

Химия

УДК 541.49:546.56

Յ. Ե. ԿԱՓԱՆՅԱՆ, Դ. Վ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Դ. ԲԱԳԴՍԱՐՅԱՆ,
Գ. Մ. ՅԵՅԻՏԱԳՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Mo (VI) С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Методами спектрофотометрии (метод изомолярных серий, метод сдвига равновесия, метод прямой линии Асмуса) и ионообменной хроматографии изучено комплексообразование молибдена (VI) с винной кислотой в растворе перхлорной кислоты (1 моль/л) при постоянной концентрации Mo (VI) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и переменной концентрации винной кислоты. Установлено образование комплексного соединения с мольным соотношением Me:L=1:1 следующего состава $[MoO_2(C_4H_4O_6)]^0$. Определена константа неустойчивости образующегося комплекса $K=0,828 \cdot 10^{-12}$.

В водных растворах молибден способен к образованию гидролитических полиядерных соединений и комплексов различного состава, влияющих на реакционную способность молибдена [1]. Сведения об ионном состоянии Mo (VI) в растворах необходимы для изучения химизма образования и прочности комплексных соединений с различными лигандами [2].

В литературе имеется ряд работ по изучению комплексообразования молибдена (VI) с различными лигандами [3–5]. Известны работы, посвященные виннокислым комплексам Co (II), Ni (II) и Pb (II) [6]. Однако данные по исследованию виннокислых комплексов молибдена отсутствуют.

В настоящей работе изучено взаимодействие молибдена (VI) с винной кислотой в хлорнокислых растворах.

Экспериментальная часть и обсуждение. Опыты проводились при температуре 293 К. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 190–290 нм с использованием кварцевых кювет с $l=1$ см.

Максимум поглощения наблюдался при длине волны 210 нм (рис. 1).

Из литературных данных известно, что оптическая плотность растворов прямо пропорциональна концентрации молибдена в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что указывает на отсутствие полимеризации молибдена, а также установлено наличие молибден-иона (MoO_2^{2+}) при этих же концентрациях [2].

Для точного определения состава исследуемого комплекса применяли метод изоляричных серий [7]. Нами использованы растворы Mo (VI) и винной кислоты с равной концентрацией компонентов $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Готовили серию опытов, сохраняя постоянными общий объем растворов (50 мл) и суммарную концентрацию $[\text{MoO}_2^{2+}] + [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]$.

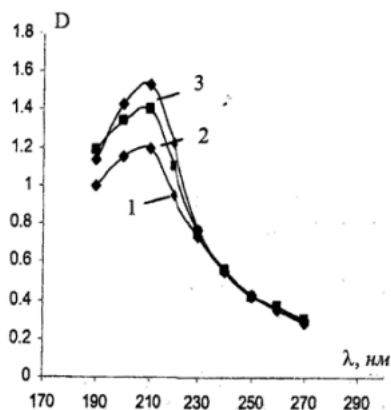


Рис. 1. Спектры поглощения системы Mo(VI)-винная кислота с различными мольными соотношениями компонентов: 1 - 1:0,5; 2 - 1:1; 3 - 1:2.

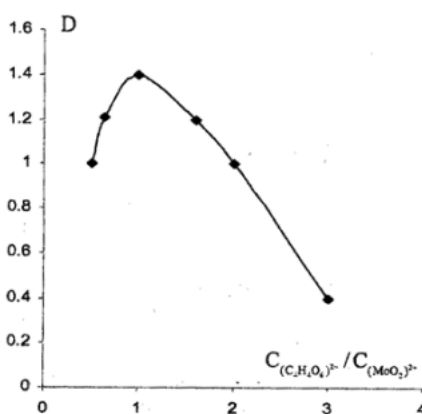


Рис. 2. Диаграмма состава комплекса в системе Mo(VI)- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

На основании опытных данных составлена диаграмма состава образующегося комплекса (рис. 2), где значение максимального поглощения указывает на мольное соотношение $\text{MoO}_2^{2+} : \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} = 1:1$.

Для подтверждения состава комплекса мы применили метод прямой линии Асмуса [8]. Готовили серию растворов с постоянным объемом, где объем и концентрацию молибдена сохраняли постоянными ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а объем винной кислоты изменяли в интервале 0,60–12,2 мл. Рассчитывали значение $1/m_D$ и $1/V^n$ для целочисленных значений n , где m_D – модуль оптической плотности, $m_D = D/l$, V – объем лиганда, мл.

На рис. 3 приведена графическая зависимость $1/V^n$ от $1/m_D$. При $n=1$ получена прямая линия, что подтверждает образование комплекса с мольным соотношением 1:1.

Для определения заряда комплекса нами использован метод ионного обмена. В этом случае при всех концентрациях винной кислоты на анионите (AB-17- ClO_4^-) и катионите (KY-2- H^+) поглощение виннокислого комплекса очень незначительно (1–2%), что указывает на его электронейтральность.

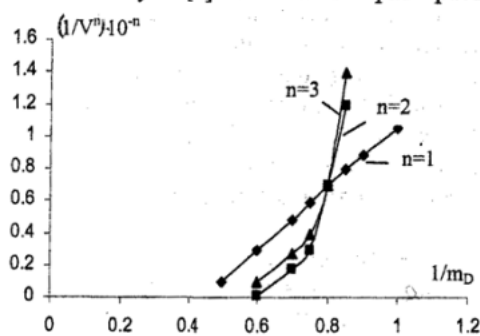
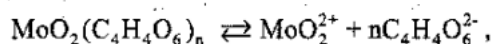


Рис. 3. Зависимость $1/V^n$ от $1/m_D$.

На основании приведенных исследований можно сделать вывод, что при вышеуказанных условиях системы образуется комплекс состава $[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^0$. Общая константа неустойчивости (K) образующегося комплекса нами рассчитана по методу сдвига равновесий. Согласно равновесной реакции



константа неустойчивости будет следующей:

$$K = \frac{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]^n}{[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]} \quad (1)$$

Логарифмируя это выражение, получим:

$$\lg \frac{[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]}{[\text{MoO}_2^{2+}]} = n \lg[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}] - \lg K \quad (2)$$

Исходя из сущности метода сдвига равновесий [7], можем выражение $\lg \frac{[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]}{[\text{MoO}_2^{2+}]}$ заменить на $\lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon}$, где $\varepsilon = \frac{D}{cl}$ — коэффициент молярного поглощения комплекса, ε_{max} — при полном насыщении лигандом.

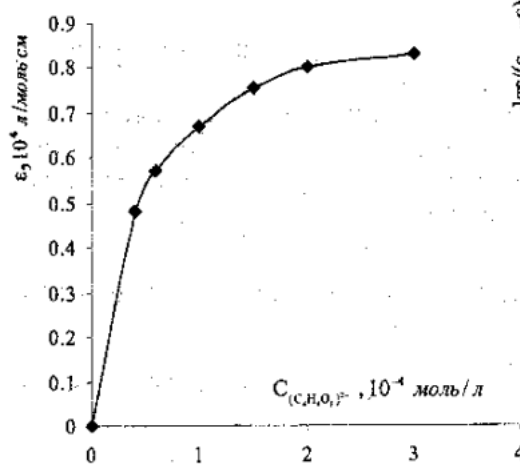


Рис. 4. Зависимость молярного коэффициента от концентрации винной кислоты при $\lambda=210$ нм.

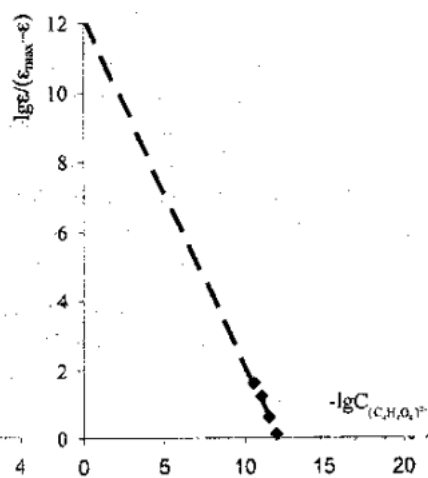


Рис. 5. Зависимость $-\lg(\varepsilon/(\varepsilon_{\text{max}}-\varepsilon))$ от $-\lg[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]$.

Для определения K готовили серию растворов с постоянной концентрацией $\text{Mo(VI)} 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и хлорной кислоты 1 моль/л и с переменной концентрацией винной кислоты $0,4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. На основании опытных данных рассчитаны молярные коэффициенты поглощения растворов и построен график насыщения, т.е. зависимость от равновесной концентрации $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]$ при $\lambda=210$ нм (рис. 4).

В таблице приведены данные, рассчитанные на основании кривой рис. 4. Составлена зависимость $-\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_{\max} - \epsilon}$ от $-\lg[C_4H_4O_6^{2-}]$ (рис. 5), которая представляет собой прямую линию. После ее экстраполяции до пересечения с ординатой получаем отрезок, равный $-\lg K$, откуда определяем константу неустойчивости $K = 0,831 \cdot 10^{-12}$.

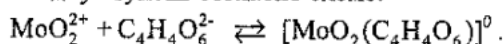
Расчетные данные для определения константы неустойчивости комплекса

$[H_2C_4H_4O_6], 10^{-4}$ моль/л	$[C_4H_4O_6^{2-}], 10^{-12}$ моль/л	$-\lg[C_4H_4O_6^{2-}]$	$\epsilon, 10^4$ л/моль·см	$(\epsilon_{\max} - \epsilon), 10^4$	$\epsilon/(\epsilon_{\max} - \epsilon)$	$-\lg \epsilon/(\epsilon_{\max} - \epsilon)$	$(\epsilon_{\max} - \epsilon)/\epsilon$	$K = (\epsilon_{\max} - \epsilon)/\epsilon \cdot [C_4H_4O_6^{2-}], 10^{-12}$
0,4	1,56	11,8	0,48	0,37	1,297	0,11	0,77	1,20
0,6	2,34	11,63	0,57	0,28	2,036	0,308	0,49	1,14
1	3,9	11,41	0,67	0,18	3,72	0,57	0,26	1,01
1,5	5,85	11,23	0,74	0,11	6,72	0,827	0,148	0,86
2	7,8	11,1	0,8	0,05	16,0	1,204	0,062	0,48
3	11,7	10,93	0,83	0,02	41,5	1,618	0,02	0,28

$K_{cp} = 0,828 \cdot 10^{-12}$

Надо отметить, что величины константы неустойчивости, рассчитанные и полученные графическим методом, близки.

Заключение. Методами изомолярной серии и Асмуса при кислотности раствора 1 моль/л $HClO_4$ и концентрации $Mo(VI) 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л показано образование молибденовиннокислого комплекса состава 1:1. Комплексообразование протекает в одну ступень согласно схеме:



Константа неустойчивости комплекса, рассчитанная по методу сдвига равновесия, составляет $K_{cp} = 0,828 \cdot 10^{-12}$.

Кафедра неорганической химии

Поступила 20.06.2006

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2002.
2. Набиванец Б.И. – ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 3, с. 353.
3. Меликсетян А.П., Капанян Э.Е., Гукасян Ж.Г., Бабаян Г.Г. – Ученые записки ЕГУ, 1975, № 3, с. 64.
4. Капанян Э.Е., Саркисян Р.А., Арутюнян М.Г. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ер., 1981, с. 21.
5. Капанян Э.Е., Саркисян Р.А., Багдасарян С.Д., Григорян Г.Л., Оганисян Э.Н. – Ученые записки ЕГУ, 2001, № 1, с. 86.
6. Павлюнова А.В., Демянчук Л.С. – ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 4, с. 359.

7. Практическое руководство по химии комплексных соединений (под ред. Попель А.А.). Казань: Изд-во Казанского университета, 1979.
8. Булатов М.И., Каминкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрометрическим методам анализа. М.: Химия, 1976.
9. Григорьева В.В., Цимблер С.М. – ЖНХ, М., т. 13, вып. 2, с. 498.

Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Տ. Վ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Դ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ,
Գ. Մ. ՋԵՅՏԱԳԻՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆ(VI)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԻՆԵԹՐՎԻ ՀԵՏ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԾՈՒՄ

Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական (իզոմոլային սերիաների, հավասարակշռության տեղաշարժի, Ասմուսի ուղիղ գծի) և իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է $2 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ կոնցենտրացիայով Mo(VI)-ի փոխազդեցությունը գինեթրվի հետ. պերքլորական թթվի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում: Հաստատված է, որ այդ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է 1:1 մոլային հարաբերությամբ $[MoO_2(C_4H_4O_6)]^0$ կոմպլեքսը:

Որոշված է առաջացած կոմպլեքսի բաղադրությունը և անկայունության հաստատունի արժեքը՝ $K=0,828 \cdot 10^{-12}$:

E. E. GHAPANTSYAN, T. V. BALAYAN, S. D. BAGHDASARYAN,
G. M. ZEYTAGHYAN, S. K. GRIGORYAN

INTERACTION OF MOLYBDENUM(VI) WITH TARTARIC ACID WATER LIQUID

Summary

Interaction of molybdenum(VI) with tartaric acid at certain concentration of perchloric acid (1 M) is studied using spectrophotometric methods (isomolecular series, shifts of equilibrium, Asmus straight line and ion-exchange chromatography). It is established that at the indicated interaction there appears a complex 1:1 M ratio.

The contents of the formed complex and the value of the resistance constant are defined.