

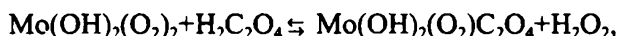
УДК 548.76; 546.226

Յ.Է. ԿԱՓԱՆՅԱՆ, Ր.Ա. ՏԱՐԿԻՍՅԱՆ, Տ.Ժ. ԲԱԳԺԱՏԱՐՅԱՆ,
Յ.Ն. ՕԳԱՆԻՍՅԱՆ, Մ.Դ. ԱՐՄՈՒՅՅԱՆ, Դ.Լ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛИБДЕНА (VI) С ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Методом ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие молибдена (VI) с щавелевой кислотой в водном растворе. Установлено образование одного комплекса с молярным соотношением исходных компонентов 1:1 следующего состава: $[\text{MoO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]^0$ и определена константа устойчивости комплекса.

В литературе известны работы по взаимодействию молибдат иона с органическими лигандами, при котором образуются разные комплексные соединения. В [1] описан смешанный дипероксооксалатокomплекс – $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$, который был выделен в твердом состоянии. Там же спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование Mo(VI) с перекисью водорода и щавелевой кислотой в одномолярной солянокислой среде:



определена также константа равновесия процесса комплексообразования.

Целью настоящей работы является изучение комплексообразования молибден (VI) с щавелевой кислотой в одномолярной хлорнокислой среде. Методами ионного обмена и спектрофотометрии определены состав и константа устойчивости щавелевокислых комплексов.

Метод ионного обмена. К навескам 1 г катионита КУ–2 в H^+ форме или анионита АВ–17 в ClO_4^- форме добавляли по 25 мл исследуемых растворов, содержащих по $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л молибдена (VI) при суммарной концентрации $\sum [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HClO}_4] \geq 1$ моль/л, что исключало образование полиядерных соединений [2], встряхивали до установления равновесия при 20°C.

В равновесных с ионитами растворах концентрацию молибдена (VI) определяли фотометрическим методом, роданидом аммония [3].

Результаты опытов по поглощению молибдена катионитом и анионитом представлены на рис.1, из которой следует, что во всем интервале концентрации щавелевой кислоты молибден (VI) почти не поглощается анионитом (1–2%). При низких концентрациях щавелевой кислоты молибден поглощается катионитом, что можно объяснить доминированием мономерных форм молибденил ионов MoO_2^{2+} [4]. С повышением концентрации оксалат

ионов процент поглощения снижается, что объясняется связыванием MoO_2^{2+} ионов в оксалатный комплекс.

Низкий процент поглощения (1–2%) на анионите и на катионите указывает на образование нейтрального комплекса (рис. 1).

Чтобы убедиться, что в данной системе образуется один единственный комплекс, необходимо было найти зависимость обратного значения константы распределения ($1/K_d$) от концентрации оксалат ионов (рис. 2). Прямолинейный характер кривой указывает на образование в данной системе одного комплекса.

K_d определяли по формуле:

$$K_d = \frac{M}{100 - M} \times \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где M – концентрация поглощенного молибдена в %, V – объем раствора, m – масса ионита.

Для определения констант устойчивости щавелевокислого комплекса молибдена использовали ионообменно-хроматографический метод. Установили зависимость функции образования ($\bar{n}$) от концентрации свободных ионов лиганда при условии, когда в растворе образуются комплексы любой прочности [5].

Для расчета $\bar{n}$ (среднее число связанных с центральным ионом лигандов) использовали формулу

$$\bar{n} = \frac{q_+(\gamma_+ - 1) + q_- \gamma_-}{Z_A}, \quad (2)$$

так как поглощение анионитом почти отсутствует, то $\bar{n} = \frac{q_+(\gamma_+ - 1)}{Z_A}$, где Z_A

– величина заряда лиганда (–2), γ_+ – относительная доля катионных форм, q_+ – величина заряда центрального иона (+2).

Величину γ_+ рассчитывали по формуле

$$\gamma_+ = \frac{(100 - [M]_+)Co}{(100 - Co)[M]_+}, \quad (3)$$

где Co – концентрация исследуемого элемента в равновесных с ионитами растворах в отсутствие лиганда, $[M]_+$ – общая концентрация исследуемого элемента в растворе, равновесная с катионитом в присутствии лиганда. Все концентрации выражены в процентах от исходной.

Данные $\bar{n}$ и γ_+ приведены в таблице 1. По этим данным строили графическую зависимость функции

$$\bar{n} \text{ от } -\lg C_2O_4^{2-} \text{ (рис. 3).}$$

Константы устойчивости рассчитывали по общей формуле, приведенной в [6]:

$$\beta_n = \frac{N - n + 1}{n} \cdot \beta_{cp} X^{N+1-2n}, \quad (4)$$

где β_{cp} – средняя константа устойчивости, N – максимальное количество

лигандов, X – значение фактора рассеивания: $X = \frac{1-\Delta}{\Delta}$, где Δ – значение наклона кривой в средней точке:

$$\Delta = 0,4343 \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Для той же точки были определены

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\bar{n}}{d[C_2O_4^{2-}]} = 0,67; \Delta = 0,29; \chi = 2,45.$$

Таблица 1

Расчет функции образования $\bar{n}$ в зависимости от концентрации ионов $C_2O_4^{2-}$ для системы $MoO_4^{2-} - C_2O_4^{2-}$, $q_+ = +2$, $C_{M(VI)} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\sum [HClO_4] + [H_2C_2O_4] \geq 1$ моль/л

$[H_2C_2O_4]$ моль/л	$[C_2O_4^{2-}] \cdot 10^7$ моль/л	$-\lg [C_2O_4^{2-}]$	% поглощения КУ-2(H ⁺)	γ	$\gamma - 1$	$\bar{n}$
0	0	0	18	1	0	0
$5 \cdot 10^{-1}$	0,152	7,82	17	0,93	-0,07	0,07
$5 \cdot 10^{-2}$	1,52	6,82	14	0,8	-0,2	0,2
$1 \cdot 10^{-1}$	3,024	6,52	10	0,51	-0,49	0,49
$2 \cdot 10^{-1}$	6,048	6,22	7	0,34	-0,66	0,66
$3 \cdot 10^{-1}$	9,072	6,04	4	0,18	-0,82	0,82
$4 \cdot 10^{-1}$	12,096	5,92	3	0,14	-0,86	0,86
$5 \cdot 10^{-1}$	15,12	5,82	2,25	0,1	-0,9	0,9
$6 \cdot 10^{-1}$	18,14	5,74	2,25	0,1	-0,9	0,9

Математическая обработка кривой (рис. 3) по методу Бьеррума [6] дала следующие результаты:

$$\beta_{cp} = \left(\frac{1}{[C_2O_4^{2-}]} \right)_{\bar{n} = \frac{N}{2} = 0,5} = \frac{1}{3,024 \cdot 10^{-7}} = 3,3 \cdot 10^8.$$

Таблица 2

Данные необходимые для подтверждения состава комплекса по методу Асмуса (концентрация исходного раствора щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

$[H_2C_2O_4]$ мл	D	$1/D$	$1/V$	$1/V^2$	$1/V^3$
0,25	0,8	1,25	4	16	64
0,5	0,81	1,23	2	4	8
0,75	0,82	1,22	1,33	1,78	2,38
1,0	0,825	1,21	1	1	1
1,25	0,83	1,2	0,8	0,64	0,51
1,5	0,84	1,19	0,66	0,44	0,3
1,75	0,85	1,18	0,57	0,33	0,19

В нашем случае $N=1$, значение $[C_2O_4^{2-}]$ определяли по средней точке кривой:

$$[C_2O_4^{2-}] = 3,024 \cdot 10^{-7}.$$

Используя формулу (4), находим значение константы устойчивости. Так как $n=1$, $\beta_1 = \beta_{cp} = 3,3 \cdot 10^8$.

Метод спектрофотометрии. Состав комплекса подтвердили по методу прямой линии Асмуса [7]. Измерение проводили на СФ-16 ультрафиолетовой части спектра в диапазоне длин волн 195–235 нм, в кварцевой кювете ($l=1$ см). Оптические плотности измерялись при постоянной концентрации молибдена ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), хлорной кислоты (1 моль/л) и разных концентрациях щавелевой кислоты. Растворы сравнения не содержали молибден. Так как максимум поглощения получается при $\lambda = 210$ нм, то дальнейшие измерения проводили при этой длине волны (табл.2). По полученным данным, построили графическую зависимость $1/V^n$ от $1/D$ (рис. 4). При $n=1$ получена прямая линия, что указывает на образование одного комплекса соотношением 1:1.

Таким образом, в изучаемой системе получается нейтральное комплексное соединение состава $[MoO_2C_2O_4]^0$.

Кафедра неорганической химии

Поступила 12.09.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Конишевская Г.А., Филиппов А.П. – ЖНХ, 1979, т.8, с.2143.
2. Бабко А.К., Гридчина И.Г. – ЖНХ, 1968, т.8, с.1.
3. Зайчикова Л.Б. – Зав.лаб., 1949, т.15, с.1025.
4. Набиванец Б.И. – ЖНХ, 1969, т.14, с.653.
5. Набиванец Б.И. – Укр.хим.ж., 1966, т.32, с.886.
6. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: Изд-во ИЛ, 1961.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Ленинградское отделение изд-ва Химия, 1976, с.219.

Է.Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Դ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս.Դ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ,
Է.Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Մ.Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ.Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՔՍԱԼԱԹԻՎԻ ՀԵՏ

Ամփոփում

Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի և սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակներով ուսումնասիրված է $Mo(VI)$ -ի և օքսալաթթվի փոխազդեցությունը ջրային լուծույթում: Հաստատված է ելանյութերի 1:1 մոլային հարաբերությամբ մեկ կոմպլեքսի գոյացումը $[MoO_2C_2O_4]^0$ բաղադրությամբ և որոշված է կոմպլեքսի կայունության հաստատումը:

E.Y. GHAPANTSIAN, R.A. SARKISIAN, S.D. BAGHDASARIAN, E.N. HOVANISSIAN,
M.G. HARUTIUNIAN, G.L. GRIGORIAN

INTERACTION OF MOLYBDENUM (VI) WITH OXALATE ACID

Summary

Using ion-exchange chromatography and spectrophotometer method the reaction of Mo (VI) and oxalate acid in water was investigated. It was stated that proportion 1:1 of initial materials provided creation of $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ complex. The constant of stability complex ion was defined.