

Химия

УДК 541.49:546.56

Т. В. БАЛАЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН, Р. А. САРКИСЯН,
Г. М. ЗЕЙТАГЯН, С. К. ГРИГОРЯН

РАСТВОРИМОСТЬ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА

Методами спектрофотометрии и растворимости изучено влияние pH на кислотно-основное равновесие вольфрамовой кислоты и продуктов ее диссоциации при отсутствии процессов полимеризации. Рассчитаны константы равновесия ($K_F=(1,47\pm 1,03)\cdot 10^{-2}$ моль²·л⁻²) и диссоциации ($K_H=(1,04\pm 0,64)\cdot 10^{-26}$ моль²·л⁻²) гидроксида вольфрама (VI) при 18⁰С.

Основными количественными характеристиками равновесия в растворах амфотерных соединений, в том числе вольфрамовой кислоты, являются константы кислотной и основной диссоциации. В книге [1] изучена растворимость свежееосажденного гидроксида вольфрама, но отсутствуют данные о константе диссоциации основания. В [2] определена константа диссоциации кислоты H₂WO₄ ($K_2=6,3\cdot 10^{-5}$). Нами изучено комплексообразование вольфрама с лимонной кислотой [3]. Целью настоящей работы является изучение растворимости свежееосажденного гидроксида вольфрама в хлорноокислой среде. Методом растворимости и спектрофотометрии определены константы равновесия и диссоциации гидроксида вольфрама (VI).

Экспериментальная часть.

Метод растворимости [4]. Опыты по определению растворимости свежееосажденного гидроксида вольфрама в зависимости от pH проводили следующим образом. Из раствора вольфрамата натрия осаждали гидроксид вольфрама, добавляя HClO₄ до pH 2–3 (по индикаторной бумаге). Полученный свежееосажденный гидроксид фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой до удаления ClO₄⁻ (по K⁺-иону).

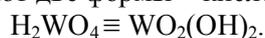
В 20 колб, содержащих по 0,5 г свежееосажденного гидроксида вольфрама, добавляли по 50 мл смеси растворов HClO₄ и NaOH, изменяя кислотность в интервале pH 0,3–8,6. Кислотность растворов измеряли pH-метром ЭВ–74 со стеклянным электродом с точностью ±0,02 pH. Растворы с осадками выдерживали при периодическом встряхивании до установления равновесия (10–12 суток). Опыты проводили при температуре 18⁰С. В результате растворения гидроксида вольфрама pH приготовленных растворов со временем менялась, поэтому через каждые 2-ое суток к растворам с осадками добав-

ляли небольшие количества хлорной кислоты или гидроксида натрия до достижения первоначального значения pH. Равновесие считали достигнутым, когда через определенный промежуток времени pH растворов оставалась постоянной.

После установления равновесия отделяли осадок от фильтрата и в фильтрате определяли концентрацию вольфрама (VI) фотоколориметрическим методом [5].

Результаты опытов (рис. 1) показывают, что в интервале pH 1,8–2,2 растворимость H_2WO_4 почти не меняется, оставаясь равной $\sim 0,78 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При дальнейшем повышении pH растворимость увеличивается и достигает своего максимального значения – $11,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $pH \geq 8$.

Растворимость вольфрамовой кислоты как при низких, так и при высоких значениях pH подтверждает ее амфотерность, в интервале pH 1,2–2,3 одновременно существуют две формы – кислотная и основная:



По кривой растворимости (рис. 1) рассчитана степень влияния концентрации водородных ионов на растворимость $WO_2(OH)_2$. Строили графическую зависимость $-\lg(C-C_0)=f(pH)$, где C – равновесная концентрация вольфрама (VI) в полученных растворах, C_0 – минимальная концентрация растворимости вольфрамовой кислоты (рис. 2).

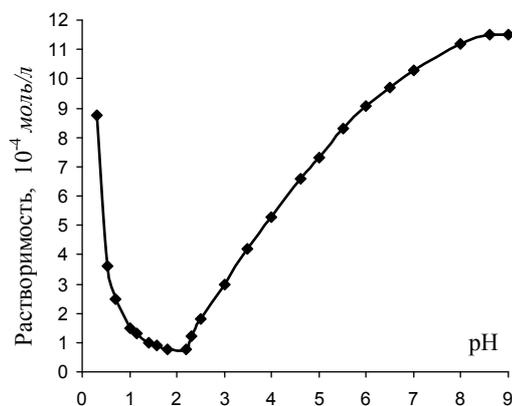


Рис. 1. Растворимость свежеосажденной вольфрамовой кислоты в зависимости от pH раствора ($\mu=1$).

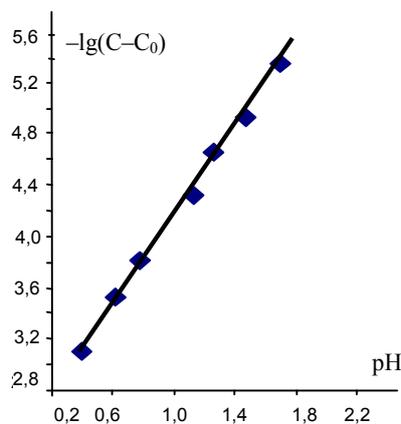
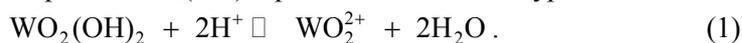


Рис. 2. Степень влияния концентрации водородных ионов на растворение гидроксида вольфрама в растворах $HClO_4$.

Наклон прямой к оси абсцисс зависимости $-\lg(C-C_0)=f(pH)$ указывает на величину заряда катионов вольфрама в указанном интервале pH. Из рис. 2 видно, что $tg\alpha=1,9$, поэтому заряд катиона можно принять равным +2. Следовательно, растворение $WO_2(OH)_2$ происходит согласно уравнению



Отсюда константа равновесия равна:

$$K_p = \frac{[WO_2^0(OH)_2] \cdot [H^+]^2}{[WO_2^{2+}]}, \quad (2)$$

где

$$[\text{WO}_2(\text{OH})_2^0] = \text{const} = C_0, \quad (3)$$

$$[\text{WO}_2^{2+}] = C - C_0. \quad (4)$$

С учетом (3), (4) и данных рис. 1 по уравнению (2) получим:

$$K_p = \frac{C_0[\text{H}^+]^2}{C - C_0} = (1,47 \pm 1,03) \cdot 10^{-2} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.$$

Комбинируя уравнения (1)–(3) и умножая обе части на $[\text{H}^+]^2$, получим следующее выражение для константы диссоциации гидроксида вольфрама:

$$K_H = \frac{[\text{WO}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{WO}_2(\text{OH})_2^0][\text{H}^+]^2} = \frac{[K_w]^2}{K_p} = (1,04 \pm 0,64) \cdot 10^{-26} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2},$$

где K_w – ионное произведение воды.

Метод спектрофотометрии [6, 7]. Исследовано взаимодействие гидроксида вольфрама (VI) с HClO_4 . Измерения проводили на спектрофотометре СФ–46, толщина кюветы 1 см. Раствором сравнения служили смеси тех же реагентов, не содержащие вольфрам. Сняты спектры поглощения вольфрама (VI) в HClO_4 при длине волны $\lambda=210\text{--}340$ нм ($C_{\text{HClO}_4}=0; 0,2; 0,5; 1$ моль/л). Как видно из кривых 3, 4 рис. 3, максимумы поглощения наблюдаются при $\lambda=280$ нм.

Предварительными опытами установлено, что при концентрации $\text{HClO}_4 \geq 1$ моль/л оптическая плотность растворов прямо пропорциональна концентрации вольфрама при ее изменении от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что указывает на отсутствие полимеризации вольфрама в указанном концентрационном интервале. В дальнейшем опыты проводили при концентрации вольфрама (VI) $(2\div 5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. При $\lambda=280$ нм снята зависимость оптической плотности растворов от концентрации HClO_4 (рис. 4).

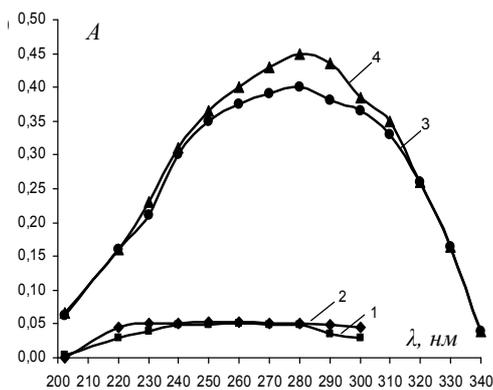


Рис. 3. Спектры поглощения вольфрама (VI) в растворах HClO_4 : $C_w = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 – $C_{\text{HClO}_4} = 0$; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0.

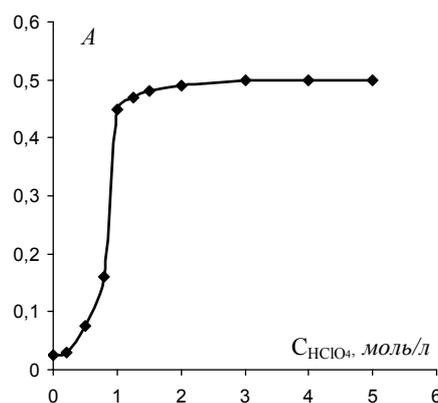


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов вольфрама (VI) от концентрации HClO_4 при $\lambda=280$ нм.

Из рис. 4 следует, что при $C_{\text{HClO}_4} \geq 1$ моль/л оптическая плотность остается постоянной. Это указывает на существование вольфрамовой кислоты в мономерном состоянии в одной ионной форме (WO_2^{2+}).

Для выявления степени влияния водородных ионов на растворимость гидроксида вольфрама (VI) исследовали графическую зависимость

$$-\lg\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon}\right) \text{ от pH.}$$

Результаты подтверждают данные, полученные по методу растворимости.

Таким образом, методами растворимости и спектрофотометрии получено, что при кислотности ≥ 1 моль/л вольфрамовая кислота находится в мономерном состоянии в одной ионной форме (WO_2^{2+}) при концентрации вольфрама (VI) $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Кафедра неорганической химии

Поступила 18.04.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мохосаев М.В., Шевцова Н.А.** Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1977, с. 80.
2. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967, с. 240.
3. **Балаян Т.В., Капанян Э.Е., Саркисян Р.А., Зейтагян Г.М., Григорян С.К.** – Информационные технологии и управление, 2007, вып. 5, с. 45–51.
4. **Желиговская Н.Н., Никольская С.Т.** Методические разработки по физико-химическому исследованию комплексообразования в растворах. М.: Изд-во МГУ, 1972.
5. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Т. II. М.: Химия, 1969, с. 746.
6. **Бьеррум Я.** Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во ин. литературы, 1961, с. 308.
7. **Новоковский М.С.** Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Издание второе. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1972, с. 168.

Տ. Վ. ԲԱՍԱՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅՅԱՆ, Ռ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Գ. Մ. ԶԵՅԹԱՂՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՎՈԼՖՐԱՄԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ԼՈՒՃԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԽՎԱԾ
ԼՈՒՃՈՒՅԹԻ pH-ԻՑ

Ա մ փ ո փ ո մ

Սպեկտրալուսաչափական և լուծելիության մեթոդներով ուսումնասիրված է վոլֆրամական թթվի թթվահիմնային հավասարակշռության վրա պերքորական թթվի ազդեցությունը վոլֆրամի պոլիմերացման բացակայության պայմաններում:

Որոշված են վոլֆրամի հիդրօքսիդի հավասարակշռության և դիսոցման հաստատունները:

T. V. BALAYAN, E. Ye. GHAPANTSYAN, R. A. SARKISYAN,
G. M. ZEYTAGHYAN, S. K. GRIGORYAN

SOLUBILITY OF TUNGSTEN ACID DEPENDING ON THE SOLUTION Ph

Summary

The effect of pH on acid-base equilibrium of the tungsten acid and its dissociation products under condition of absence of polymerization process is studied by the methods of spectral photometry and solubility. The equilibrium constant and the constant for dissociation of tungsten hydroxide are calculated.