

Химия

УДК 541.49:546.56

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА (VI)

Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие молибдена (VI) с лимонной кислотой. Установлено, что комплексообразование происходит ступенчато с соотношениями $\text{MoO}_2^{2+} : \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, равными 1:1 и 1:2 при ионной силе $\mu = 1$ и температуре 20°C . Определены ступенчатые и общие константы устойчивости.

Состояние молибдена (VI) в лимоннокислой среде мало изучено. Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие молибдена (VI) с щавелевой и винной кислотами [1, 2]. Установлено образование комплексного соединения с мольным соотношением $\text{Mo}:\text{L}=1:1$. Определены константы устойчивости образующихся комплексов.

Вследствие реакции полимеризации, зависящей от pH среды и концентрации молибдена (VI), его ионы в растворах легко образуют различные сложные по составу полиионы, находящиеся в равновесии [3, 4].

Методами спектрофотометрии и сравнительного электролиза изучено влияние pH среды на кислотно-основное равновесие молибденовой кислоты и продуктов ее диссоциации в условиях отсутствия процессов полимеризации и на распределение молибдена между различными формами. Установлено, что при концентрации $[\text{Mo}] \leq 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и кислотности $[\text{H}^+] \geq 0,1 \text{ N}$ в растворе доминирует мономерный двухзарядный ион MoO_2^{2+} [5].

В настоящей работе методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено комплексообразование MoO_2^{2+} с цитрат-ионами в смесях $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с суммарной концентрацией кислот 1 моль/л при ионной силе $\mu = 1$ и температуре 20°C .

Экспериментальная часть.

Метод ионного обмена [6]. К навескам (по 1,0 г) катионита КУ-2 в H^+ -форме и анионита АВ-17 в ClO_4^- -форме добавляли по 20 мл исследуемых растворов, содержащих Мо (VI) ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), HClO_4 (1 моль/л) и лимонную кислоту с переменной концентрацией. Растворы встряхивали до установле-

ния равновесия, после чего фотометрически определяли концентрацию молибдена [7]. Полученные результаты приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации лимонной кислоты поглощение молибдена катионитом уменьшается, а анионитом увеличивается, достигая максимального значения при $[H_3C_6H_5O_7] \geq 2,5$ моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации поглощение молибдена анионитом остается постоянным, что указывает на образование максимально заряженных анионных комплексов.

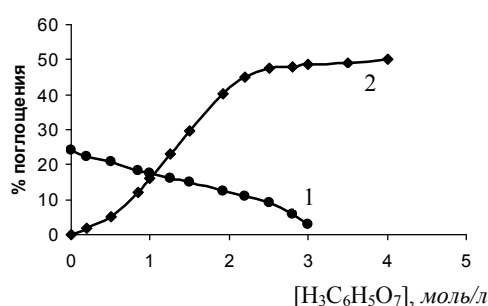


Рис. 1. Зависимость поглощения Мо (VI) от концентрации лимонной кислоты: 1 – катионитом КУ-2 в H^+ -форме; 2 – анионитом АВ-17 в ClO_4^- -форме.

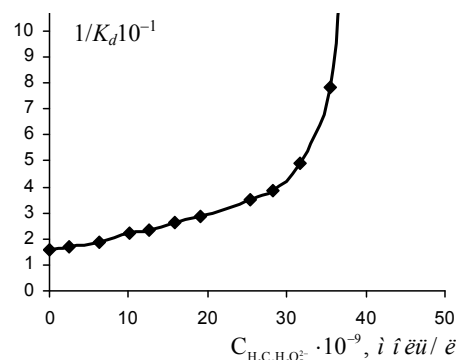


Рис. 2. Зависимость $1/K_d$ от концентрации цитрат-иона.

Величину заряда такого комплекса рассчитывали путем определения полной обменной емкости (ПОЕ) анионита по исследуемому (MoO_2^{2+}) и стандартному (СГ) ионам в динамических условиях. Для этого через колонку, содержащую 3 г АВ-17 в ClO_4^- -форме, пропускали 0,1 моль/л HCl до прекращения поглощения хлорид-ионов. Получили, что ПОЕ по СГ равна 5,5 мг-экв/г. Затем через такую же колонку пропускали раствор, содержащий молибден (VI) ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), хлорную (1 моль/л) и лимонную (3 моль/л) кислоты, до прекращения поглощения Мо (VI). Получили, что ПОЕ по молибдену (VI) равна 2,73 ммоль/г. Величину заряда рассчитали по соотношению $Z = 5,5 : 2,73 = 2,01$. Таким образом, в условиях максимального поглощения образуется лимонно-кислый комплекс $[MoO_2(HC_6H_5O_7)_2]^{2-}$ согласно уравнению



Распределение молибдена на катионите КУ-2 в H^+ -форме в зависимости от концентрации комплексообразователя характеризуется коэффициентом распределения K_d [5]:

$$K_d = \frac{100 - [Mo]_{\text{раств}}}{[Mo]_{\text{ионит}}} \cdot \frac{V}{m},$$

где $[Mo]_{\text{раств}}$ – концентрация молибдена в равновесном растворе, %; V – объем раствора, мл; m – масса навески ионита, г. Для определения комплексообразования, проходящего в одну ступень или многоступенчато, необходимо иметь кривую зависимости $1/K_d$ от концентрации лимонной кислоты (рис. 2).

Как видно из рисунка, зависимость имеет нелинейный характер, что указывает на образование нескольких комплексов. Определение констант

устойчивости цитратных комплексов молибдена проводили методом, приведенном в [4]. Для расчета функции образования \bar{n} использовали формулу

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

где g_+ – величина заряда центрального иона (+2), g_- – величина заряда анионного комплекса в условиях максимального поглощения анионитом (-2), Z_A – величина заряда лиганда (-2). Для вычисления \bar{n} необходимо определить относительные доли всех катионных (γ_+) и анионных (γ_-) форм при различных концентрациях лиганда:

$$\gamma_+ = \frac{(100 - [M]_+)C_0}{(100 - C_0)[M]_+},$$

$$\gamma_- = \frac{(100 - [M]_-)C_0}{(100 - C_0)[M]_-},$$

где C_0 – концентрация исследуемого элемента в равновесных с ионитами растворов в отсутствие лиганда для катионного обмена и при максимальном поглощении для анионного обмена, $[M]_+$ и $[M]_-$ – общие равновесные концентрации исследуемого элемента в растворах соответственно с катионитом и анионитом в присутствии лиганда.

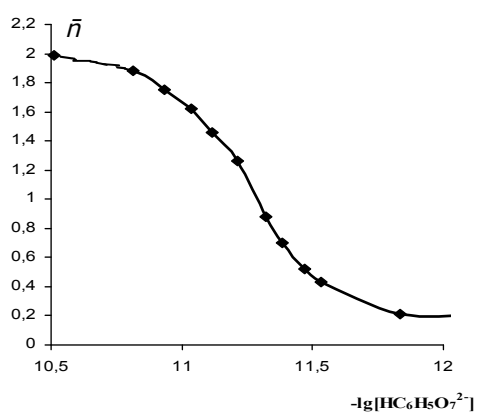


Рис. 3. Зависимость функции образования \bar{n} от $-\lg[HC_6H_5O_7^{2-}]$

концентрации исследуемого элемента в растворах соответственно с катионитом и анионитом в присутствии лиганда.

Таблица 1

Данные для расчета функции образования \bar{n} системы $MoO_4^{2-} - HC_6H_5O_7^{2-}$ ($C_{Mo} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\mu = 1$, $[H^+] \geq 1$ г-ион/л)

$C_{HC_6H_5O_7}$, моль/л	$-\lg[HC_6H_5O_7^{2-}]^*$	Процент поглощения		γ_+	γ_-	\bar{n}
		КУ-2	АВ-17			
0	0	24,0	0,0	1	0	0
$0,48 \cdot 10^{-4}$	12,1343	22,5	2,0	0,917	0,02	0,206
$0,96 \cdot 10^{-4}$	11,8329	21,0	5,0	0,840	0,05	0,210
$1,92 \cdot 10^{-4}$	11,532	18,3	12	0,71	0,14	0,430
$2,15 \cdot 10^{-4}$	11,4828	17,5	16	0,677	0,20	0,529
$2,4 \cdot 10^{-4}$	11,435	16,0	23	0,603	0,307	0,704
$3,12 \cdot 10^{-4}$	11,3211	15,0	29,8	0,558	0,437	0,879
$4 \cdot 10^{-4}$	11,2132	12,5	40,8	0,45	0,709	1,259
$5 \cdot 10^{-4}$	11,1163	11,0	45	0,391	0,842	1,451
$6 \cdot 10^{-4}$	11,0371	9,3	47,8	0,324	0,943	1,619
$8 \cdot 10^{-4}$	10,9122	6,0	48,1	0,202	0,954	1,753
$1 \cdot 10^{-3}$	10,8153	3,0	48,8	0,098	0,981	1,883
$2 \cdot 10^{-3}$	10,5142	0	49,0	0	0,989	1,989

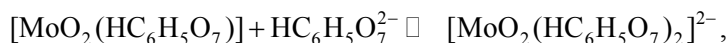
* – концентрацию $HC_6H_5O_7^{2-}$ определили, исходя из констант диссоциации $K_1 = 8,5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Результаты расчетов приведены в табл. 1, по данным которой построили графическую зависимость $\bar{n} = f(-\lg[HC_6H_5O_7^{2-}])$ (рис. 3).

По методу Я. Бьеррума [8] и на основании рис. 3 рассчитали ступенчатые константы устойчивости цитратных комплексов молибдена (VI) по следующим уравнениям:



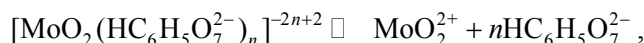
$$\beta_1 = \frac{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]}{[\text{MoO}_2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^0} = 6,46 \cdot 10^{12};$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{MoO}_2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)][\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]}{[\text{MoO}_2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{2-}} = 5,12 \cdot 10^{12}.$$

Получили, что константа устойчивости лимоннокислого комплекса молибдена (VI), найденная методом ионного обмена, $\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 = 3,3 \cdot 10^{25}$.

Спектрофотометрический метод [9, 10]. Для достоверности определения состава и константы неустойчивости исследуемого комплекса ($K = 1/\beta$) нами применен также метод сдвига равновесия. Согласно равновесной реакции



константа неустойчивости комплекса $\text{MoO}_2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)_n^{-2n+2}$ (n – число координированных молекул) будет следующей:

$$K = \frac{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]^n}{[\text{MoO}_2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)_n]^{-2n+2}}.$$

Опыты проводились при $[\text{Mo(VI)}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] + [\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 1 \text{ г/л}$. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 с использованием кварцевых кювет ($l=1 \text{ см}$) в интервале длин волн 210–300 нм. Раствором сравнения служили смеси тех же реагентов, не содержащие молибден (VI).

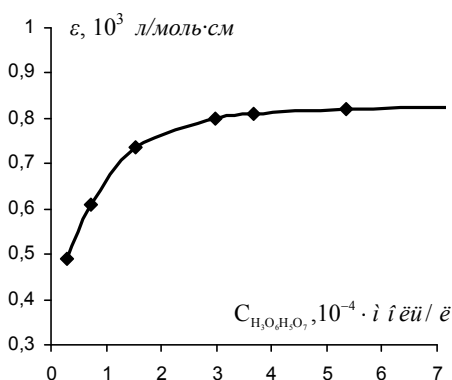


Рис. 4. Зависимость молярного коэффициента поглощения от концентрации лимонной кислоты при $\lambda=260 \text{ нм}$.

Спектры поглощения комплексов имеют два максимума: $\lambda=200$ и 260 нм . Дальнейшие опыты проводили при 260 нм , так как при этой длине волны не наблюдается поглощение исходных компонентов. Готовили серию растворов с постоянными концентрациями Мо (VI) ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и хлорной кислоты (1 моль/л) и с переменной концентрацией лимонной кислоты. После определения коэффициента молярного поглощения комплекса (ϵ) на основании опытных данных построили график зависимости $\epsilon = f(C_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7})$ при $\lambda=260 \text{ нм}$

(рис. 4), из которого следует, что $\epsilon_{\text{max}} = 0,825 \cdot 10^3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соот-

ветствует образованию комплекса $[\text{MoO}_2 + (\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{2-}$ [8]. После этого рассчитаны число лигандов, связанных с комплексообразователем, и общая константа неустойчивости образующегося комплекса (K) (табл. 2).

Таблица 2

Расчетные данные для определения числа связанных лигандов и константы неустойчивости комплекса

$[\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7],$ моль/л $\cdot 10^{-4}$	$[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}],$ моль/л $\cdot 10^{-13}$	$-\lg[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]$	$\varepsilon, 10^3 \cdot \text{л/моль} \cdot \text{см}$	$\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon$	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon}$	$-\lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon}$	$\frac{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon}{\varepsilon}$	$K = \frac{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon}{\varepsilon} \times$ $\times [\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}]^2 \cdot 10^{-13} \times$ $\times [\text{H}^+]^2$
0,2	3,06	12,5143	0,49	0,335	1,462	0,165	0,683	$6,4 \cdot 10^{-26}$
0,48	7,34	12,1343	0,61	0,215	2,83	0,45	0,352	$18,96 \cdot 10^{-26}$
1,0	15,3	11,8153	0,735	0,009	8,1	0,908	0,122	$28,55 \cdot 10^{-26}$
1,92	29,77	11,532	0,790	0,030	26,3	1,42	0,037	$32,79 \cdot 10^{-26}$
2,4	36,72	11,43	0,810	0,015	54,0	1,7324	0,018	$24,27 \cdot 10^{-26}$
3,5	53,55	11,1712	0,820	0,005	164	2,11	0,006	$17,2056 \cdot 10^{-26}$
4,6	70,38	11,1528	0,825	0	0	0	0	0
6	91,8	11,0372	0,825	0	0	0	0	0
								$K_{\text{cp}} = 16,02 \cdot 10^{-26}$

Проводя касательные к кривой (рис. 4) и опуская перпендикуляр из точки пересечения на ось абсцисс, получили примерный состав комплекса, равный 1:2.

Заключение. При кислотности 1 моль/л образуется комплекс молибдена с лимонной кислотой с мольным соотношением 1:2. Комплексообразование протекает ступенчато.

По методу сдвига равновесия получена общая константа устойчивости комплекса $\beta = 0,625 \cdot 10^{25}$, а по методу ионного обмена – $\beta = 3,3 \cdot 10^{25}$.

Кафедра неорганической химии

Поступила 18.04.2007

ЛИТЕРАТУРА

- Капанцян Э.А., Саркисян Р.А., Багдасарян С.Д., Оганисян Э.Н., Арутюнян М.Г., Григорян Г.Л. – Ученые записки ЕГУ, 2001, № 3, с. 86.
- Капанцян Э.А., Балаян Т.В., Багдасарян С.Д., Зейтагян Г. М., Григорян С.К. – Ученые записки ЕГУ, 2007, № 1, с. 67.
- Бусев А.И. Аналитическая химия элементов. Молибден. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 240.
- Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: Изд-во АН УССР, 1955, с. 78.
- Набиванец Б.И. – Ж. неорг. химии, 1969, т. XIV, № 3, с. 653.
- Набиванец Б.И. – Укр. хим. ж., 1966, № 32, с. 886.
- Зайчикова Л.Б. – Заводск. лаб., 1949, № 15, с. 1025.
- Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе (Теория обратимых ступенчатых реакций). М.: ИЛ, 1961, с. 308.

9. **Новаковский М.С.** Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1972, с. 168.
10. Практическое руководство по химии комплексных соединений (под ред. А.А. Попель). Казань: Изд-во Казанского университета, 1979, с. 49.

Տ. Վ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Է. Ե. ԳԱՓԱՆՅՅԱՆ, Գ. Մ. ՉԵՅԹԱԳՅԱՆ,
Ռ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆ(VI)-Ի ԼԻՄՈՆԱԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի և սպեկտրալուսաչափական մեթոդներով ուսումնասիրվել է մոլիբդեն(VI)-ի փոխազդեցությունը լիմոնաթթվի հետ: Ցույց է տրվել, որ կոմպլեքսազոյացումը ընթանում է աստիճանական՝ $\text{MoO}_2^{2+} : \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} = 1:1$ և $1:2$ հարաբերություններով $\mu=1$ իոնական ուժի և 20°C ջերմաստիճանի դեպքում: Որոշված են կոմպլեքսների աստիճանական և ընդհանուր կայունության հաստատումների արժեքները:

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

DETERMINATION OF THE CONTENTS AND STABILITY
OF MOLYBDENUM (VI) CITRATED COMPLEXES

Summary

The interaction of molybdenum (VI) with citric acid is studied by the methods of ion exchange and spectral photometry. It is determined that the complex formation takes place in discrete steps to $\text{MoO}_2^{2+} : \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ equal to 1:1 and 1:2 at ionic force $\mu=1$ and at temperature 20°C . Stepwise and general stability constants for the complexes are defined.