

Химия

УДК 541.49:546.56

Т. В. БАЛАЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ ТАРТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА (VI)

Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие вольфрама (VI) с винной кислотой. Установлено, что комплексообразование происходит ступенчато. Образуются комплексы с мольными соотношениями равными 1:1 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^+$) и 1:2 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^0$) при ионной силе $\mu=0,1$ и температуре 20°C . Определены ступенчатые и общие константы устойчивости.

В литературе имеются данные о состоянии вольфрама (VI) в различных средах. Методом потенциометрического титрования исследовано взаимодействие в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{HCl} - \text{ДМФ}$ (диметилформамид). Установлено, что присутствие в системе ДМФ стабилизирует образование декавольфромат-аниона [1]. Методами ионного обмена и спектрофотометрии изучено взаимодействие вольфрама с лимонной кислотой [2]. Методом ЯМР изучено его комплексообразование с яблочной кислотой. Установлено, что при pH 2 в растворе присутствует комплекс с мольным соотношением 1:1 [3].

Данные о состоянии вольфрама (VI) в виннокислой среде, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. В настоящей работе изучено взаимодействие (WO_2^{2+}) с винной кислотой в хлорнокислых растворах методами ионного обмена и спектрофотометрии.

Экспериментальная часть.

Метод ионного обмена [4]. К навескам (по 1,0 г) воздушно-сухого катионита КУ-2 в H^+ -форме и анионита АВ-17 в ClO_4^- -форме добавляли по 25 мл исследуемых растворов, содержащих W(VI) ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), HClO_4 (0,1 моль/л) и винную кислоту с переменной концентрацией.

Растворы с ионитами встряхивали до установления равновесия, после чего фотометрическим методом определяли концентрацию непоглощенного вольфрама (VI). Количество поглощенного вольфрама (VI) рассчитывали по изменению его концентрации в растворе фотометрическим методом [5].

Результаты опытов по изучению поглощения вольфрама (VI) катионитом КУ–2 приведены на рис. 1.

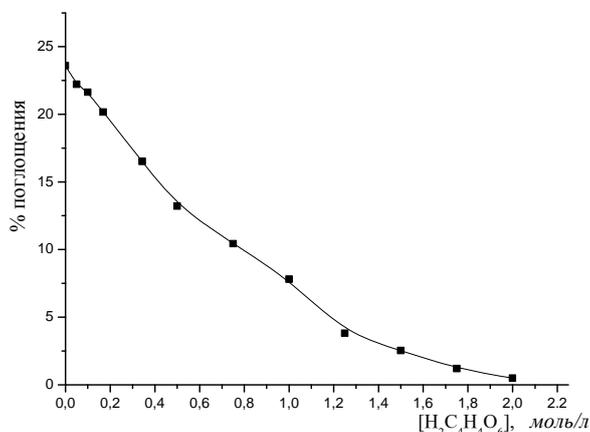


Рис. 1. Зависимость поглощения W(VI) катионитом КУ–2 в Н⁺-форме от концентрации винной кислоты.

Высокое поглощение вольфрама (VI) в хлорно-кислых растворах позволяет сделать предположения об отсутствии перхлоратных комплексов вольфрама. Уменьшение поглощения вольфрама при увеличении концентрации винной кислоты связано, очевидно, не только с вытесняющим действием водородных ионов, но и с уменьшением величины заряда катионных форм вольфрама вследствие

комплексообразования.

Для установления состава и прочности виннокислых комплексов вольфрамил-иона использован метод ионного обмена. При взаимодействии с анионитом АВ–17 анионные комплексы вольфрамила (WO₂²⁺) в условиях проведения опытов не образуются. При определении комплексообразования, проходящего в одну ступень или многоступенчато, необходимо иметь кривую зависимости 1/K_d (K_d – коэффициент распределения) от концентрации гидротартрат-ионов (рис. 2).

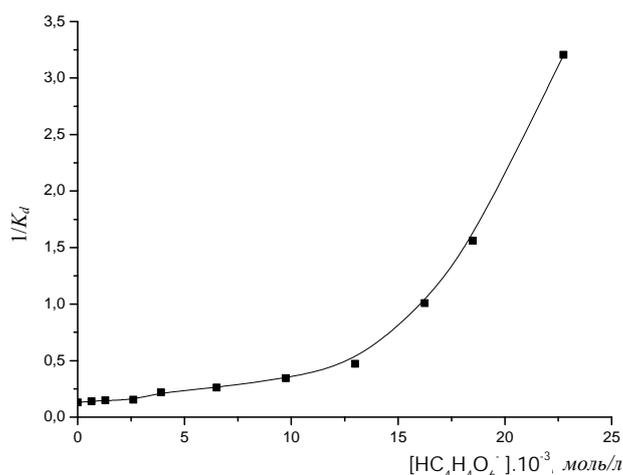


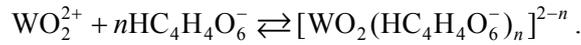
Рис. 2. Зависимость 1/K_d от концентрации гидротартрат-ионов.

Коэффициенты распределения вольфрамила рассчитаны по формуле

$$K_d = \frac{100 - [W]_{\text{равн.}} \cdot V}{[W]_{\text{равн.}} \cdot m}, \quad (1)$$

где [W]_{равн.} – концентрация вольфрама в равновесном растворе, %; V – объем раствора, мл; m – масса навески ионита, г.

Нелинейный характер зависимости указывает на образование в изучаемой системе нескольких комплексных соединений. Схематически реакцию комплексообразования вольфрама (VI) с HC₄H₄O₆⁻-ионами, без учета гидратации, можно представить в виде уравнения



Константы устойчивости образующегося комплекса можно вычислить по формуле

$$\beta_n = \frac{[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-)_n]^{2-n}}{[\text{WO}_2^{2+}][\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]^n}.$$

Для расчета функции образования \bar{n} использовали формулу

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

где g_+ – величина заряда центрального иона, g_- – величина заряда анионного комплекса в условиях максимального поглощения анионитом (в нашем случае $g_-=0$), Z_A – величина заряда лиганда.

В случае проведения катионного обмена при $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \leq 2$ моль/л образуются комплексы $[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-)]^+$ и $[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-)_2]^0$. Следовательно, в уравнении (2) $g_+ = +2$, $Z_A = -1$, $\gamma = 0$, $\bar{n} \leq 2$ и максимально возможное число лигандов $N=2$.

После преобразования уравнения (2) получим следующее выражение для расчета значений \bar{n} в зависимости от концентрации свободных ионов лиганда:

$$\bar{n} = \frac{2(\gamma_+ - 1)}{-1}. \quad (3)$$

Относительную долю катионных форм (γ_+) рассчитываем по формуле

$$\gamma_+ = \frac{(100 - [\text{M}]_+) \text{Co}}{(100 - \text{Co})[\text{M}]_+}, \quad (4)$$

где Co – концентрация исследуемого элемента в равновесных с катионитом растворах в отсутствие лиганда, %, $[\text{M}]_+$ – общая равновесная концентрация элемента в растворах с катионитом в присутствии лиганда, %. Результаты расчетов приведены в таблице 1, по данным которой построена графическая зависимость $\bar{n} = f(-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-])$ (рис. 3).

На основании рис. 3 по методу Бьеррума [6] рассчитаны ступенчатые константы устойчивости комплексов по формуле

$$\beta_n = \frac{N - n + 1}{n} \cdot \beta_{\text{ср.}} \cdot X^{N+1-2n}. \quad (5)$$

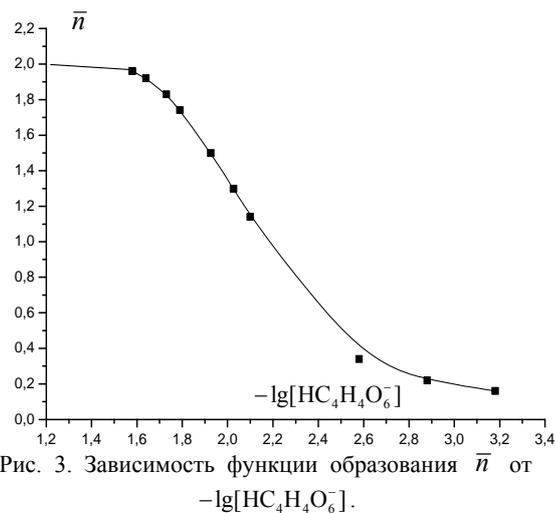


Рис. 3. Зависимость функции образования \bar{n} от $-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$.

Таблица 1

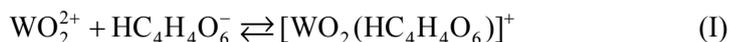
Экспериментальные и расчетные данные для определения констант устойчивости тартратных комплексов вольфрама

| $[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, моль/л | $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]^*$, моль/л·10 ⁻³ | $-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$ | Проц. поглощения КУ-2 | K_d | $1/K_d$ | γ_+ | $\gamma_+ - 1$ | \bar{n} |
|--|--|---|-----------------------------|-------|---------|------------|----------------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 23,6 | 7,729 | 0,129 | 1,0 | 0 | 0 |
| 0,05 | 0,65 | 3,18 | 22,22 | 7,125 | 0,140 | 0,92 | 0,08 | 0,16 |
| 0,1 | 1,3 | 2,88 | 21,64 | 6,817 | 0,147 | 0,89 | 0,11 | 0,22 |
| 0,2 | 2,6 | 2,58 | 20,44 | 6,423 | 0,154 | 0,83 | 0,17 | 0,34 |
| 0,3 | 3,9 | 2,4 | 15,41 | 4,554 | 0,219 | 0,587 | 0,413 | 0,826 |
| 0,5 | 6,5 | 2,1 | 13,21 | 3,825 | 0,261 | 0,493 | 0,507 | 1,14 |
| 0,75 | 9,75 | 2,01 | 10,44 | 2,914 | 0,343 | 0,575 | 0,625 | 1,25 |
| 1 | 13 | 1,886 | 7,82 | 2,12 | 0,471 | 0,273 | 0,727 | 1,454 |
| 1,25 | 16,25 | 1,789 | 3,82 | 0,992 | 1,008 | 0,13 | 0,87 | 1,74 |
| 1,5 | 18,5 | 1,732 | 2,53 | 0,641 | 1,560 | 0,083 | 0,917 | 1,834 |
| 1,75 | 22,75 | 1,643 | 1,21 | 0,312 | 3,205 | 0,089 | 0,96 | 1,92 |
| 2 | 26 | 1,585 | 0,5 | 0,298 | 3,101 | 0,016 | 0,984 | 1,968 |

* – концентрацию $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$ определяли, исходя из константы диссоциации $K=1,3 \cdot 10^{-3}$.

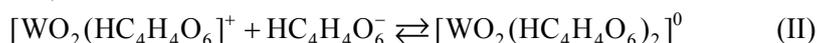
Основные данные для расчета следующие: средняя константа системы $\beta_{\text{ср.}}=7,94 \cdot 10^2$, наклон в средней точке $\left(\bar{n} = \frac{N}{2}\right) - \Delta = 0,714$, фактор рассеяния $X=0,496$.

Получены следующие значения констант устойчивости:
при $n=1$ и реакции



$$\beta_1 = \frac{[\text{WO}_2^{2+}][\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]}{[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^+} = 7,87 \cdot 10^2;$$

при $n=2$ и реакции



$$\beta_2 = \frac{[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^+[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]}{[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^0} = 1,18 \cdot 10^3;$$

$$\beta_{\text{общ.}} = \beta_1 \cdot \beta_2 = 0,92 \cdot 10^6.$$

Значения ступенчатых констант устойчивости комплексов (реак. I и II) можно определить также графически по кривой на рис. 3. На кривой выбираем значение \bar{n} и находим соответствующее ему значение $-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$,

затем по формуле $\beta = \frac{1}{[\text{L}^-]_{n=0,5}}$ определяем ступенчатые константы устойчи-

вости комплексов: при $n=0,5$ $\beta_1 = 1,58 \cdot 10^3$, при $n=1,5$ $\beta_2 = 4,12 \cdot 10^2$. Общая константа устойчивости $\beta_{\text{общ.}} = \beta_1 \cdot \beta_2 = 0,7 \cdot 10^6$.

Расчетные и графические данные по определению константы устойчивости имеют одинаковый порядок.

Спектрофотометрический метод [7]. Для достоверности определения состава и константы устойчивости исследуемого комплекса нами применен также метод спектрофотометрии (сдвига равновесия).

Опыты проводились при $[W(VI)] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[HClO_4] = 0,1$ моль/л и переменной концентрации винной кислоты (0–2 моль/л) при 20^0C . Оптическую плотность растворов

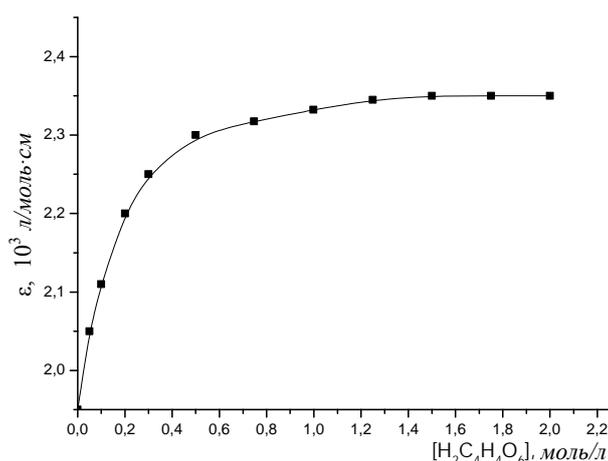


Рис. 4. Зависимость молярного коэффициента поглощения от равновесной концентрации винной кислоты при $\lambda=280$ нм.

кю плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 с использованием кварцевых кювет ($l=1$ см) в интервале длин волн 210–310 нм. Раствором сравнения служили смеси тех же реагентов, не содержащие вольфрам (VI).

На электронных спектрах поглощения комплекса наблюдается максимум при $\lambda=280$ нм, который отличается от таковых для исходных реагентов. Исследования проводились при

данной длине волны.

На основании опытных данных рассчитаны молярные коэффициенты поглощения растворов и построен график насыщения (рис. 4).

Горизонтальная линия указывает на образование комплекса с максимальным числом лигандов $[WO_2(HC_4H_4O_6^-)_2]^0$. На основании кривой (рис. 4) рассчитаны число лигандов, связанных с комплексообразователем, и общая константа устойчивости образующегося комплекса (табл. 2).

Для нахождения числа лигандов строится графическая зависимость $-\lg \varepsilon / (\varepsilon_{\max} - \varepsilon)$ от $-\lg[HC_4H_4O_6^-]$, которая представляет собой прямую линию

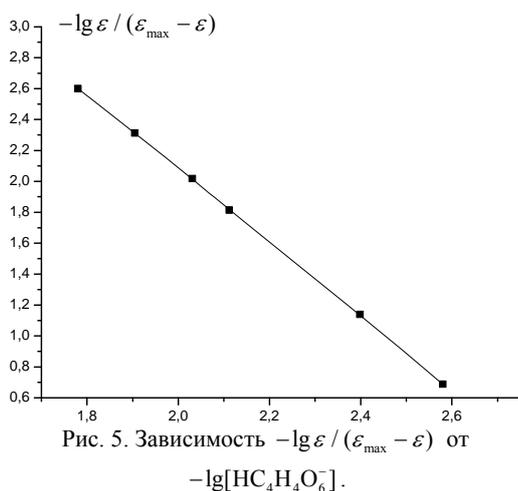


Рис. 5. Зависимость $-\lg \varepsilon / (\varepsilon_{\max} - \varepsilon)$ от $-\lg[HC_4H_4O_6^-]$.

представляет собой прямую линию (рис. 5). По тангенсу угла наклона прямой вычисляем число лигандов, связанных в комплексе:

$$n = -\lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon} / (-\lg[HC_4H_4O_6^-]) = \operatorname{tg} \alpha = 1,93.$$

Таблица 2

Расчетные данные для определения числа связанных лигандов и константы устойчивости комплекса

| $[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, моль/л | $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$, 10^{-3} ·моль/л | $-\lg[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$ | ϵ , 10^3 , л/моль·см | $\epsilon_{\text{max}} - \epsilon$ | $\epsilon/\epsilon_{\text{max}} - \epsilon$ | $-\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}$ | $\epsilon_{\text{max}} - \epsilon/\epsilon$ | $K = \frac{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon}{\epsilon} \times$ $\times [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]^2$ |
|---|--|---|---------------------------------|------------------------------------|---|--|---|--|
| 0 | 0 | 0 | 1,95 | 0,4 | 4,875 | 0,687 | 0,205 | 0 |
| 0,05 | 0,65 | 3,18 | 2,05 | 0,3 | 6,833 | 0,834 | 0,146 | $0,0616 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,1 | 1,3 | 2,88 | 2,11 | 0,24 | 8,79 | 0,944 | 0,1137 | 0,192 |
| 0,2 | 2,6 | 2,58 | 2,2 | 0,15 | 14,66 | 1,166 | 0,0682 | 0,0461 |
| 0,3 | 3,9 | 2,4 | 2,25 | 0,1 | 22,5 | 1,352 | 0,0444 | 0,675 |
| 0,5 | 6,5 | 2,1 | 2,3 | 0,05 | 46 | 1,662 | 0,0217 | 0,916 |
| 0,75 | 9,75 | 2,01 | 2,31 | 0,04 | 57,75 | 1,76 | 0,0178 | 1,692 |
| 1 | 13 | 1,886 | 2,325 | 0,025 | 93 | 1,968 | 0,0107 | 1,808 |
| 1,25 | 16,25 | 1,789 | 2,345 | 0,005 | 469 | 2,67 | 0,002 | 0,528 |
| 1,5 | 18,5 | 1,732 | 2,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,75 | 22,75 | 1,643 | 2,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 26 | 1,585 | 2,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | | $\beta = \frac{1}{K} =$ $= 1,35 \cdot 10^6$ |

Заключение. Методами ионного обмена и спектрофотометрии показано, что при кислотности раствора 0,1 моль/л образуются вольфрамил-виннокислые комплексы с мольным соотношением 1:1 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^+$) и 1:2 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^0$).

Общая константа устойчивости комплекса, рассчитанная по методу сдвига равновесия, составляет $\beta_{\text{общ}} = 1,35 \cdot 10^6$, а по методу ионного обмена $\beta_{\text{общ}} = 0,92 \cdot 10^6$.

Кафедра неорганической химии

Поступила 01.07.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. Розанцев Г.М., Лысенко О.Н., Белоусова Е.Е. ЖНХ, 2000, т. 45, № 10, с. 1761.
2. Балаян Т.В., Капанцян Э.Г., Саркисян Р.А., Зейтагян Г.М., Григорян С.К. Информационные технологии и управление, 2007, № 5, с. 45 (сообщ. 1), с. 52 (сообщ. 2).
3. Целинский Н.К., Пестряков Б.В. и др. ЖНХ, 1975, т. XXIV, № 5, с. 1243.
4. Набиванец Б.И. Укр. хим. ж., 1966, № 32, с. 886.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Т. II. М.: Химия, 1969, с. 746.
6. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе (Теория обратимых ступенчатых реакций). М.: ИЛ, 1961, с. 308.
7. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1972, с. 168.

Տ. Վ. ԲԱԼԱՅԱՆ

ՎՈԼՖՐԱՄ (VI)-Ի ԳԻՆԵԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ
ԵՎ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի և սպեկտրալուսաչափական հավասարակշռության տեղաշարժի մեթոդներով ուսումնասիրվել է վոլֆրամ (VI)-ի փոխազդեցությունը գինեթթվի հետ: Հաստատված է, որ այդ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են 1:1 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^+$) և 1:2 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^0$) մոլային հարաբերությամբ կոմպլեքսներ:

Որոշված են կայունության աստիճանական և ընդհանուր հաստատունները:

T. V. BALAYAN

DETERMINATION OF CONTENTS AND STABILITY
OF TUNGSTEN (VI) TARTARIC COMPLEXES

Summary

The interaction of tungsten (VI) with tartaric acid is studied by methods of ion exchange and spectral photometry. It is established that at the indicated interaction the complexes with *M* ratio 1:1 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^+$) and 1:2 ($[\text{WO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^0$) appears. Stepwise and general stability constants for the complexes are defined.