

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ЦИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА (VI)

В. М. ТАРАЯН, З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1970

Методами спектрофотометрии и ионообменной хроматографии исследован состав лимоннокислого комплексного аниона молибдена (VI) (при кислотности pH 2,1—2,3). Установлено, что мольное отношение цитрат-иона к молибденил-иону равно 1:1.

Методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге подтвержден отрицательный заряд исследуемого комплексного аниона и предложена формула, выражающая его состав — $[\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$.

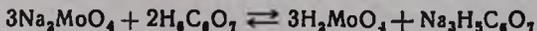
Рис. 3, библ. ссылок 3.

Для вымывания некоторых ионов, поглощенных на колонке с ионообменником, широко применяются растворы различных лигандов, в том числе различные органические кислоты.

С этой целью в практике хроматографического разделения заметное применение нашли винная, щавелевая и лимонная кислоты, образующие с различными катионами главным образом анионные комплексы различной устойчивости.

О способности ионов молибдена (VI) образовывать комплексные соединения с лимонной кислотой и особенно о составе образующегося комплексного соединения имеются отдельные литературные данные. Так, спектрофотометрическим методом при длине волны 350 мμ и суммарной концентрации компонентов 0,05 M найдено отношение молибденил-иона к цитрат-иону, равное 7:3 [1].

Согласно данным другого автора [2], измерение оптической плотности в системе: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_5\text{C}_6\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (в интервале длин волн 245—340 мμ) показало, что реакция молибдата натрия с лимонной кислотой может быть отнесена к реакциям нейтрализации, а не комплексообразования. Иначе говоря, имеет место реакция обмена с образованнем гидрозоля молибденовой кислоты:



Комплексообразование молибдена (VI) с лимонной кислотой было исследовано и методом экстракции. Авторами было показано, что состав комплексов при различных pH и в интервале концентрации 0,01 до 0,1 моль/л соответствует отношению компонентов, равному 1:1 [3].

Исследование состава цитратного комплекса молибдена (VI) проведено спектрофотометрическим методом. Для большей надежности параллельно с последним был применен и ионообменно-хроматографический метод.

Экспериментальная часть

Раствор молибдата аммония готовили растворением перекристаллизованной соли в соответствующем объеме дистиллированной воды. Концентрацию запасных 10^{-3} М растворов молибдата аммония, устанавливали титриметрически. Поскольку полимерные формы образуются при концентрации многовалентных элементов выше $10^{-5} - 10^{-4}$ г-ат/л, в дальнейшем при спектрофотометрических исследованиях эти растворы, добавочно разбавлялись.

Раствор лимонной кислоты готовили эквимольным раствором молибдата.

Во избежание наложения кислотно-основного равновесия, концентрацию водородных ионов испытуемых растворов доводили раствором разбавленной соляной кислоты до рН 2,1—2,3.

Все измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия молибдата аммония с лимонной кислотой в водном растворе. Для определения мольного отношения молибденил-иона к цитрат-иону были использованы два различных спектрофотометрических метода: метод мольных отношений и логарифмический метод Бента и Френча. Возможность применения этих методов к исследуемой системе молибденил-ион-цитрат была подтверждена снятием спектров поглощения в ультрафиолетовой области спектра, в интервале длин волн 220—305 нм (рис. 1).

Из приведенных на рисунке 1 данных следует, что раствор лимонной кислоты, в отличие от раствора, содержащего $Mo(VI)$ не проявляет светопоглощения в указанной области спектра (рис. 1, кр. 1 и 2). Спектр поглощения эквимольной смеси растворов молибдена (VI) и лимонной кислоты, т. е. раствор образующегося комплексного соединения (рис. 1, кр. 3) обладает заметно меньшим, по сравнению с раствором молибдата, светопоглощением и тем самым указывает на отклонение от аддитивности. На этом основании к исследуемой системе был применен метод мольных отношений (рис. 2). Перегиб на соответствующих кривых с достаточной четкостью отмечается при отношении компонентов 1:1. Результаты, полученные по методу Бента и Френча, представлены на рисунке 3.

На основе данных, полученных двумя различными спектрофотометрическими методами, можно принять, что молибденил- и цитрат-ионы входят в комплекс в соотношении 1:1.

Исследование взаимодействия молибдата аммония с лимонной кислотой ионообменно-хроматографическим методом. Состав и величину заряда комплексного иона, образующегося в солянокислых растворах, определяли динамическим методом, путем изучения полной обменной емкости (ПОЕ) анионита АВ-17 по исследуемому иону в присутствии лиганда и стандартному иону с известной величиной заряда (в качестве такового был использован хлор-ион). Для этого через колонку размера-

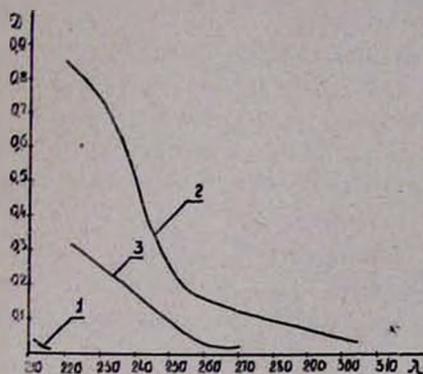


Рис. 1. Спектры поглощения лимонной кислоты (1), молибдена (2) и эквимолярной смеси растворов молибдена(VI) и лимонной кислоты: $[Mo(VI)] = [лимон. к-та] = 10^{-4}$ М (3). Общая молярная концентрация комплекса 10^{-4} М.

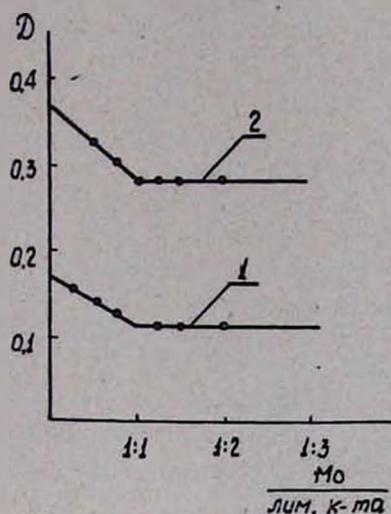


Рис. 2. Определение состава цитратного комплекса молибдена методом молярных отношений. $[Mo(VI)] = [лимонная кислота]$; 1 — $1,2 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $2,4 \cdot 10^{-5}$ М.

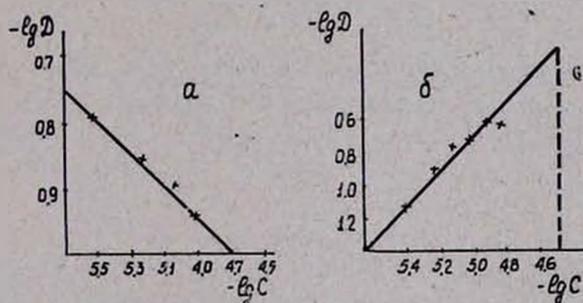


Рис. 3. Определение состава цитратного комплекса молибдена логарифмическим методом Бенга и Френча. а — система молибден — лимонная кислота, $[Mo(VI)] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М; б — система лимонная кислота — молибден $[лимон. к-та] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

ми $0,5 \times 10$ см, содержащую 1 г анионита АВ-17 в цитратной форме* пропускали 0,1 н соляную кислоту до прекращения поглощения Cl^- . При этом было найдено, что ПОЕ по Cl^- равна 2,95 мг-экв/г. Затем через такую же колонку пропускали лимоннокислый раствор молибдена с рН 2,1 до прекращения поглощения молибдена анионитом; ПОЕ по комплексному аниону молибдена оказалась равной 2,91 мг-экв/г. Вели-

* Для перевода смолы в цитратную форму ее промывали 0,1 М раствором лимонной кислоты до отрицательной реакции на хлор-ионы.

чина заряда комплексного иона молибдена определялась отношением

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{Mo}}} = \frac{2,95}{2,91} = 1,01.$$

Одновременно полученные результаты указывают и на мольное отношение молибденил-иона к цитрат-иону.

Таким образом, результаты исследования состава цитратного комплекса молибдена (VI) в растворах с рН 2,1—2,3, проведенного как спектрофотометрическим, так и ионообменно-хроматографическим методом, однозначны. Далее методом миграции при электрофорезе на бумаге был доказан отрицательный заряд исследуемого комплексного иона.

На основании изложенного состав молибден-цитратного комплексного иона можно выразить формулой $[\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$, что хорошо согласуется с результатами Пятницкого и Кравцовой, полученными методом экстракции [3].

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ(VI) ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ, Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո թ ո լ մ

Սպեկտրաֆոտոմետրիայի և իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակներով ուսումնասիրվել է մոլիբդենի (VI) կիտրոնաթթվային կոմպլեքսային անիոնի բաղադրությունը (рН=2,1—2,3 թթվության պայմաններում):

Հաստատվել է, որ ցիտրատ իոնի մոլային հարաբերությունը մոլիբդենիլ իոնին հավասար է 1:1:

Թղթի վրա իոնների էլեկտրաֆորեզային տեղաշարժի եղանակով հաստատվել է ուսումնասիրվող կոմպլեքսային անիոնի բացասական լիցքը և առաջարկվել է նրա բաղադրությունն արտահայտող ֆորմուլա՝ $[\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Chalmers, A. Sinclair, J. Inorg., Nucl. Chem., 29, 2065 (1967).
2. Г. С. Савченко, Химия редких элементов, Изд. АН СССР, Москва, 1955, вып. 2, стр. 68.
3. И. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 231 (1968).