

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА (VI)

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

Ереванский государственный университет

Поступило 23 VII 1970

Методами спектрофотометрии и ионообменной хроматографии исследованы составы щавелевокислого и виннокислого комплексных анионов молибдена (VI) (при кислотности $\text{pH}=2,1$). Установлено, что молярное отношение молибден-иона к оксалат-иону равно 1:2, а к тартрат-иону 1:1. Методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге подтвержден отрицательный заряд исследуемых комплексных анионов и предложены формулы, выражающие их состав: для щавелевокислого — $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, а виннокислого — $[\text{MoO}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$.

Рис. 4, библиографические ссылки 16.

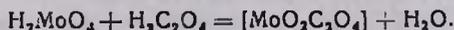
Для вымывания некоторых ионов, поглощенных на колонке с ионообменником, широко применяются растворы различных лигандов.

В практике хроматографического разделения широкое применение нашли щавелевая и винная кислоты, образующие с различными катионами, главным образом, анионные комплексы различного состава и устойчивости.

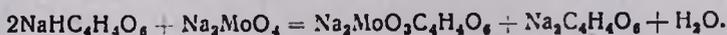
О способности ионов молибдена (VI) образовывать комплексные соединения с щавелевой и винной кислотами, особенно о составе образующихся комплексных соединений, имеются следующие литературные данные.

Спектрофотометрическим методом при длине волны 350 мкм и суммарной концентрации компонентов 0,05 М найдено отношение молибден-иона к оксалат- и тартрат-ионам, равное 7:6 и 2:1, соответственно [1]. Чакрян и Вардапетян [2], исследовав тем же методом щавелевокислый комплекс молибдена (V), пришли к заключению, что в растворе образуется комплексный анион состава $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$. Методами кондуктометрического [3, 4, 5] и потенциометрического титрования [4] изучено комплексообразование в системах: $\text{Na}_2\text{MoO}_4-x-\text{H}_2\text{O}$ (где $x=\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и $\text{H}_2\text{MoO}_4-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Щавелевокислому комплексному иону молибдена (VI) авторы приписывают состав $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [3] и $[\text{MoO}_2\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ [4, 5]. Кинетические исследования [6] показали, что H_2MoO_4 реагирует со щавелевой кислотой по уравнению



Аналогично для тартратного комплекса молибдена (VI) спектрофотометрическим методом был определен его состав [7] с отношением MoO_3 : тартр.=1:1. Ричардсон [8] кондуктометрическим методом установил, что молибденовая кислота с винной образует бесцветный комплекс с отношением компонентов 1:2. На основании поляриметрического исследования взаимодействия кислого виннокислого натрия или калия с растворами Na_2MoO_4 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [9, 10] реакция комплексообразования представлена следующим уравнением:



Поляриметрические исследования растворов комплексов описаны также в ряде других работ [11—14]. Согласно [11], винная кислота взаимодействует с молибденовой в отношении 2:1. В работе [12] установлено существование в растворах комплексов с молибденими отношениями компонентов: $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 : 2\text{MoO}_3$ и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 : 3\text{MoO}_3$, а Бриттон и Джаксон [13] пришли к выводу, что в растворах образуется комплекс с молибденим отношением молибдена(VI) к тартрату 1:1, для которого принимается формула: $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Бейли и Броу [14] поляриметрическим и кондуктометрическим методом потенциометрического pH титрования, а также препаративным путем и посредством измерения ИК спектров изучали комплексообразование молибдат-ионов с винной кислотой и нашли, что соотношение молибдата к тартрату равно 1:1.

Методом экстракции исследовано [15] комплексообразование молибдена (VI) с винной кислотой. Найденное отношение компонентов 1:1.

Савченко [16] считает, что при взаимодействии Na_2MoO_4 с щавелевой и винной кислотами имеет место не комплексообразование, а реакция обмена.

Из приведенных литературных данных видно, что вопрос о составе щавелевокислого и виннокислого комплексов молибдена (VI) нельзя считать окончательно решенным.

Большое разнообразие в полученных данных объясняется, по-видимому, различием в условиях процесса комплексообразования. Поскольку щавелевая и винная кислоты—двухосновные, очевидно, что кислотность исследуемых растворов сильно влияет на состав образующихся комплексов молибдена (VI).

Нижеописанное исследование составов оксалатного и тартратного комплексов молибдена (VI) проведено спектрофотометрическим методом. Для большей надежности параллельно с последним был применен и ионообменно-хроматографический метод, а заряд образующихся комплексных ионов установлен методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге. Во избежание наложения кислотно-основного равновесия, концентрацию водородных ионов испытуемых растворов поддерживали постоянной.

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 элементов выше 10^{-5} — 10^{-4} г-ат/л, в дальнейшем при спектрофотометрических исследованиях эти растворы добавочно разбавляли.

Растворы щавелевой и винной кислот готовили эквимольными раствором молибдата. Концентрацию водородных ионов исследуемых растворов доводили раствором соляной кислоты до pH 2,1.

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

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия молибденил-иона с щавелевой и винной кислотами в водном растворе. Для определения мольного отношения молибденил-иона к оксалат- и тартрат-ионам были использованы два различных спектрофотометрических метода: мольных отношений и логарифмический Бента и Френча. Возможность применения этих методов к исследуемым системам: молибденил-ион—оксалат, молибденил-ион—тартрат, была подтверждена снятием спектров поглощения в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 220—305 нм (рис. 1).

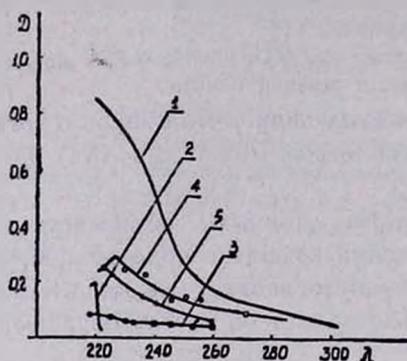


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: 1 — 10^{-4} М раствора молибдена (VI); 2 — 10^{-4} М раствора щавелевой кислоты; 3 — 10^{-4} М раствора винной кислоты; 4 — эквимольной смеси растворов молибдена (VI) и щавелевой кислоты; 5 — эквимольной смеси растворов молибдена (VI) и винной кислоты.

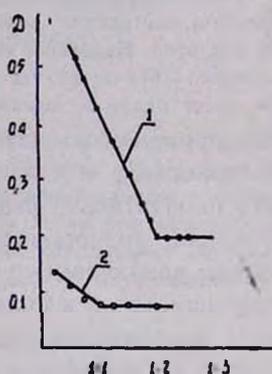


Рис. 2. Определение состава оксалатного и тартратного комплексов молибдена (VI) методом мольных отношений: 1 — система молибден (VI) — щавелевая кислота, $[\text{Mo(VI)}] = [\text{щавел. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — система молибден (VI) — винная кислота, $[\text{Mo(VI)}] = [\text{винная кислота}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

Из приведенных на рисунке 1 данных следует, что растворы щавелевой и винной кислот, в отличие от раствора, содержащего Mo (VI), почти не проявляют светопоглощения в указанной области спектра (рис. 1, кр. 1 и кр. 2,3). Эквимольные смеси растворов молибдена (VI) со щавелевой или винной кислотами, т. е. растворы образующихся комплексных соединений (рис. 1, кр. 4 и 5), обладают заметно меньшим по сравнению с раствором молибдена (VI) светопоглощением и тем самым указывают на отклонение от аддитивности. На этом основании к исследуемым системам был применен метод мольных отношений (рис. 2, кр. 1 и 2).

Перегиб кривой для системы молибденил-ион—щавелевая кислота с достаточной четкостью отмечается при отношении компонентов 1:2, а для системы молибденил-ион—винная кислота при отношении 1:1.

Результаты, полученные методом Бента и Френча, представлены на рисунках 3 и 4.

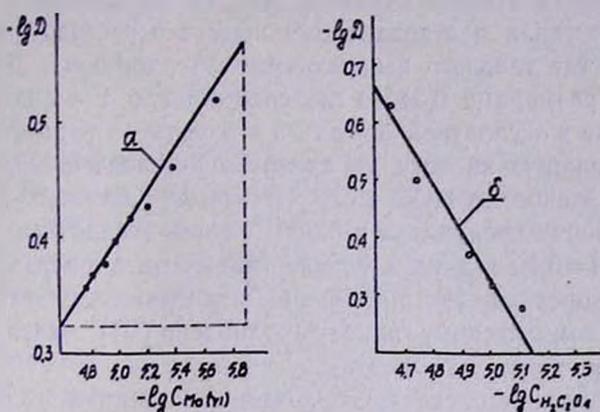


Рис. 3. Определение состава щавелевокислого комплекса молибдена логарифмическим методом Бента и Френча: а — система щавелевая кислота—молибден(VI) [щавелевая кислота] = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М; б — система молибден—щавелевая кислота [Mo(VI) = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

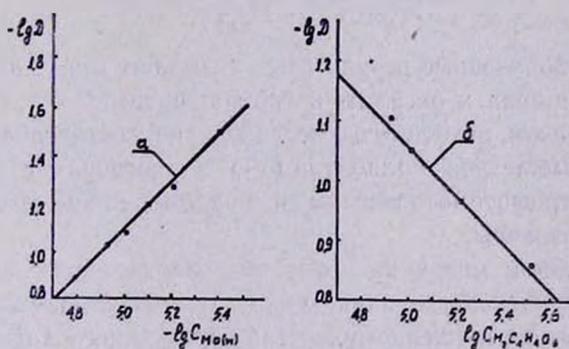


Рис. 4. Определение состава тартратного комплекса молибдена логарифмическим методом Бента и Френча: а — система винная кислота—молибден(VI), [винная кислота] = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М; б — система молибден(VI)—винная кислота, [Mo(VI) = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

На основании данных, полученных двумя различными спектрофотометрическими методами, можно принять, что при избранной кислотности (рН 2,1) молибденил- и оксалат-ионы взаимодействуют друг с другом при отношении 1,2, а молибденил- и тартрат-ионы—1:1.

Исследование взаимодействия молибденил-иона с щавелевой и винной кислотами ионообменно-хроматографическим методом. Составы и величины зарядов комплексных ионов, образующихся 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, размерами $0,5 \times 10$ см, содержащую 1 г анионита АВ-17, в одном случае в оксалатной форме*, а в другом—в тартратной, 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 в одном случае оксалатный раствор молибдена с $\text{pH}=2,1$, в другом случае—тартратный раствор молибдена с $\text{pH}=2,1$, до прекращения поглощения молибдена анионитом. ПОЕ по оксалатному комплексному аниону молибдена (VI) оказалось равной 1,4, а по тартратному—2,93 мг-экв/г.

Величина заряда оксалатного комплексного иона молибдена (VI) определялась по отношению:

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{Mo}}} = \frac{2,93}{1,4} = 2,1,$$

а тартратного —

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{Mo}}} = \frac{2,95}{2,93} = 1,007.$$

Одновременно полученные результаты указывают и на молярное отношение молибден-иона к оксалат- и тартрат-ионам.

Таким образом, результаты исследования составов оксалатного и тартратного комплексов молибдена (VI) в растворах с $\text{pH}=2,1$, проведенные спектрофотометрическим и ионообменно-хроматографическим методами, однозначны.

Далее, методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге были доказаны отрицательные заряды исследуемых комплексных ионов.

Согласно вышеизложенному, состав образующегося при $\text{pH}=2,1$ молибден-оксалатного комплексного иона можно выразить формулой $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, а тартратного комплексного иона молибдена — $[\text{MoO}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$.

* Для приведения смолы в оксалатную и тартратную формы ее промывали 0,1М растворами винной и щавелевой кислот до отрицательной реакции на хлор-ион.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ(VI) ԹՐԹՆՋԿԱԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆԵԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆՋՅԱՆ և Դ. Ս. ԴԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ոլեկտրաֆոտոմետրիկ և իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի ևղանակով ուսումնասիրված է մոլիբդենի (VI) թրթնջկաթթվային և գինեթթվային կոմպլեքսային անիոնների բաղադրությունը (рН 2,1 թթվունթյան սլայմաններում): Հաստատված է, որ մոլիբդենիլ- և օքսալատ-իոնների մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:2, իսկ մոլիբդենիլ- և տարտրատ-իոնների հարաբերությունը 1:1:

Խղթի էլեկտրաֆորեզի ժամանակ իոնների տեղաշարժի ևղանակով հաստատված է հետադրովուղ կոմպլեքսային անիոնների բացասական լիցքը և առաջարկված են նրանց բաղադրությունն արտահայտող բանաձևեր $[MoO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ և $[MoO_2C_4H_3O_6]^-$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Chalmers, A. G. Sinclair, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2065 (1967).
2. A. Tchakirian, O. Vartapetian, C. r., 234, 213 (1952).
3. D. V. Ramana Rao, S. Panl, J. Sci. Ind. Res., B 13 (2), 94 (1954).
4. U. V. Seshayya, G. S. Rao, S. N. Banerjee, J. Sci. Ind. Res., BC 18 (10), B 437—B 438 (1959).
5. И. В. Таманев, А. А. Воронцова, ЖНХ, 4, (2), 445 (1959).
6. К. Б. Яцимирский, И. И. Алексеева, ЖНХ, 1, (5), 952 (1956).
7. З. П. Шахова, Ку Тхань Лонг, Ф. Г. Судаков, Вест. МГУ, Химия, 2, 68 (1966).
8. E. Richardson, J. Inorg. Nucl. Chem., 13 (1—2), 84 (1960).
9. H. Itzig, Ber., 34, 2, 1372 (1901).
10. P. Klasson, J. Kohler, Ber., 34, 3, 3916 (1901).
11. Vec-Kl-Peng, J. Phys. Chem., 33, 356 (1936).
12. A. Mazzuchelli, C. Ramici, A. Sabatini, Gazz. chim. Ital., 43, 1126 (1912).
13. H. Britton, P. Jackson, J. Chem. Soc., 1934, 1055.
14. M. J. Baillie, D. H. Brown, J. Chem. Soc., 1961, 3619.
15. М. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, (3), 231 (1968).
16. Г. С. Савченко, Химия редких элементов, № 2, 68 (1955).