

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.42.062:546.78; 546.77

DOI: 10.17223/24135542/5/3

А.З. Залов, Н.А. Вердизаде

*Азербайджанский государственный педагогический университет
(г. Баку, Азербайджан)*

Изучение реакции комплексообразования молибдена и вольфрама с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и ароматическими аминами

При взаимодействии молибдена и вольфрама 2-гидрокси-5-галогентиофенолами образуются экстрагируемые хлороформом разнолигандные комплексы. В качестве гидрофобного амина использованы анилин, N-метиланилин и N,N-диметиланилин. Найдены условия экстракционно-фотометрического определения молибдена и вольфрама. Установлено, что разнолигандные комплексы образуются при pH_{opt} 1,8–5,1. Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при 457–538 нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен $(3,2–4,2) \times 10^4$. Доказано, что молибден (VI) и вольфрам (VI) при образовании комплекса с галогентиофенолами восстанавливаются до Me(V) самим реагентом.

Ключевые слова: молибден; вольфрам; 2-гидрокси-5-галогентиофенол; экстракционно-фотометрический метод; гидрофобные амины.

Введение

Молибден и вольфрам ($Me(V, VI) = Mo$ или W) относится к числу тех металлов, которые обладают хромоформными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов их определения имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Большинство методов обладают высокой избирательностью.

Известны многочисленные методы фотометрического определения молибдена и вольфрама с применением реагентов, принадлежащих к различным классам органических соединений [1]. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбокси- или две гидроксид-группы в *o*-положении друг к другу, взаимодействуют с молибденом и вольфрамом преимущественно в слабокислых и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [2, 3].

Спектрофотометрическим методом определены молибден(VI) в почве и растительных образцах в виде $Mo(V)$ -роданидного комплекса [4]. Следо-

вые количества молибдена(VI) спектрофотометрически определены с помощью гидразона салицилальдегида и ацетоуксусной кислоты [5].

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

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [6]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов (РЛК) с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами [7–13] и 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом в присутствии гидрофобных аминов [14–16].

Настоящая работа посвящена изучению реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами (ГТФ, H_2L , L) и гидрофобными аминами (Ам). Из 2-гидрокси-5-галогентиофенолов использован 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) и 2-гидрокси-5-иодтиофенол (ГИТФ). В качестве гидрофобного амина (Ам) использован анилин (Ан), N-метиланилин (мАн) и N,N-диметиланилин (дАн).

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор (1 мг/мл) Мо(VI) готовили растворением в горячей воде 1,8402 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ч.д.а. По охлаждении раствор разбавляли водой в мерной колбе до 1 л. Исходный раствор (1 мг/мл) W (VI) готовили растворением в воде точной навески $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ч.д.а. Концентрацию раствора молибдена и вольфрама устанавливали гравиметрически [11]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора.

В работе использовали 0,01М раствора ГТФ и Ам в хлороформе. Ам использовали в свежеперегнанном виде.

Комплексообразующие реагенты представляют собой двухосновную слабую кислоту и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и анионных формах [ГХТФ ($pK_1=5,10$, $pK_2=10,6$); ГБТФ ($pK_1=5,05$, $pK_2=10,4$); ГИТФ ($pK_1=5,0$, $pK_2=10,2$)].

Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1М раствор HCl.

Аппаратура. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на КФК-2 и СФ-26. Измерение pH водной фазы выполняли на И-120.2 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Методика определения молибдена и вольфрама. В градуированные пробирки ёмкостью 50 мл вводили до 90 мкг молибдена, 2 мл 0,01М раствора ГТФ и 2,5 мл 0,01М раствора Ам (в случае вольфрама 80 мкг воль-

фрам, 2,2 мл 0,01М раствора ГТФ и 2,6 мл 0,01М раствора Ам). Необходимое значение pH устанавливали, добавляя 1М раствора HCl. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 2 мин. Спустя 10 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм (в случае вольфрама 490 нм).

О восстановлении Me(VI) до Me(V). ГТФ в кислой среде обладает восстановительными свойствами [10, 11, 13]. Известно, что окрашенное соединение с дитиолом образует только Me(V), до которого Me(VI) восстанавливается самим реагентом [1]. Для выяснения того, не меняется ли валентность молибдена и вольфрама при взаимодействии с ГТФ, проведены две серии опытов. Проводили реакцию с ГТФ Me(V), полученного восстановлением SnCl₂ и KI, в солянокислом растворе и без применения дополнительных восстановителей. Продукты обеих реакций имели максимумы поглощения при 540 и 470 нм для молибдена и вольфрама соответственно. Следовательно, Me(VI) при образовании комплекса с ГТФ восстанавливается до Me(V) самим реагентом.

Определение знака заряда комплексов. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и ионному обмену на анионите ЭДЭ-10П показали на 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 Me(V)-L методом ионообменной хроматографии отмечено, что анионит ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении Ам в систему Me(V)-L наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде РЛК.

Результаты и их обсуждение

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четырёххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол, диэтиловый эфир, н-бутанол и их смеси. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четырёххлористый углерод. При этом основность аминов не оказывает заметного влияния на условия и экстракцию комплексов. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения (D) и степенью экстракции (R , %) [17]:

$$D = \frac{[Me]_o}{[Me]_s}; R = 100 \frac{D}{D + \frac{V_s}{V_o}}.$$

Быстрое разделение слоёв и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов

хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,2% молибдена и вольфрама в виде РЛК (в случае $C_2H_4Cl_2$ и CCl_4 извлекается 95–96% молибдена и вольфрама). Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание $Me(V)$ в органической фазе определяли фотометрически дитиолом [1–3] после реэкстракции, а в водной фазе – по разности.

Влияние pH водной фазы. Для образования и экстракции комплексов молибдена и вольфрама оптимальным является pH 2,1–5,1 и 1,8–3,1 соответственно. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, $pH_{\text{опт}}$ шире, чем в случае двухкомпонентного соединения. В начале с увеличением кислотности исходного раствора экстракция $Me(V)$ возрастает, а при дальнейшем увеличении постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы H_2L и вероятнее всего, в растворе он находится в недиссоциированном виде. При повышении $pH > 7$ образование РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации аминов.

Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. На рисунке и из данных, приведённых в табл. 1, видно, что при сохранении структуры и природы функциональной аналитической группы (ФАГ) pH_{50} реакции может быть сдвинут в более кислую область при увеличении кислотной диссоциации комплексообразующих групп ФАГ реагента, образующего аналитическую форму [18] за счёт введения в п-положения L-электрофильных заместителей (Cl, Br, I). Это явление можно объяснить увеличением отрицательного индуктивного эффекта заместителя.

Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения. Природа кислот (HCl , H_2SO_4) почти не влияет на комплексообразование молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании $Mo(V)$ и $W(V)$ с ГТФ и Ам наблюдается при 527–538 и 457–468 нм соответственно (рис. 2). Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том, что образующиеся комплексы являются ионными ассоциатами. Контрастность реакций высока: исходные реагенты бесцветны, а комплексы – интенсивно окрашены. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,2–4,2) \times 10^4$.

Влияние концентрации реагентов. Концентрация ГТФ, необходимая для образования и экстракции РЛК, в зависимости от основности аминов практически не меняется. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является концентрация $(1,3–1,5) \times 10^{-3}$ М ГТФ и $(1,2–1,5) \times 10^{-3}$ М Ам.

Экстракты РЛК молибдена и вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,2–20 и 0,2–19 мкг/мл соответственно.

Т а б л и ц а 1

Оптимальные условия образования и аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам

Соединение	pH		λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg K_p$	$\lg K_{\text{эк}}$	R, %	D	Предел обнару- жения, мкг/л	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
	образования и экстракции	оптимальная									
[Mo(ГХТФ)](АнН) ₂	1,6–5,7	2,8–4,3	535	252	3,7	2,27	12,4	98,4	246	0,026	0,2–18
[Mo(ГХТФ)](М/АнН) ₂	1,8–6,1	2,8–4,8	537	254	3,9	2,74	12,6	98,5	263	0,025	0,2–19
[Mo(ГХТФ)](Д/АнН) ₂	3,0–7,0	4,2–5,1	538	255	4,2	2,68	12,8	98,7	211	0,023	0,2–20
[Mo(ГБТФ)](АнН) ₂	1,5–5,5	2,4–4,1	530	244	3,4	2,83	12,7	98,6	282	0,028	0,2–17
[Mo(ГБТФ)](М/АнН) ₂	1,6–5,7	2,5–4,8	533	247	3,6	2,88	12,8	98,6	282	0,027	0,2–18
[Mo(ГБТФ)](Д/АнН) ₂	2,9–6,8	4,0–5,1	536	250	3,8	2,71	12,9	98,7	211	0,025	0,2–19
[Mo(ГИТФ)](АнН) ₂	1,4–5,3	2,1–4,0	527	237	3,2	2,90	12,9	98,8	329	0,030	0,2–16
[Mo(ГИТФ)](М/АнН) ₂	1,5–5,4	2,2–4,7	530	240	3,3	2,86	13,1	98,6	282	0,029	0,2–17
[Mo(ГИТФ)](Д/АнН) ₂	2,8–6,7	3,7–5,0	534	244	3,6	2,81	13,4	98,5	263	0,027	0,2–18
[W(ГБТФ)](АнН) ₂	0,2–3,2	1,8–2,8	457	187	4,0	2,91	11,3	98,8	329	0,034	0,4–20
[W(ГБТФ)](М/АнН) ₂	0,3–3,4	1,9–3,0	462	192	4,1	2,87	11,8	98,6	282	0,031	0,4–21
[W(ГБТФ)](Д/АнН) ₂	0,5–3,7	2,0–3,1	468	198	4,2	2,85	12,4	98,5	263	0,028	0,4–22

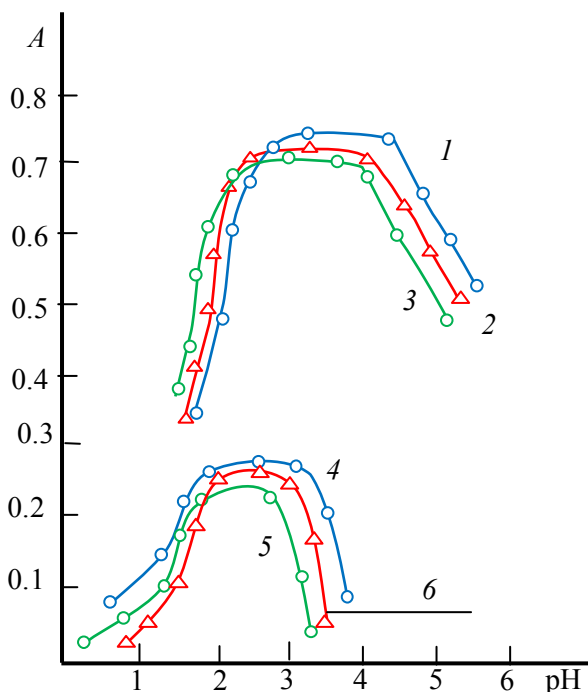


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК молибдена и вольфрама от pH водной фазы: 1 – Мо–ГХТФ–Ан; 2 – Мо–ГБТФ–Ан; 3 – Мо–ГИТФ–Ан; 4 – W–ГБТФ–Ан; 5 – W–ГБТФ–МАН; 6 – W–ГБТФ–ДАН. $C_{\text{Mo(V)}}=4,16 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{W(V)}}=1,09 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{R}}=(1,3-1,5) \times 10^{-3}$ М; $C_{\text{Am}}=(1,2-1,5) \times 10^{-3}$ М; КФК-2; $l=0,5$ см

Влияние времени выдерживания. РЛК Me(V) с ГТФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трёх суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность комплексов молибдена и вольфрама достигается в течение 10 и 15 мин соответственно.

Состав и строение комплексов. Стехиометрические коэффициенты реакции взаимодействия Me(V) с ГТФ и Ам устанавливали методами относительного выхода, прямой линии Асмуса и сдвига равновесия [19].

Кривые $1/V^n = f(1/m_A)$, построенные для различных значений n , показывают, что соотношение Me(V):L: Ам = 1:2:2. Аналогичные результаты получены методами относительного выхода и сдвига равновесия.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой молибдена и вольфрама является $\text{MeO}(\text{OH})^{2+}$ [20]. При образовании комплексов Me–ГТФ–Ам из каждой молекулы H_2L вытесняются два атома водорода.

В ИК-спектрах комплексов Me–ГТФ–Ан в области $780-810 \text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $\text{MeO}(\text{OH})^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при

2580 см^{-1} (SH) и в области 3200–3600 см^{-1} с максимумом при 3450 см^{-1} (OH), наблюдаемое в спектре ГТФ, говорит о том, что -SH и -OH групп участвуют в образовании комплекса. Полосы поглощения при 1380 см^{-1} указывают на наличие протонированного анилина [21, 22].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом: ионы молибдена и вольфрама при взаимодействии с двумя молекулами H_2L образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[\text{MeO}(\text{OH})\text{L}_2](\text{AmH})_2$.

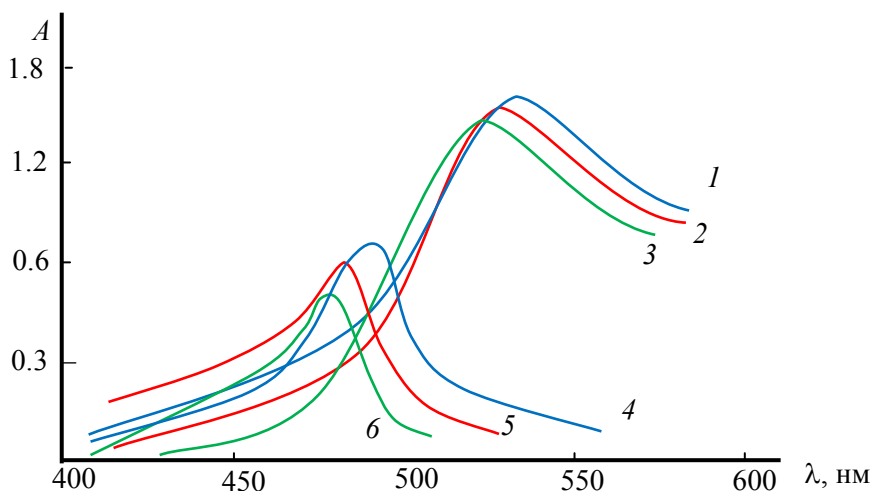
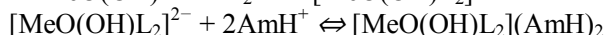
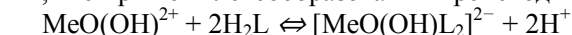


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам: 1 – Мо–ГХТФ–Ам; 2 – Мо–ГБТФ–Ам; 3 – Мо–ГИТФ–Ам; 4 – W–ГБТФ–МАН; 5 – W–ГБТФ–ДАН; 6 – W–ГБТФ–Ан. $C_{\text{Mo(V)}}=4,16 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{W(V)}}=1,09 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{R}}=(1,3-1,5) \times 10^{-3}$ М; $C_{\text{Am}}=(1,2-1,5) \times 10^{-3}$ М; СФ-26, $\ell=1,0$ см

Предположим, что при комплексообразовании происходят процессы



Величины константы равновесия ($\lg K_p$) и константы экстракции ($\lg K_{\text{эк}}$), рассчитанные по уравнениям

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[\text{AmH}^+] \text{ и } \lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{R}^{2-}] - 2\lg[\text{HA}\Phi^{+1}],$$

соответственно представлены в табл. 1.

Степень полимеризации комплексов вычисляли по уравнению, приведённому в [23]. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,01-1,05$). На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения молибдена и вольфрама в виде РЛК [24].

В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения молибдена и вольфрама. Найденные нами зависимости согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что с увеличением pK_1 комплексообразующих реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений и pH комплексообразования увеличивается.

В табл. 2 приведены аналитические характеристики некоторых комплексов молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам.

Т а б л и ц а 2

Аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам

Параметр	Мо–ГХТФ–ДАН	Мо–ГБТФ–ДАН	Мо–ГИТФ–ДАН	W–ГБТФ–ДАН
УГГ	$y = 0,0295 + 0,267x$	$y = 0,0373 + 0,238x$	$y = 0,0459 + 0,264x$	$y = 0,0362 + 0,285x$
КК	0,9983	0,9986	0,9987	0,9984
ЛДГГ, мкг/мл	0,2–20	0,2–19	0,2–18	0,4–22
ПО, нг/см ³	9,21	9,75	9,90	9,17
ПКО, нг/см ³	30,3	36,5	43,4	29,7
Ч, нг/см ²	2,41	2,53	2,69	2,34

Примечание. УГГ – уравнение градуировочных графиков; КК – коэффициент корреляции; ЛДГГ – линейный диапазон градуировочных графиков; ПО – предел обнаружения; ПКО – предел количественного определения; Ч – чувствительность.

Влияние посторонних ионов. Изучено влияние ряда катионов и анионов на точность определения $Me(V)$. Опыты проводили согласно прописи, по которой построены градуировочные графики, с той лишь разницей, что в раствор кроме $Me(V)$ вводили определенное количество соответствующих ионов. Избирательность спектрофотометрического определения молибдена и вольфрама в виде изученных комплексов показана в табл. 3 и 4.

Т а б л и ц а 3

**Влияние посторонних ионов на определение молибдена с ГТФ и Ам
(взято 50 мкг $Mo(V)$), $n = 5$, $P = 0,95$**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено Мо, мкг; (S_r)		
			ГХТФ–ДАН	ГБТФ–ДАН	ГИТФ–ДАН
Co(II)	70	NaNO ₂	50,4 (0,0)	49,7(0,02)	50,5(0,03)
Ni(II)	25	Малонат	49,9 (0,03)	50,4(0,03)	50,0(0,03)
Fe(II)	150	PO ₄ ³⁻	50,0 (0,05)	50,3(0,03)	49,7(0,03)
Fe(III)	10	Аскорбиновая кислота	50,4 (0,0)	50,3(0,03)	49,7(0,03)
Cd(II)	60	NaI	50,2 (0,05)	49,8(0,02)	50,4(0,03)
Al(III)	10	NaF	49,9 (0,03)	50,7(0,05)	50,4(0,03)
Bi(III)	1:1	Тиомочевина	49,5 (0,06)	50,3(0,03)	49,6(0,05)
Nb(V)	40	Винная кислота	50,2 (0,02)	49,5(0,03)	49,5(0,03)
Zr(IV)	50		49,6 (0,03)	49,6(0,05)	50,3(0,05)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено Мо, мкг; (S_r)		
			ГХТФ–ДАН	ГБТФ–ДАН	ГИТФ–ДАН
Cu(II)	55	Тиомочевина	50,5 (0,03)	50,4(0,03)	49,7(0,05)
Hg(II)	35		50,0 (0,0)	50,3(0,01)	49,8(0,02)
Ti(IV)	20	Винная кислота	49,6 (0,01)	49,7(0,02)	49,8(0,07)
V(V)	70	ЭДТА	49,8 (0,06)	49,8(0,06)	50,3(0,06)
W(VI)	40		49,7 (0,03)	50,6(0,03)	50,0(0,05)
Cr(III)	140		50,0 (0,0)	50,0(0,0)	49,8(0,03)
Ta(V)	45	Винная кислота	49,5 (0,03)	50,3(0,01)	50,4(0,05)
UO ₂ ²⁺	50	Винная кислота	49,7 (0,05)	50,5(0,06)	50,3(0,03)
Cr(VI)	50	Тиомочевина	49,6 (0,05)	50,0(0,0)	50,5(0,03)
Mn(II)	50		49,7 (0,01)	50,0(0,0)	49,5(0,03)

Т а б л и ц а 4

Влияние посторонних ионов на определение вольфрама с ГТФ и Ам
(взято 30 мкг W(V)), $n = 5$, $P = 0,95$

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено W, мкг; (S_r)		
			ГБТФ–АН	ГБТФ–МАН	ГБТФ–ДАН
Co(II)	50	NaNO ₂	30,1 (0,03)	29,6 (0,03)	28,7 (0,05)
Ni(II)	50	Малонат	29,9 (0,04)	29,8 (0,04)	29,9 (0,04)
Fe(II)	200	Фосфат ³⁻	29,8 (0,05)	30,2 (0,05)	29,4 (0,04)
Fe(III)	60	Тиогликоловая кислота	30,2 (0,04)	29,7 (0,03)	28,7 (0,35)
Cd(II)	200	NaI	29,6 (0,05)	29,8 (0,04)	29,5 (0,05)
Bi(III)	1:12	Тиомочевина	29,6 (0,03)	29,8 (0,03)	28,9 (0,03)
Nb(V)	50	Оксалат ²⁻	30,1 (0,04)	30,0 (0,04)	29,8 (0,04)
Zr(IV)	50		29,5 (0,02)	29,8 (0,02)	29,4 (0,04)
Cu(II)	25	Тиомочевина	29,5 (0,02)	29,6 (0,02)	29,1 (0,02)
Hg(II)	40		29,2 (0,04)	30,3 (0,04)	28,9 (0,04)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,6 (0,02)	30,6 (0,02)	28,7 (0,05)
V(V)	50	EDTA	29,9 (0,04)	29,8 (0,04)	30,4 (0,05)
Mo(VI)	10	EDTA	30,4 (0,02)	30,0 (0,02)	31,1 (0,04)
Cr(III)	120		29,5 (0,01)	29,4 (0,02)	29,4 (0,04)
Ta(V)	45	Аскорбиновая кислота	30,0 (0,03)	29,4 (0,03)	30,4 (0,04)
UO ₂ ²⁺	50		30,2 (0,01)	29,8 (0,02)	29,5 (0,05)
Cr(VI)	50	Тиомочевина	29,4 (0,04)	29,1 (0,02)	28,9 (0,04)
Mn(VII)	50	Тиомочевина	29,1 (0,03)	29,4 (0,04)	30,4 (0,01)
Mn(II)	50		29,1 (0,02)	31,1 (0,04)	30,4 (0,04)

Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, PЗЭ, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ и C₂O₄²⁻ не мешают определению молибдена и вольфрама. Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих веществ. Мешающее влияние Fe(III) и Ti(IV) устраняли аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V) и Fe(III).

В табл. 5 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения молибдена [1, 3, 25–31] и вольфрама [1, 32–37] с некоторыми уже известными методиками.

Т а б л и ц а 5

**Данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики
методик определения молибдена и вольфрама**

Элемент	Реагент(ы)	pH (растворитель)	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^4$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	[Лит.]
Мо	Ксилонол оранжевый	3,6	—	0,519	—	[25]
Мо	8-гидроксихинолин-5-сульфо кислота	3,0–4,5	540	0,52	3–13	[1, 25]
Мо	Резорсан	0,5 М НСl	460	2,34	0,14–3,8	[26]
Мо	Роданид	0,75–1,5М НСl	460	3,86	—	[1, 25]
Мо	8-гидроксихинолин	3,2–4,2 (ацетон)	530	—	<20	[1]
Мо	Хлорсульфофенол С	0,5–3,6 (CHCl ₃)		1,3		[27]
Мо	Пирогаллол красный + Р-полибензилпирдинхлорид	0,5М Н ₃ РO ₄	590	9,5	0,011–0,096	[28]
Мо	Толуол-3,4-дитиол	4–12М НСl (C ₆ H ₆ , ССl ₄ , CHCl ₃)	680	1,8	—	[3, 25]
Мо	2-амино-4-хлорбензентиол	(CHCl ₃)		3,6	—	[29, 30]
Мо	2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол + аминифенол	3,5–5,2 (CHCl ₃)	525–530	4,8–5,2	0,04–3,6	[31]
Мо	ГХТФ+дАн	4,2–5,1(CHCl ₃)	538	4,2		Данное исследование
Мо	ГВТФ+ дАн	4,0–5,1 (CHCl ₃)	536	3,8		
Мо	ГИТФ+ дАн	3,7–5,0 (CHCl ₃)	534	3,6		
W	Толуол-3,4-дитиол	1,5–2,0 (CHCl ₃)	640	1,92	—	[1]
W	8-меркаптохинолин	0,5–3,0 Изобутанол+хлороформ (1:1)	412	0,367	≤ 4	[32]
W	8-гидроксихинолин	4,4 (CHCl ₃)	363	0,64	—	[32]
W	3,5-динитропирокатехин + ТТ	0,25–0,4 М Н ₂ SO ₄ (CHCl ₃)	400	2,12	0,5–7,4	[33]
W	2,3-дигидроксинафталин + НТ	0,1–1,1 М Н ₂ SO ₄ (CHCl ₃)	420	0,938	0,7–7,4	[33]
W	Роданид + DB-18-C-6	2,5–4,2 М НСl (CHCl ₃)	415	1,6	0,18–18,3	[34]
W	Роданид + ЕПГ	≈4 М НСl (CHCl ₃)	404	1,74	1,0–15,0	[35]
W	4-нитропирокатехин + МТТ	1,2–3,6 (CHCl ₃)	415	2,8	0,9–8,8	[36]
W	3-гидроксинафталин-2-(2'-тиенил)-4-оксо-4Н-1-бензопиран	0,2 М НСl (CH ₂ Cl ₂)	415	6,45	0–2,8	[37]
W	ГБТФ+Ан	1,8–2,8 (CHCl ₃)	457	4,0		Данное исследование
W	ГБТФ+мАн	1,9–3,0 (CHCl ₃)	462	4,1		
W	ГБТФ+дАн	2,0–3,1 (CHCl ₃)	468	4,2		

Примечание. МТТ – 3-(4,5-диметил-2-тиазол)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум; ТТ – 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолиум; НТ – 3-(2-нафтил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум; ЕПГ – этопропазин гидрохлорид.

Результаты определения молибдена и вольфрама в сталях ($n = 5, p = 0,95$)

Сталь	Найдено $\bar{X} \pm \frac{t_{pS}}{\sqrt{n}}, \%$ (S_r)									
	Определение молибдена в сталях					Определение вольфрама в сталях				
	ГХТФ+ ДАН	ГВТФ+ ДАН	ГИТФ+ ДАН	Толуол-3,4- дитиол	ГТФ+ Ан	ГТФ+ МАН	ГТФ+ ДАН	Толуол-3,4- дитиол	ГТФ+ ДАН	Толуол-3,4- дитиол
ЭИ-69 (0,5 C; 0,6 Mn; 0,8 Si; 17 Cr; 14 Ni; 2,5 W; 0,4% Mo ост. Fe)	0,395±0,007 (0,034)	0,407±0,002 (0,039)	0,402±0,005 (0,055)	0,398±0,005 (0,038)	2,532±0,004 (0,027)	2,493±0,005 (0,031)	2,497±0,002 (0,044)	2,503±0,006 (0,038)		
ЭИ-415 (0,24 C; 0,6 Mn; 0,3 Si; 3,3 Cr; 0,5 Ni; 0,5 W; 0,55 Mo; 0,3% V; ост. Fe)	0,552±0,006 (0,047)	0,556±0,004 (0,031)	0,550±0,003 (0,042)	0,548±0,008 (0,029)	0,505±0,007 (0,063)	0,496±0,003 (0,038)	0,495±0,005 (0,051)	0,504±0,003 (0,046)		
22-11-2,5 (0,25 C; 1,0 Mn; 1,5 Si; 25 Cr; 10,0 Ni; 3,5 W; 0,2 Mo; 0,2% V; ост. Fe)	0,213±0,004 (0,061)	0,197±0,006 (0,028)	0,202±0,008 (0,057)	0,204±0,005 (0,033)	3,514±0,007 (0,042)	3,495±0,007 (0,025)	3,494±0,007 (0,029)	3,506±0,004 (0,041)		
69 ^в (0,90 Mn; 12,51 Cr; 11,90 Ni; 9,70 Co; 3,03 W; 0,16 V; 2,09 Mo; 0,09 Ti; 4,23% Cu; ост. Fe)	2,105±0,007 (0,053)	2,093±0,005 (0,044)	2,067±0,004 (0,033)	2,032±0,003 (0,046)	3,047±0,005 (0,037)	2,971±0,007 (0,035)	2,988±0,005 (0,040)	3,062±0,003 (0,042)		
69 ^в (0,39 Mn; 12,71 Cr; 8,05 Ni; 1,51 V; 1,15 Mo; 0,07 Ti; 4,43% Cu; ост. Fe)	1,147±0,006 (0,035)	1,141±0,003 (0,026)	1,540±0,007 (0,029)	1,506±0,003 (0,033)	–	–	–	–		
С16 ^б (0,90 Mn; 12,51 Cr; 11,90 Ni; 9,70 Co; 3,03 W; 0,16 V; 2,09 Mo; 0,09 Ti; 4,23% Cu; ост. Fe)	0,185±0,005 (0,028)	0,196±0,004 (0,051)	0,197±0,006 (0,036)	0,182±0,006 (0,038)	–	–	–	–		

Определение молибдена в сталях. Навески образцов 0,1 г сплава растворяли при нагревании в 10 мл H_2SO_4 (1:4). Добавляли 2 мл смеси (1:3) конц. HCl и HNO_3 и нагревали до выделения оксидов азота. Отфильтровывали нерастворимый осадок и фильтрат переносили в мерную колбу ёмкостью 50 мл. После охлаждения раствор разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1М HCl до получения pH 2,1–5,1 и 2,0 мл 0,01М ГТФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,6 мл 0,01 М Ам. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объём – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 2 мин. Спустя 10 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм.

Содержание молибдена находили по градуировочному графику. Результаты определения молибдена в сталях представлены в табл. 6.

Определение вольфрама в сталях. Навеску стали растворяли в HCl (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 ионов. H_2WO_4 растворяли в растворе 0,5М NaOH . После охлаждения переносили в колбу ёмкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0,1 М HCl до pH 1,8–3,1 и 2,5 мл 0,01М ГТФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,6 мл 0,01М Ам. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объём – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 10 мин. Спустя 5 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

Содержание вольфрама находили по градуировочному графику.

Результаты определения молибдена и вольфрама в сталях, представленные в табл. 6, свидетельствуют о надёжности предлагаемых методик.

Заключение

При взаимодействии молибдена и вольфрама 2-гидрокси-5-галогентиофенолами (ГТФ) образуются экстрагируемые хлороформом разнолигандные комплексы. Me(VI) при образовании комплекса с ГТФ восстанавливается до Me(V) самим реагентом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,2% молибдена и вольфрама в виде РЛК. Для образования и экстракции комплексов молибдена и вольфрама оптимальным является pH 2,1–5,1 и 1,8–3,1 соответственно. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Mo(V) и W(V) с ГТФ и Ам наблюдается при 527–538 и 457–468 нм соответственно. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,2\text{--}4,2) \times 10^4$. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является концентрация (1,3–

$1,5 \times 10^{-3}$ М ГТФ и $(1,2-1,5) \times 10^{-3}$ М Ам. Комплексообразующей формой молибдена и вольфрама является $\text{MeO}(\text{OH})^{2+}$. Экстракты РЛК молибдена и вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,2–20 и 0,2–19 мкг/мл соответственно. Максимальная оптическая плотность комплексов молибдена и вольфрама достигается в течение 10 и 15 мин соответственно.

Литература

1. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
2. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М. : Химия, 1978. 410 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М. : Мир, 1975. 531 с.
4. Tunceli A., Turker A.R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex // *Microchimica Acta*. 2004. Vol. 144, № 1–3. P. 69–74.
5. Srilalitha V., Raghavendra Guru Prasad A., Raman Kumar K. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazone // *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*. 2010. Vol. 55 (69), № 2. P. 110–115.
6. Кузнецов В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М. : МХТИ, 1972. 145 с.
7. Залов А.З., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана(IV) гидроксигалогенпроизводными тиофенола и аминофенолами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55, № 10. С. 23–29.
8. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenyl guanidine // *Chemistry Journal*. 2014. V. 4, № 5. P. 20–25.
9. Залов А.З. Экстракционно-фотометрическое определения марганца (II) // *Заводская лаборатория*, 2015. Vol. 81, № 4. С. 17–20.
10. Zalov A.Z., Verdizade N.A., Hadjieva A.B. Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with o-hydroxythiophenols and Aromatic Amines // *Pakistan Journal Analytical Environmental Chemistry*. 2015. Vol. 16, № 1. P. 16–23.
11. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols // *Journal of Advances in Chemistry*. 2014. Vol. 10, № 8. P. 3003–3011.
12. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Nbv and Tav // *Chemistry Journal*. 2015. Vol. 1, № 2. P. 15–19.
13. Залов А.З., Вердизаде Н.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами // *Журнал аналитической химии*. 2013. Т. 68, № 3. С. 230–234.
14. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55, № 9. С. 22–27.
15. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана (IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и аминофенолами //

- Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 10. С. 31–35.
16. Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Кулиев К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и аминифенолами // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 12. С. 1276–1282.
 17. Divarova V.V., Gavazov K.B., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts // Chemija. 2013. Vol. 24, № 2. P. 81–87.
 18. Басаргин Н.Н. Кореляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М. : Наука, 1986. 200 с.
 19. Булатов М.М., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М. ; Л. : Химия, 1972. 195 с.
 20. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22. № 1. С. 57–64.
 21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 536 с.
 22. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Мир, 1963. 592 с.
 23. Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталинами // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2011.
 24. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов Н.И. Физико-химические методы анализа. Л. : Химия, 1988. 376 с.
 25. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М. : Наука, 1962. С. 205.
 26. Лукин А.М., Петров Г.С., Каслина Н.А. Резорсан как реагент на молибден // Журнал аналитической химии. 1969. Т. 24, № 1. С. 39–43.
 27. Zaijun Li, Jiaomai Pan, Tang Jan. Spectrophotometric determination of trace molybdenum in plants and seeds with 3,5-dibromo-4-hydroxyphenylflurone // Analyst. 2001. Vol. 126. P. 1154–1159.
 28. Нагиев Х.Д., Чырагов Ф.М., Гамбаров Д.Г., Мугалова Г.Р. Фотометрическое определение Мо (VI) производными пирогаллола в присутствии третьего компонента // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69, № 10. С. 15–19.
 29. Gavazov K., Lekova V., Boyanov B., Dimitrov A. Some tetrazolium salts and their ion-association complexes with the molybdenum(VI) – 4-nitrocatechol anionic chelate DTA and TGA study // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. Vol. 96, № 1. P. 249–257.
 30. Gavazov K.B. Nitroderivatives of Catechol: from Synthesis to Application // Acta Chim. Alov. 2012. Vol. 59. P. 1–17.
 31. Kuliev K.A., Verdizade N.A. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with 2, 6-Dithiolphenol and its Derivatives in the Presence of Hydrophobic Amines // Chemistry Journal. 2015. Vol. 5, № 3. P. 46–53.
 32. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М. : Наука, 1976. 240 с.
 33. Dimitrov A., Alexandrov A. Investigation of the extraction equilibrium of ternary ion – association complexes of wolfram(VI) with some polyphenols and tetrazolium salts. Determination of wolfram // Anal. Lab. 1995. № 4. P. 172–179.
 34. Saoud A., Nasrallah N., Amrane A., Nabieva A.M., Hamada B. Liquid–liquid extraction and quantitative determination of tungsten(VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex [WO (SCN)5]2– // Desalination and Water Treatment: 2013. Vol. 52. P. 4928–4934.
 35. Masti S.P., Seetharamappa J., Melwanki M.B. Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) in alloy steels using ethopropazine hydrochloride // Analytical Sci-

- ences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry. 2002. Vol. 18. № 8. P. 913–916.
36. Lekova V., Gavazov K., Dimitrov A. Application of a ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten // Chemical Papers. 2006. Vol. 60, № 4. P. 283–287.
37. Agnihotri K., Mehta J.R. Extractive-spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran // Annali di Chmica Rome. 2004. Vol. 94. P. 341–345.

Авторский коллектив:

Залов Али Зал оглы, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: Zalov1966@mail.ru

Вердизаде Наилия Аллахверди кызы, доктор хим. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: Zalov1966@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 3 (5), 24-40. DOI: 10.17223/24135542/5/3

Z. Zalov, N.A. Verdizade

Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan)

A study of complex formation of molybdenum and tungsten with 2 - hydroxy-5-halogentiophenols and aromatic amines

The interaction of molybdenum and tungsten of 2-hydroxy-5- halogentiophenol formed a ternary complex extractable with chloroform. The hydrophobic amins aniline, N-methylaniline and N, N-dimethylaniline were used. Conditions for the extractionphotometric determination of molybdenum and tungsten have been found. It was found that the ternary complexes are formed during pHopt. 1.8-5.1. The maximum in the absorption spectrum is observed at 457-538 nm. The molar absorbance coefficient of equal to $(3.2-4.2) \times 10^4$. This fact can be regarded as an indication that Me(VI) is reduced to Me(V) by the reagent itself during the complex formation.

Keywords: molybdenum, tungsten, 2-hydroxy-5-galogentiophenol, extraction-photometric method, hydrophobic amins

References

1. Marchenko Z., Bal'tsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Photometry range methods in UV and visible areas in the inorganic analysis]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii; 2007. 711 p. In Russian
2. Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M. Prakticheskoe rukovodstvo po analiticheskoi khimii redkikh elementov [Practical guidance in analytical chemistry of rare elements]. Moscow: Khimiya; 1978. 410 p. In Russian
3. Umland F., Iansen A., Tirig D., Viunsh G. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia [Complex connections in analytical chemistry. Theory and practice of application]. Moscow: Mir; 1975. 531 p. In Russian
4. Tunceli A., Turker A. R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex. *Microchimica Acta*. 2004;144(1-3):69-74.

5. Srilalitha V., Raghavendra Guru Prasad A., Raman Kumar K. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum (VI) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazine. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*. 2010;55(69):110.
6. Kuznetsov V. V. *Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv* [Application of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. Moscow: MKHTI Publ.; 1972. 145 p. In Russian
7. Zalov A. Z., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Extraction-photometric determination of titanium (IV) with thiophenol hydroxyhalogen derivatives and aminophenols. *Russ. J. News of Higher Schools. Series: Chemistry and chemical technology*. 2012;55(10):23-29. In Russian
8. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenyl guanidine. *Chem. J.* 2014;04(5):20-25.
9. Zalov A.Z. Extraction-photometric determination of manganese (II). *Factory Laboratory*. 2015;81(4):17-20. In Russian
10. Zalov A. Z., Verdizade N. A., Hadjieva A. B. Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with o-hydroxythiophenols and Aromatic Amines. *Pakistan Journal Analytical Environmental Chemistry*. 2015;16(1):16-23.
11. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols. *Journal of Advances in Chemistry*. 2014;10(8):3003-3011.
12. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Nb^v and Ta^v. *Chemistry Journal*. 2015;1(2):15-19.
13. Zalov A. Z., Verdizade N.A. Extraction photo metric range definition of tungsten about 2-gidroksi-5-chlorine tio phenol and hydrophobic amines. *J. of analytical chemistry*. 2013;68(3):230-234. In Russian
14. Kuliev K. A., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Spektrofotometricheskoe opredelenie titana s 2,6-ditiol-4-tretbutilfenolom i gidrofobnymi aminami [Spectrophotometric determination of titanium with 2,4-dithiol-4-tert-butylphenol and hydrophobic amines]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russ. Journal News of Higher Schools. Chemistry and chemical technology]*. 2012;55(9):22-27. In Russian
15. Kuliev K. A., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksov titana (IV) s 2,6-ditiol-4-tretbutilfenolom i aminofenolami [Spectrophotometric study of titanium (IV) complexes with 2,4-dithiol-4 tertbutylphenol and aminophenols]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russ. Journal News of Higher Schools. Chemistry and chemical technology]*. 2011;54(10):31-35. In Russian
16. Verdizade N.A., Magerramov A.M., Kuliev K.A. Ekstrakcionno-spektrofotometricheskoe opredelenie vanadiya 2,6-ditiol-4-tretbutilfenolom i aminofenolami [Extraction-spectrophotometric determination of vanadium using 2,6-dithiol-4-tert-butylphenol and aminophenols]. *J. of Anal. Chem.* 2011;66(12):1276-1282. In Russian
17. Divarova V.V., Gavazov K.B., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)- resorcinol and tetrazolium salts. *Chemija*. 2013;24(2):81-87.
18. Basargin N. N. Korrelyacii i prognozirovanie analiticheskikh svoystv organicheskikh reagentov I khelatnykh sorbentov [A correlation analysis and forecasting of properties of organic reagents and chelating sorbents]. Moscow: Nauka; 1986. p. 200. In Russian
19. Bulatov M. M., Kalinkin I. P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [Practical guide to photocalorimetry and spectrophotometric methods of analysis]. L.: Chemistry; 1972. P. 195. In Russian
20. Nazarenko V.A., Biryuk Ye. A. *Issledovanie khimizma reakcii ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami* [A study of the chemistry of reactions of multivalent element ions with organic reagents]. *J. of Analytical Chemistry*. 1967;22(1):57-64. In Russian
21. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Moscow: Mir Publ.; 1991. 536 p. In Russian

22. Bellami L. The infra-red spectra of complex molecules. Moscow: Inostrannaya literatura Publ.; 1963. 592 p. In Russian
23. Akhmedli M.K., Klygin A.E., Ivanova L.I., Bashirov E.A. O khimizme vzaimodeystviya ionov galiya s nekotorymi sulfoftalinami [About chemism of interaction of ions of gallium with some sulfoftaleina]. *Journal of inorganic chemistry*. 1974;19(8):2007-2011. In Russian
24. Aleskovskii V.B., Bardin V.V., Bulatov N.I. Fiziko-khimicheskie metody analiza [Physical and chemical methods of the analysis]. Leningrad: Khimiya; 1988. 376 p.
25. Busev A.I. Analiticheskaya khimiya molibdena [Analytical chemistry of molybdenum]. Moscow: AN SSSR Publ.; 1962. 227 p. In Russian
26. Lukin A.M., Petrov Q.S., Kaslina N.A. Rezorsan kak reagent na molibden [Rezorsan as a reagent for molybdenum]. *Journal of Analytical Chemistry*. 1969;24(1):39-43. In Russian
27. Zaijun Li, Jiaomai Pan, Tang Jan. Spectrophotometric determination of trace molybdenum in plants and seeds with 3,5-dibromo-4-hydroxyphenylflurone. *Analyst*. 2001;126:1154-1159.
28. Nagiyev H. D., Chiragov F. M., Gambarov D. G., Mugalova G. R. Fotometricheskoe opredelenie Mo(VI) proizvodnymi pirogallola v prisutstvii tret'ego komponenta [Photometric determination of Mo (VI) derivatives of pyrogallol in the presence of a third component]. *Factory Laboratory*. 2003;69(10):15-19.
29. Gavazov K., Lekova V., Boyanov B., Dimitrov A. Some tetrazolium salts and their ion-association complexes with the molybdenum(VI) - 4-nitrocatechol anionic chelate DTA and TGA study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;96(1):249-257.
30. Gavazov K. B. Nitroderivatives of Catechol: from Synthesis to Application. *Acta Chim. Slov.* 2012;59:1-17.
31. Kuliev K. A., Verdizade N. A. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of molybdenum with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines. *Chemistry Journal*. 2015;5(3):46-53.
32. Busev A. I., Ivanov V. M., Sokolova T. A. Analiticheskaya khimiya volframa [Analytical chemistry of tungsten]. Moscow: Nauka; 1976. 240 p. In Russian
33. Dimitrov A., Alexandrov A. Investigation of the extraction equilibrium of ternary ion – association complexes of wolfram(VI) with some polyphenols and tetrazolium salts. Determination of wolfram. *Anal. Lab.* 1995;4:172-179.
34. Saoud A., Nasrallah N., Amrane A., Nabieva A. M., Hamada B. Liquid–liquid extraction and quantitative determination of tungsten(VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex $[WO (SCN)_5]^{2-}$. *Desalination and Water Treatment*. 2013;52:4928-4934.
35. Masti S.P., Seetharamappa J., Melwanki M.B. Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) in alloy steels using ethopropazine hydrochloride. *Analytical Sciences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*. 2002;18(8):913-916.
36. Lekova V., Gavazov K., Dimitrov A. Application of a ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten. *Chemical Papers*. 2006;60(4):283-287.
37. Agnihotri K, Mehta J.R. Extractive-spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran. *Annali di Chmica Rome*. 2004;94:341-345.

Information about authors:

Zalov Ali Zal ogly, Ph. D., Associate Professor Department of analytical and physical chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: zalov1966@mail.ru

Verdizade Naila Allahverdi gizi, Doctor of Chemistry, Professor Department of analytical and physical chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan).