

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ (V)
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д. С. ГАЙБАКЯН, К. М. МУБАЯДЖЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1993

Ванадий довольно широко распространен в природе, хотя и относится к числу редких элементов, и его потребителями являются различные ведущие отрасли народного хозяйства. В связи с этим возникает потребность в изучении свойств данного элемента и его соединений, состояния его ионов в растворах для разработки новых эффективных методов его определения и усовершенствования уже существующих методов анализа ванадия.

Ванадий образует множество ионных форм в зависимости от условий его существования в водных растворах, из которых наиболее устойчивы соединения ванадия (V) [1]. Известны роданидные комплексы ванадия (III) и ванадия (IV), и по аналогии с молибденом (VI) и вольфрамом (VI) естественно предположить, что и ванадий (V) также может образовывать роданидные комплексы, несмотря на то, что таковые в литературе не описаны.

Экспериментальная часть

Использовали растворы метаванадата аммония с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и растворы роданида натрия с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$; 1,0 и 5,0 моль/л. Для создания необходимой кислотности

использовали растворы соляной кислоты с концентрацией 10,0 моль/л.

О существовании катиона V^{5+} в водных растворах говорить, по-видимому, не следует. Большинство исследователей, обсуждая гидролиз катионных форм ванадия (V), рассматривает в качестве исходной частицы катион ванадила VO_2^+ . Однако в работе [2] рассмотрены равновесия с участием катиона VO^{3+} и определены константы его гидролиза, с помощью которых рассчитано распределение всех ионных форм ванадия (V) в разбавленных растворах в зависимости от кислотности [3]. В последней работе убедительно показано, что в растворах соляной кислоты с концентрацией 2,0 моль/л обеспечивается практически полный переход ванадия (V) в форму VO^{3+} . Вместе с тем такая кислотность гарантирует продолжительную устойчивость роданидов в реакционной среде, что необходимо для предотвращения возможности восстановления ванадия (V) продуктами их разложения [4]. При сливании подкисленных растворов метаванадата аммония и роданида натрия происходит изменение окраски из желтой в голубую, что свидетельствует о возможном взаимодействии между ванадием (V) и роданид-ионами. Полное развитие окраски достигается через 1 ч после сливания растворов.

Эксперименты по методу изомолярных серий с целью определения состава роданидного комплекса ванадия (V) не дали определенных результатов. Из этих опытов можно заключить, что образуются соединения с мольным соотношением реагирующих компонентов 4:1 или около того, что крайне маловероятно и труднообъяснимо. По-видимому, наблюдение четкой картины в данном случае осложняется наложением окрасок ванадила VO^{3+} и образующегося комплекса, что вызывает появление зеленого окрашивания, искажающего данные эксперимента.

Для определения состава образующегося комплекса методом прямой линии Асмуса была приготовлена серия растворов, содержащих по 10,0 мл раствора метаванадата аммония с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и различные объемы раствора роданида натрия в среде соляной кислоты в общем объеме 100,0 мл. Полученные результаты приведены на рис.1, из которого видно, что зависимость прямолинейна только при $n=1$, что указывает на мольное соотношение 1:1.

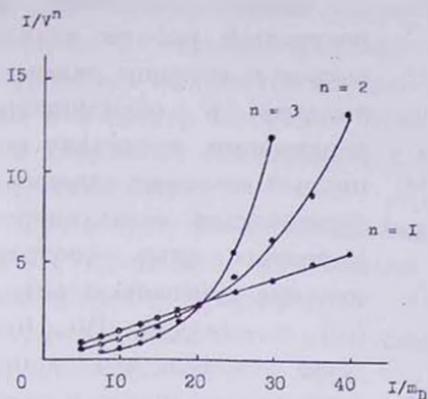


Рис.1. Определение состава комплекса, образующегося в системе ванадий (V) — роданид по методу Асмуса.

и непрерывно возрастающие количества роданида натрия до 500-кратного избытка в среде соляной кислоты с концентрацией 2,0 моль/л. Полученные результаты приведены на рис.2,3.

Обработка экспериментальных данных по известному методу [5] показывает, что значения константы нестойкости сходятся лишь при $n=1$, что подтверждает полученное ранее методом Асмуса молярное соотношение 1:1.

Заряд комплекса был подтвержден методом электрохроматографии на бумаге. Окрашенное пятно комплексного соединения перемещалось в сторону катода, а из величины пути, пройденного пятном, было определено, что заряд комплексного иона равен +2.

Среднее значение молярного коэффициента светопоглощения составляет $\tilde{\epsilon} = 28,0 \pm 1,2$. Прямолинейная зависимость между значениями оптической плотности и концентрацией комплекса наблюдается в пределах до $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

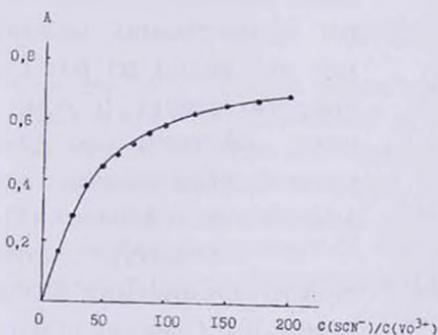


Рис.2. Кривая "насыщения"; $C(VO^{3+})=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

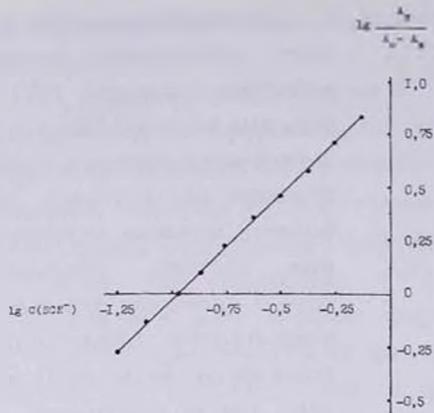


Рис.3. Определение состава комплекса, образующегося в системе ванадий (V) — роданид по методу сдвига равновесия.

ванадия (V) в форму VO^{3+} , одновременно гарантируя продолжительную устойчивость роданид-ионов в реакционной среде. Однако сама по себе устойчивость роданид-ионов не является фактором, безусловно подтверждающим возможность восстановления ими ванадия (V) до более низких степеней окисления. Для того, чтобы выяснить, происходит такое восстановление или нет, были сняты спектры светопоглощения роданидного комплекса ванадия (V), полученного по описанной выше методике, и вана-

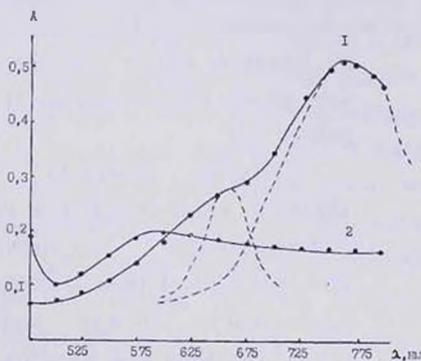


Рис.4. Спектры светопоглощения: 1 — система ванадий (V) — роданид в отсутствие хлорида олова (II); 2 — система ванадий (V) — роданид в присутствии хлорида олова (II), моль/л: $C(\text{VO}^{3+})=2,0 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{SCN})=2,0 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{SnCl}_2)=1,0 \cdot 10^{-1}$.

Крайне важным для настоящей работы является вопрос о степени окисления ванадия в образующемся соединении, поскольку роданидный комплекс ванадия (V) описывается нами впервые. Известны лишь соответствующие комплексы ванадия (III) и ванадия (IV). Выше было указано, что эксперименты проводились в растворах соляной кислоты с концентрацией 2,0 моль/л, что обеспечивает переход

ванадия (IV), полученного предварительным восстановлением хлоридом олова. Спектры существенно различны, как это видно из рис.4, что свидетельствует о том, что нами действительно фиксируется образование комплекса именно ванадия (V).

В литературе описан спектр поглощения ванадил-ионов [6]. Следует признать, что этот спектр достаточно похож на приведенный нами спектр роданидного комплекса. Похож, но не иденти-

чен. При внимательном рассмотрении на спектре комплекса (рис.4, кр.1) отчетливо фиксируется плечо в области 650-660 нм, которого нет на спектре ванадил-иона. Пунктиром на рис.4 показано, что спектр комплекса является суперпозицией по крайней мере двух полос поглощения: с максимумами при 660 и 760 нм, соответственно.

Кроме того, была сделана попытка экстрагирования образующегося комплекса известными в литературе экстрагентами, извлекающими роданидные комплексы ванадия (IV). Для экстракции были взяты хлороформ, смесь (8:3) *n*-бутанола с этилацетатом, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод, бензол, гексан, *n*-амиловый спирт. Ни один из этих экстрагентов не экстрагировал полученный нами комплекс, что является еще одним, правда, косвенным, свидетельством того, что ванадий не находится в степени окисления +4 даже частично.

Полученный роданидный комплекс был исследован также методом ЭПР, причем сигнала ЭПР не наблюдалось, что вполне объяснимо, если ванадий находится в степени окисления +5, то он не обладает неспаренным электроном и не должен давать сигнала ЭПР.

Таким образом, вышеприведенное позволяет нам предполагать, что при взаимодействии ванадия (V) с роданид-ионами в кислых водных растворах образуется роданидный комплекс $[VO(SCN)]^{2+}$ с константой нестойкости $K = 9,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и молярным коэффициентом светопоглощения $\epsilon = 28,0 \pm 1,2$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б.В. — Основы общей химии. М., Химия, 1967, с.479.
2. Морачевский Ю.В., Белова Л.И. — ЖАХ, т.11, №6, с.672.
3. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. — Аналитическая химия ванадия. М., Наука, 1981, с.11.
4. Толмачев В.И., Серпухова Л.И. — ЖФХ, 1956, т.30, №1, с.134.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. — Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1976, с.224.
6. Santoni R. et al. — Anal. Chim. Acta, 1952, v.6, p.368.