



Изложенные выше работы по исследованию оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI) проведены различными методами в разных условиях и поэтому иногда полученные результаты противоречивы.

В настоящей работе описываются результаты исследования состава указанных комплексов вольфрама(VI) при определенной кислотности растворов, а именно, при  $\text{pH}=2,1$ , при которой катионит КУ-2 количественно поглощает вольфрам(VI) (вольфрамил-ион  $\text{WO}_2^{2+}$ ).

### Экспериментальная часть

Раствор вольфрамата натрия готовили растворением перекристаллизованной соли в соответствующем объеме дистиллированной воды. 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, лимонной и винной кислот готовили эквимольными растворами вольфрамата. Во избежание наложения кислотно-основного равновесия, концентрацию водородных ионов испытуемых растворов доводили разбавленной соляной кислотой до  $\text{pH}=2,1$ .

Описанное ниже исследование составов оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI) проведено спектрофотометрическим методом. Для большей надежности был применен и ионообменно-хроматографический метод. Заряд образующихся комплексных ионов был установлен методами миграции ионов при ионофорезе на бумаге и ионообменно-хроматографическим.

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

*Спектрофотометрическое исследование взаимодействия вольфрамил-иона с щавелевой, лимонной и винной кислотами в водном растворе.* Для определения мольного отношения вольфрамил-иона к оксала-, цитрат- и тартрат-ионам были использованы методы мольных отношений и логарифмический Бента и Френча.

Возможность применения этих методов к исследуемым системам: вольфрамил-ион—щавелевая кислота, вольфрамил-ион—лимонная кислота и вольфрамил-ион—винная кислота, была подтверждена снятием спектров поглощения в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 218—232 нм (рис. 1).

Из приведенных на рисунке данных следует, что растворы щавелевой, лимонной и винной кислот (рис. 1, кр. 1, 2, 3), в отличие от раствора, содержащего вольфрам(VI) (рис. 1, кр. 4), почти не проявляют способности светопоглощения в указанной области спектра.

Спектры поглощения эквимольных смесей растворов вольфрама(VI) со щавелевой, лимонной и винной кислотами, т. е. растворов образующихся комплексных соединений (рис. 2, кр. 1, 2, 3), обладают меньшим.

по сравнению с раствором вольфрама (VI), оветопоглощением и тем самым указывают на отклонение от аддитивности. На этом основании к исследуемым системам был применен метод мольных отношений (рис. 3, кр. 1, 2, 3).

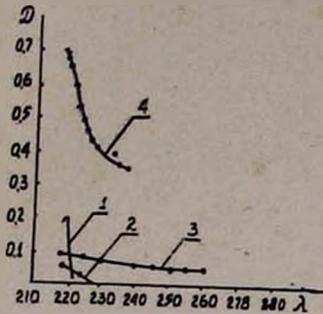


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот; 4 — вольфрама(VI).

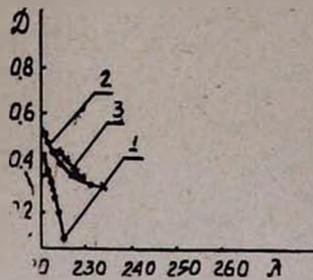


Рис. 2. Спектры поглощения эквимольных смесей растворов вольфрама(VI) с кислотами: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной.

Перегиб на кривых светопоглощения для трех систем: вольфрамил-ион—щавелевая кислота, вольфрамил-ион—лимонная кислота и вольфрамил-ион—винная кислота с достаточной четкостью отмечается при отношении компонентов 1:1.

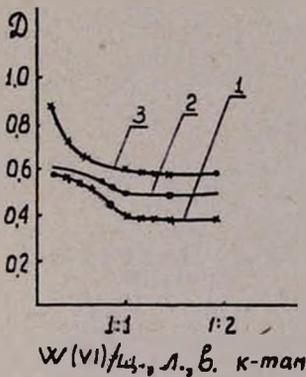


Рис. 3. Определение состава оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI) методом мольных отношений,  $\lambda = 218$  нм. 1 — система вольфрам(VI)—щавелевая кислота,  $[W(VI)] = [\text{щавел. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М; 2 — система вольфрам(VI)—лимонная кислота,  $[W(VI)] = [\text{лимон. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М; 3 — система вольфрам(VI)—винная кислота,  $[W(VI)] = [\text{вин. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М.

Результаты, полученные логарифмическим методом Бента и Френча, представлены на рисунках 4, 5 и 6.

На основании данных, полученных двумя различными спектрофотометрическими методами, можно принять, что при избранной кислотности ( $\text{pH} = 2,1$ ) вольфрамил-ион взаимодействует с оксалат-, цитрат- и тартрат-ионами в отношении 1:1.

Исследование взаимодействия вольфрамат-иона с щавелевой, лимонной и винной кислотами ионообменно-хроматографическим методом. Методом миграции ионов при ионофорезе на бумаге были доказаны отрицательные заряды исследуемых комплексных ионов. Величины зарядов

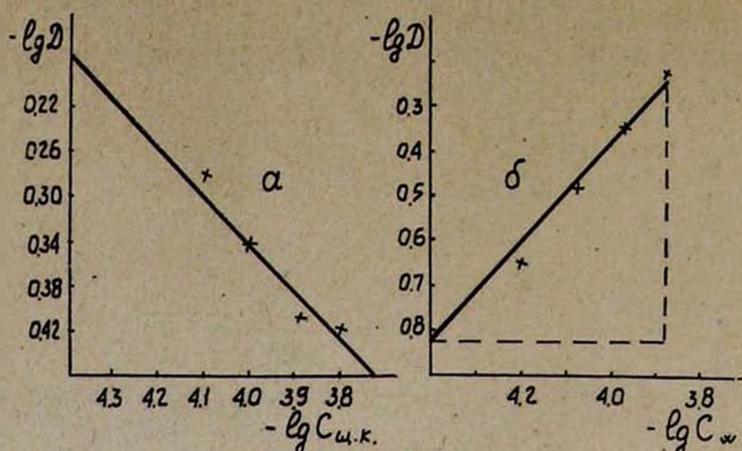


Рис. 4. Определение состава оксалатного комплекса вольфрама логарифмическим методом Бента и Френча. а — система вольфрам(VI)—щавелевая кислота, [щавел. к-та] =  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М; б — система щавелевая кислота—вольфрам(VI), [W(VI)] =  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М.

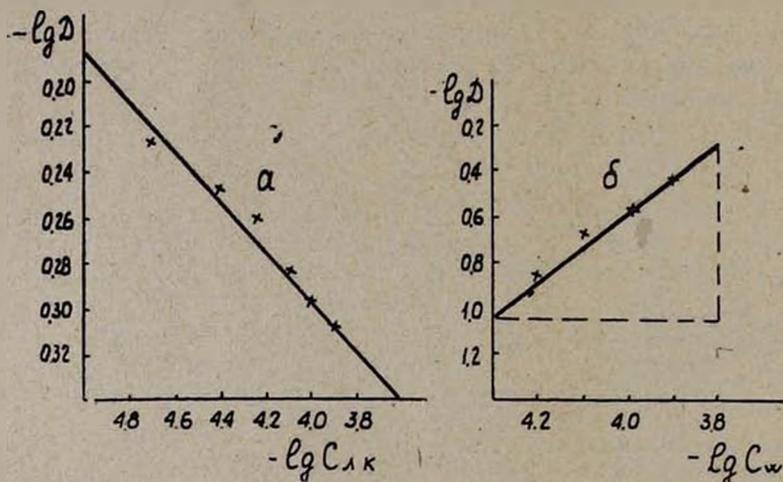


Рис. 5. Определение состава цитратного комплекса вольфрама логарифмическим методом Бента и Френча. а — система вольфрам(VI)—лимонная кислота, [W(VI)] =  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М; б — система лимонная кислота—вольфрам(VI), [лимон. к-та] =  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М.

этих ионов определяли динамическим методом, путем изучения полной обменной емкости (ПЮЕ) 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, а в других цитратной и тартратной формах, пропускали 0,1 н соляную кислоту до прекращения поглощения  $\text{Cl}^-$ . При этом

было найдено, что ПОЕ по  $\text{Cl}^-$  равна в среднем 2,95 мг-экв/г. Затем через такую же колонку пропускали в одном случае оксалатный, в следующих цитратный и тартратный растворы вольфрама (VI) с  $\text{pH}=2,1$  до прекращения поглощения вольфрама (VI) анионитом. ПОЕ по оксалатному комплексному аниону вольфрама оказалась равной 2,90, по цитратному 2,86, по тартратному—3,02 мг-экв/г.

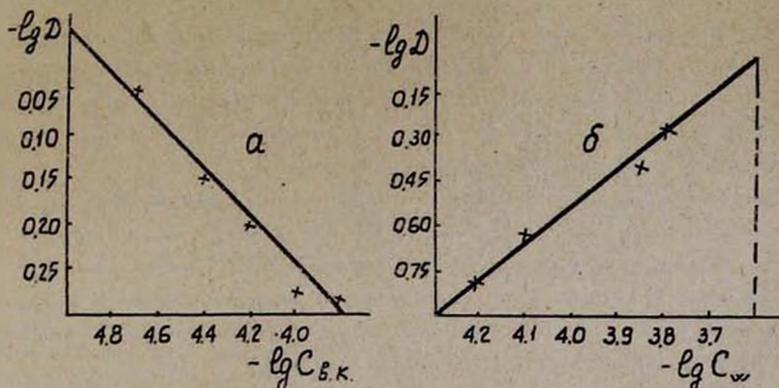


Рис. 6. Определение состава тартратного комплекса вольфрама логарифмическим методом Бента и Френча. а — система вольфрам(VI)—винная кислота,  $[\text{W(VI)}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М; б — система винная кислота—вольфрам(VI),  $[\text{вин. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М.

Величины зарядов оксалатного, цитратного и тартратного комплексных ионов вольфрама определялись по отношениям:

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{W}_{\text{о. комп.}}}} = \frac{2,95}{2,90} = 1,01,$$

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{W}_{\text{ц. комп.}}}} = \frac{2,95}{2,86} = 1,03,$$

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{W}_{\text{т. комп.}}}} = \frac{2,95}{3,02} = 0,97.$$

Одновременно полученные результаты указывают и на молярное отношение вольфрама к оксалат-, цитрат- и тартрат-ионам.

Таким образом, результаты исследования составов оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама (VI) в растворах с  $\text{pH}=2,1$ , проведенного спектрофотометрически и ионообменно-хроматографическим методом, однозначны.

На основании всего изложенного состав образующегося при  $\text{pH}=2,1$  вольфрам-оксалатного комплексного иона можно выразить формулой  $[\text{WO}_2(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4]^-$ , цитратного —  $[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$ , тартратного —  $[\text{WO}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$ .

ՎՈԼՖՐԱՄԻ(VI) ԹՐԹՆԶԿԱԹԹՎԱՑԻՆ, ԿԻՏՐՈՆԱԹԹՎԱՑԻՆ ԵՎ ԳԻՆՆԹԹՎԱՑԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱԲՑԻ ՄԱՍԻՆ

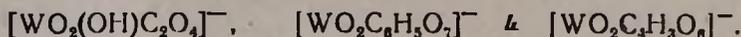
Ձ. Ձ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ և իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակներով ուսումնասիրված է վոլֆրամի(VI) թրթնչկաթթվային, կիտրոնաթրթվային և գինեթթվային կոմպլեքսների բաղադրությունը: Հաստատված է, որ  $pH=2,1$ -ի դեպքում վոլֆրամիլ-իոնի և օքսալատ-, ցիտրատ- և տարտրատ-իոնների մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:1:

Թղթի իոնաֆորեզի ժամանակ իոնների տեղաշարժի եղանակով հաստատված է հետազոտվող կոմպլեքսային անիոնների բացասական լիցքը:

Ուսումնասիրելով լիզանդի ներկայությունը АВ-17 անիոնիտի լրիվ փոխանակային տարողությունը ըստ հետազոտվող իոնի, որոշված է վոլֆրամի(VI) առաջացրած կոմպլեքսային իոնների լիցքի մեծությունը: Առաջարկված են նրանց բաղադրությունը արտահայտող բանաձևեր՝



#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. В. Улько*, Вісник Київск. ун-ту, Сер. Фіз.-на хім., № 6, 106 (1966).
2. *R. Ripan, A. Duca, J. Ceteanu*, Studii si cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 10, № 1, 31 (1959); РЖХ, 14, 56489 (1960).
3. *Х. Р. Рахимов, А. Бердихаликов*, Научн. тр. Ташкентского ун-та, 264, 142 (1964).
4. *О. Vartapetian, P. Sakellaridis*, С. г., 234, 1621 (1952).
5. *Г. С. Савченко*, Химия редких элементов, вып. 2, 68 (1955).
6. *И. В. Пятницкий, Л. Ф. Крацова* Укр. хим. ж., 34, 760 (1968).
7. *К. Б. Яцимирский, К. Е. Пржж*, ЖХХ, 7, 1589 (1962).
8. *М. Theodoresko*, С. г., 203, 668 (1936); [С. 1937., 11, 4197].
9. *S. Prasad, K. S. R. Krishnatah*, J. Proc. Inst. Chemists (India), 33, 5, 239 (1961), РЖХ, '19В, 39 (1962).
10. *М. J. Baillie, D. K. Brown*, J. Chem. Soc., 1961, 3691.