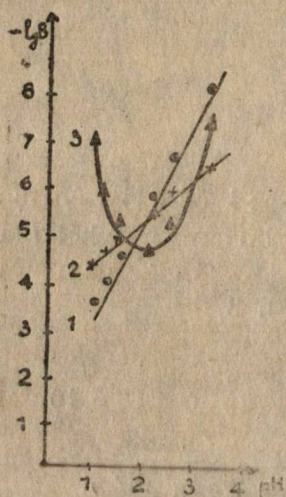
1. Chọn pH.

pH tạo phức tối ưu (2,60) cũng là pH chiết phức tốt nhất.

2. Chọn dung môi.

Các dung môi không chứa oxy như C_6H_6 , CCl_4 , $CHCl_3$ không chiết được phức. Các dung môi có chứa oxy như ancol isôamyllic, ancol isôbutylic, butylaxetat, amylaxetat... chiết phức tốt. Điều chế một dãy dung dịch phức có $[TOAB] = 1 \cdot 10^{-5} M$; $[V(v)] = 1 \cdot 10^{-5}$ ion/l; pH = 2,60 và một dãy dung dịch thuốc thử có $[TOAB] = 1 \cdot 10^{-5} M$; pH = 2,60 trong bình định mức 25 ml. Lần lượt chiết phức và thuốc thử bằng 5 ml các dung môi kể trên, đo mật độ quang các dịch chiết trên máy Spekol với cuvet 1cm. Các kết quả được ghi ở bảng 2 và 3.

Hình 4 - Ảnh hưởng của pH đến độ tạo phức của các dạng ion vanadi: 1 - VO^{3+} ; 2 - $VO(OH)^{2+}$; 3 - $VO(OH)_2^+$



Bảng 2 và 3 cho thấy phức tạo thành là phức chưa bão hòa phối trí; Mật độ quang của chúng biến đổi theo dung môi. Trong ancol isôbutylic là dung môi tốt nhất, phức vẫn hấp thụ cực đại ở 480 nm giống như trong tương nước.

3. Thành phần phức.

Thành phần phức trong tương hữu cơ được xác định theo hai phương pháp biến đổi liên tục một hợp phần và dãy đồng phân tử gam. Kết quả của hai phương pháp đều chứng tỏ rằng, phức vẫn giữ nguyên thành phần 1:1 như trong tương nước.

Bảng 2: Mật độ quang của dịch chiết phức bằng các dung môi.

	440	460	470	480	490	500	520	540	560	580
Ancol isôamilic	0,37	0,42	0,44	0,46	0,45	0,44	0,33	0,20	0,10	0,05
Ancol isôbutilic	0,69	0,80	0,85	0,90	0,88	0,85	0,60	0,37	0,15	0,08
BButylaxetat	0,41	0,44	0,45	0,46	0,43	0,41	0,30	0,18	0,07	0,03
AMylaxêta	0,42	0,41	0,40	0,38	0,36	0,34	0,23	0,13	0,08	0,03

Bảng 3: Mật độ quang của dịch chiết thuốc thử bằng các dung môi.

	440	460	470	480	490	500	520	540	560
Ancol isôamilic	0,90	0,52	0,30	0,20	0,16	0,14	0,08	0,03	
Ancol isôbutilic	1,00	0,50	0,35	0,23	0,15	0,12	0,10	0,08	0,03
BButylaxetat	0,67	0,30	0,10	0,07	0,02				
AMylaxêta	0,64	0,29	0,09	0,07	0,03				

4. Khoảng tuân theo định luật Beer.

Phức màu tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ từ 10^{-6} đến 10^{-5} lion g/l V(v).

5. Ảnh hưởng của các ion lạ

Các ion kim loại kiềm, kiềm thổ, Co^{2+} , Ni^{2+} không ảnh hưởng tới phản ứng màu. Các ion Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} cản trở phản ứng màu.

KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tương tác của V(v) với trioxazobenzen trong dung dịch nước và trong dung môi hữu cơ bằng phương pháp phổ trắc quang. Có thể khẳng định rằng, phức V—TOAB được tạo thành trong môi trường axit yếu. Các dung môi chứa oxy như butyl axetat, amyl axetat, ancol isôamilic, ancol isôbutilic chiết được phức màu; trong đó ancol isôbutilic là tốt nhất. Mật độ quang của phức biến đổi theo các dung môi. Trong phức chưa bão hòa phối trí được tạo thành VO^{2+} là ion phối trí đã tính được hằng số không bền được điều kiện của phức này.

Phức màu hấp thụ cực đại ở 480nm, tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ tương đối rộng. Có thể ứng dụng phức này để phân tích vi lượng vanadi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lâm ngọc Thu, Trần thị Nu, Tập san hóa học quyền 10, số 3, 27 (1972)
2. Lâm ngọc Thu, Phạm thị Hòa, Lý Hồng Viên, Tập san hóa học tập 12, số 4, 11 (1974).
3. Lâm ngọc Thu, Trần Hữu Húc, Tập san hóa học tập 15, số 3, 5 (1977)

4. Lâm ngọc Thu, Trần Hữu Hùng, Tạp san hóa học tập 14, số 4, 23 (1976)
5. Lâm ngọc Thu, Hoàng Xuân Lạc, Lương xuân Đại, Tạp chí hóa học, tập 18, số 2, 7 (1980)
6. Lâm ngọc Thu, Tạp chí hóa học tập 20, số 1, 4 (1982)
7. N. A. Krasnianskaia, Tóm tắt luận án phó tiến sĩ, Moscova 1974
8. W. Mark, Acta Chem. Scand. V. A 31, 157 (1977)
9. V.A. Nazarenko, Doctorskaia disertasia, Maskova 1961.
10. V.A. Nazarenko, Lâm ngọc Thu, R.M. Dranhiskaia, J. Anal. Khimi 22, 346 (1967)

Lâm Ngọc Thu và đr.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАМОДЕЙСТВИЯ ТРИОКСИАЗОБЕНЗЕНА С V(V)
СПОСОБНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ КОМПЛЕКСА
В АНЛИЗА

В первый раз, изучение, взаимодействия триоксиазобензена с V(V) фотокolorиметрическим методом в водном и органическом растворителях. Комплекс V—ТОАВ образуется по отношению 1:1 в слабкокислотной среде. Кислородосодержащие растворители как бутил ацетат, амин ацетат ансол изоамил, ансол изобутил... экстрагируют красительный комплекс, в том числе ансол изобутил лучше всего. Безкислородосодержащие растворители как бензен, тетраклор углевод. хлороформ... не экстрагируют комплексы.

Оптическая плотность комплексных растворов изменяется по растворителям.

В ненасыщенном изоморфном комплексе образуется VO^{3+} как изоморфный ион. Уже рассчитана нестабильная константа условий этого комплекса.

Красительный комплекс поглощает максимально при 480 нм. и подергает закому Beer в наиболее ширем интервале.

Можно использовать этот комплекс для анализа микроэлемента ванадия (V).

Lâm Ngọc Thu a.o.

STUDY OF THE INTERACTION OF V(V) WITH TRIOXYAZOBENZENE AND
POTENTIALS FOR USING FORMED COMPLEX IN ANALYSIS

For the first time the interaction of V(V) with trioxyazobenzene (TCAB) in aqueous solution and in organic solvents has been studied spectrophotometrically. From the experimental results, it was found that the complex V—TOAB is formed in weak acid media. The oxygen containing solvents such as butyl acetate, amyl acetate, isoamyl alcohol, isobutyl alcohol can extract coloured complex, among which isobutyl alcohol in the best. Optical density of the complex change with these solvents. VO^{3+} is the coordinating ion in the unsaturated complex. The conditional unstability constant of the complex has been calculated.

The coloured complex has maximum absorption at 480 nm and responds to Beers law in a large limit. It is possible to use this complex in microquantitative analysis of vanadium.

Nhận bài ngày 6-5-1985