

© Федоров А.О.<sup>1</sup>, Борук С.Д.<sup>2</sup>, Буркут В.І.<sup>2</sup>, 2014

<sup>1</sup>Чернівецький філіал київського національного торгово-економічного університету

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Мо(VI) ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ КІНЕТИЧНИМ МЕТОДОМ

*Досліджена зміна каталітичної активності Мо(VI) в реакції окиснення йодиду пероксидом водню методом амперометричної реєстрації. Визначені константи рівноваги реакцій комплексоутворення Мо(VI) з щавлевою, малоною, лимонною, винною кислотами двома методами – фіксованого часу та фіксованої концентрації. Визначені значення констант добре узгоджуються, що свідчить про доцільність їх використання під час проведення кінетичних досліджень.*

**Ключові слова:** комплексні сполуки, комплексоутворення, карбонові кислоти, каталітично активні домішки, молібден (VI), кінетика, каталіз, швидкість реакції, амперометричний метод.

### Вступ

У кінетичних методах аналізу особливо чистих речовин необхідне застосування [1] лігандів для маскування сторонніх каталітично активних домішок. Часто з цією метою використовують карбонові або оксикислоти. Такі органічні ліганди можуть бути також присутніми в досліджуваному розчині як компоненти, що використовуються для підтримки сталої кислотності розчину або сприяють розчиненню наважки зразка. Інформації про стійкість комплексних сполук іонів-каталізаторів з тими або іншими лігандами недостатньо для оцінки їх маскуючої дії. Необхідні також відомості про каталітичну активність комплексів, що утворюються. Для маскування іонів, що заважають, необхідно отримати лише каталітично неактивні комплекси цих іонів. Тому актуальність роботи по визначенню констант рівноваги реакцій комплексоутворення безперечна.

Визначення іонів різних елементів в присутності молібдену(VI) на основі окисно-відновних реакцій за участю гідроген пероксиду являє собою складне завдання, оскільки молібденова кислота є каталізатором цих реакцій, утворюючи проміжні сполуки з гідроген пероксидом. Раніше була показана адитивність каталітичної дії іонів молібдену і вольфраму в реакції окиснення йодиду гідроген пероксидом в кислому середовищі [2].

У дослідженнях Яцимірського із співробітниками [2] вивчено взаємодію молібдену(VI) з низкою органічних лігандів на підставі вимірювання швидкості реакції окиснення йодиду гідроген пероксидом фотометричним методом. На основі цих даних обчислені умовні константи рівноваги

реакцій комплексоутворення (за постійної кислотності розчину) молібденової кислоти з щавлевою, малоною, винною кислотами.

Застосування амперометричного методу реєстрації швидкості реакції разом з іншими методами дозволяє визначати кількісні величини рівноваги комплексоутворення в розчинах.

Дана робота проведена з метою отримання кількісних даних про рівновагу комплексоутворення молібдену(VI) з низкою органічних кислот і натрій фторидом для раціонального вибору маскуючих агентів при визначенні молібдену у присутності інших іонів-каталізаторів. У роботі використаний вдосконалений амперометричний метод реєстрації швидкості реакції окиснення йодиду гідроген пероксидом [1].

### Методика експерименту

Амперометричні вимірювання проводили на вдосконаленій установці з двома індикаторними платиновими електродами.

Використані реактиви та розчини:

0,01 М розчин гідроген пероксиду, х. ч., ТУЕУ 104 - 55, 30 %-ий, пропущений через катіоніт КУ-2 у водневій формі за температури 280 К,

$2,5 \cdot 10^{-3}$  М розчин калій йодиду, х.ч., ГОСТ 4232 - 48, двічі перекристалізований зі спирту,

Кислота сульфатна, х.ч., ГОСТ 4204 - 48, що витримує пробу по Савалю, 2,0 М розчин.

Каталізатор - амоній молібденовокислий, ч. д. а., ГОСТ 3765-53,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М розчин, концентрацію перевіряли за ваговою формою  $MoO_3$  після осадження  $\alpha$ -бензоїноксимом.

Кислота щавлева, ч. д. а., ГОСТ 5873 - 51, двічі перекристалізована, 0,01 М розчин.

Кислота малінова, ч. д. а., РОТУ 606 - 60, перекристалізована, 0,01 М розчин.

Кислота лимонна, ос. ч., А2, ВТУ ГКХ РУ 1976-62, для напівпровідникової техніки, 0,01М розчин. Кислота винна, ч. д. а., ГОСТ 5817 - 55, перекристалізована, 0,01 М розчин.

Кислота янтарна, ч. д. а., ГОСТ 6341 - 52, перекристалізована, 0,5 М розчин.

Кислота малеїнова, ч. д. а., ГОСТ 9803 - 61, перекристалізована, 5,0 М розчин.

Натрій фтористий, ос. ч., А1, Втуз 373-60, 0,01 М розчин.

Вода дистильована, очищена методом пропускання її через іоніти КУ-2 і ЕДЕ-10П.

Концентрація реагуючих речовин розрізняється (табл. 1) залежно від способу вимірювання швидкості реакції.

Таблиця 1  
Концентрація реагуючих речовин в суміші

Реактив	Молярна концентрація при роботі методом:	
	фіксованого часу	фіксованої концентрації
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,1×10 <sup>-2</sup>	3,1×10 <sup>-2</sup>
KJ	2,2×10 <sup>-4</sup>	2,2×10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,2×10 <sup>-4</sup>	8,2×10 <sup>-4</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1,8×10 <sup>-7</sup> ÷ 3,5×10 <sup>-6</sup>	3,8×10 <sup>-5</sup>
NaF	1,0×10 <sup>-3</sup> ÷ 1,0×10 <sup>-4</sup>	2,0×10 <sup>-3</sup>
Органічні ліганди	3,0×10 <sup>-5</sup> ÷ 1,8×10 <sup>-2</sup>	7,5×10 <sup>-4</sup> ÷ 5,0×10 <sup>-3</sup>

Порядок змішування розчинів завжди однаковий. До 1 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> додавали 1 мл KJ, потім 1 – 5 мл розчину ліганду або води, 15 – 20 мл розчину каталізатора, зберігаючи загальний об'єм розчину 25 мл. Занурювали електроди в розчин, включали мішалку і через 5 хв (після встановлення постійної температури) додавали 2 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, одночасно включаючи секундомір.

За методом *фіксованого часу* визначали приріст сили струму  $\Delta i$  протягом п'яти хвилин, починаючи від першої хвилини після додавання пероксиду водню. Для кожної концентрації ліганду проводили три досліди: перший з усіма реактивами, окрім каталізатора та ліганду ( $i_0$ ), з каталізатором ( $i$ ), з каталізатором і лігандом ( $i'$ ). Рівноважну концентрацію каталізатора розраховували за рівнянням:

$$C_k^p = C_k^0 (\Delta i' / \Delta i) \quad (1)$$

де  $C_k^0$  - загальна концентрація каталізатора  $\Delta i = i - i_0$ , а  $\Delta i' = i' - i_0$ .

За методом *фіксованої концентрації* визначали час досягнення максимальної величини сили струму ( $t_{1/2}$ ) для кожної концентрації ліганду. Проводили серію дослідів без ліганду для обчислення параметрів лінійної залежності  $1/t_{1/2}$  від  $C_k$  [2], а потім використовували ці параметри для обчислення  $C_k^p$  за експериментальними значеннями  $t_{1/2}$ . Концентрацію ліганду змінювали від досліду до досліду так, щоб  $t_{1/2}$  не перевищувало 15 хв.

При обчисленні умовних констант рівноваги реакцій комплексоутворення виходили зі встановленої раніше [2] умови, що при значному надвишку ліганду і переважаючі при даній кислотності розчину недисоційовані молекули молібденової кислоти входять в комплекс з лігандом при співвідношенні 1:1. Розрахунок проводили згідно з рівнянням:

$$K_{on} = C_{KA}^p / (C_k^p \times C_{HA}^p) \quad (2)$$

де  $C_{KA}^p = C_k^0 - C_k^p$  рівноважна концентрація комплексу, а  $C_{HA}^p = (C_{HA}^0 - C_{KA}^p) (1 - \alpha)$  рівноважна концентрація ліганду. Частку дисоційованих частинок ліганду ( $\alpha$ ) розраховували за його першою константою дисоціації  $\beta_{HA}$ :

$$\alpha = \beta_{HA} / (\beta_{HA} + C_H), \quad (3)$$

де  $C_H$  - концентрація водневих іонів.

### Результати й обговорення

У табл. 2 подано значення констант рівноваги реакцій комплексоутворення  $K_{on}$  одержані за допомогою двох вищезгаданих методів амперометричного вимірювання, а також відповідні літературні дані при значеннях кислотності, найбільш близьких до досліджуваних. Середні значення констант розраховували з імовірністю 0,90 за результатами п'яти дослідів.

Янтарна і малеїнова кислоти викликають помітне зменшення швидкості каталітичної реакції лише при концентраціях 0,5 і 5,0 М відповідно.

У більшості випадків має місце задовільний збіг значень констант, розрахованих двома методами, при концентраціях каталізатора і ліганду, що сильно розрізняються, підтверджує припущення про склад і каталітичну неактивність комплексів, а також дозволяє зробити висновок, що, не дивлячись на можливу полімеризацію частинок молібденової кислоти, при концентрації  $4 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> у присутності лігандів

Таблиця 2.  
Константи рівноваги реакцій комплексоутворення  
Мо(VI) з лігандами  
Кислотність 0,045 М. Температура 292 ± 0,2 К

Ліганд	Метод	Кон	Літера-тура
Щавлева кислота	$\Delta i$	$(5,7 \pm 1,1) \times 10^3$	[3]
	$t_{1/2}$	$(6,1 \pm 0,5) \times 10^3$	
	$\Delta i$	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^3$	
Малонова кислота	$t_{1/2}$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^3$	[3]
	$\Delta i$	$(2,8 \pm 0,7) \times 10^3$	
	$t_{1/2}$	-	
Лимонна кислота	$\Delta i$	$(3,2 \pm 0,3) \times 10^3$	[3]
	$t_{1/2}$	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^3$	
	$\Delta i$	$(0,4 \pm 0,2) \times 10^3$	
Лимонна кислота	$t_{1/2}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^3$	[3]
	$\Delta i$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^3$	
	$t_{1/2}$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^3$	
Винна кислота	$\Delta i$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^2$	[3]
	$t_{1/2}$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^2$	
	$\Delta i$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^2$	
Фтористо-воднева кислота	$t_{1/2}$	$(3,1 \pm 0,3) \times 10^2$	[3]
	$\Delta i$	-	
	$t_{1/2}$	$(0,92 \pm 0,1) \times 10^2$	
Фтористо-воднева кислота	$\Delta i$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^2$	[3]
	$t_{1/2}$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^2$	
	$\Delta i$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^2$	

рівновага зсувається у бік утворення мономерів. Зміни у величинах констант, пов'язані з природою ліганда, мають один і той же характер. Для органічних кислот їх зв'язуюча здатність зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга. Майже повністю відсутня у янтарної і малеїнової кислот, але характерна для винної кислоти завдяки оксигрупам. Молекула лимонної кислоти зв'язує Мо(VI) сильніше, ніж винна за рахунок додаткової карбоксильної групи.

У табл. 3 наведені константи рівноваги реакцій комплексоутворення молібдену з щавлевою, лимонною і винною кислотами, одержані методом фіксованої концентрації, для розчинів з різною кислотністю.

Установлено, що константи рівноваги реакцій комплексоутворення молібдену з щавлевою кислотою зменшуються при збільшенні кислотності розчину, тоді як з лимонною і винною майже не змінюються.

### Висновки

Амперометричним методом з використанням двох варіантів вимірювання швидкості каталітичної реакції одержані умовні константи рівноваги реакцій комплексоутворення молібденової кислоти з щавлевою, малоною, янтарною, малеїновою, винною, лимонною кислотами і натрій фторидом.

### Список літератури

1. Федоров А.А. Кулонометрическое определение мышьяка. /А.А. Федоров // Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение. – Тезисы докладов XII конференции. Нижний Новгород, 2004. – С.209–210.
2. Яцимирський К.Б. Кинетические методы анализа. – М., Химия. – 1967. – 199 с.
3. Булгакова А.М. Оценка маскирующего действия комплексообразователей при определении молибдена в присутствии вольфрама кинетическим методом. / А. М. Булгакова, А.П. Мирна // Сборник «Методы анализа химических реактивов и препаратов», № 13М. – 1966. – С. 151 – 159.

Таблиця 3

Константи рівноваги реакцій комплексоутворення при різній кислотності розчину

Каталізатор	Ліганд	Кислотність		
		0,050	0,105	0,210
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Щавлева	$(7,2 \pm 0,4) \times 10^3$	$(6,0 \pm 0,4) \times 10^3$	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^3$
	Лимонна	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^3$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$
	Винна	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^2$	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^2$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^2$

### Summary

**Fedorov A.O.<sup>1</sup>, Boruk S. D.<sup>2</sup>, Burkut V.I.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Chernivtsi trade and economic institute, Kyiv national trade and economic university

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych National University of Chernivtsi

### **A KINETIC INVESTIGATION OF COMPLEXING BETWEEN Mo(VI) AND SOME ORGANIC LIGANDS**

Changes in catalytic activity of Mo(VI) in the reaction of oxidation of iodine with hydrogen peroxide have been investigated using the method of amperometric registration. Equilibrium constants were found for the complexing between Mo(VI) and oxalic, malonic, citric and tartaric acids using the two methods: fixed time and fixed concentration. Both series of the equilibrium constants are in good agreement and can be used for further kinetic investigations.

**Key words:** complexes, complexing, carbonic acids, catalytically active agents, molybdenum (VI), kinetics, catalysis, reaction rate, amperometric method