

УДК 541. 49

К. П. Столяров, И. А. Амантова

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АСКОРБИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВVI. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Zr, Hf, V (IV), Nb, Ta, Mo,
W-АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА

Изучение взаимодействия аскорбиновой кислоты с элементами дополнительных подгрупп IV, V и VI групп Периодической системы проводилось в сернокислых (Zr, Hf, Nb, Ta) и солянокислых (V (IV), Mo) растворах соответствующих элементов (в случае вольфрама использован раствор нормального вольфрамата натрия). Концентрация металла составляла $4,0 \cdot 10^{-4}$ М для циркония, ванадия, молибдена, вольфрама, тантала и $2 \cdot 10^{-3}$ М — для гафния.

Методика эксперимента та же, что и в предыдущих работах этого цикла [1]. Оптическая плотность растворов, содержащих постоянное количество металла и переменное количество аскорбиновой кислоты, резко менялась на коротковолновой границе спектра светопоглощения (330 мкм) в зависимости от pH раствора и концентрации аскорбиновой кислоты (рис. 1—6, 8, а). * Максимальное светопоглощение наблюдается при следующих значениях pH: 3,5—4,0 — для циркония; 4,0 — для тантала и молибдена; 4,5 — для гафния и ниобия; 4,5—5,0 — для четырехвалентного ванадия.

Введение аскорбиновой кислоты в растворы вольфрамата приводит к ослаблению его собственного светопоглощения в ультрафиолетовой области (рис. 8, а). В системе вольфрам — аскорбиновая кислота имеет место и комплексообразование (в противном случае было бы не удерживать вольфрам в растворе в исследованной области pH), и восстановление шестивалентного вольфрама до пятивалентного с образованием синей окраски. В результате наложения этих процессов оптическая плотность растворов меняется настолько сложно, что спектрофотометрия не может быть использована для исследования аскорбинатных комплексов вольфрама, по крайней мере в данном варианте. Система вольфрам — аскорбиновая кислота будет рассмотрена отдельно.

Изменение светопоглощения в рассмотренных системах металл (М) — аскорбиновая кислота (H_2A) говорит об образовании комплексных соединений. Для расчета показателей констант нестойкости и молярных коэффициентов погашения полученные экспериментальные данные сгруппированы для одинаковых значений pH и представлены в виде графической зависимости оптической плотности от концентрации аскорбинатного иона $[HA]^{**}$ (рис. 1—6, б, б'). Из рисунков видно, что комплексы типа $M(HA)_n$ образуются в области pH 0,0—1,0 для циркония, 0,0—0,5 — для гафния и ниобия, 2,0—4,0 — для ванадия и меньше или

* Оптическая плотность растворов ванадия и молибдена в отсутствии аскорбиновой кислоты обозначена пунктирными линиями.

** Знаки разрядов ионов для упрощения здесь и в последующем опускаются.

Рис. 1

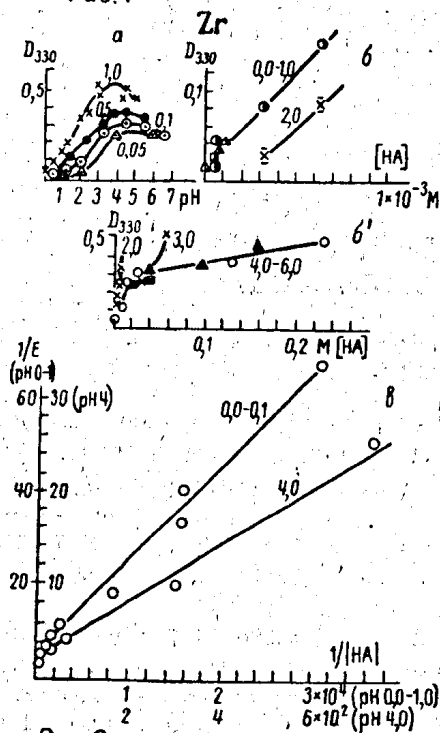


Рис. 3

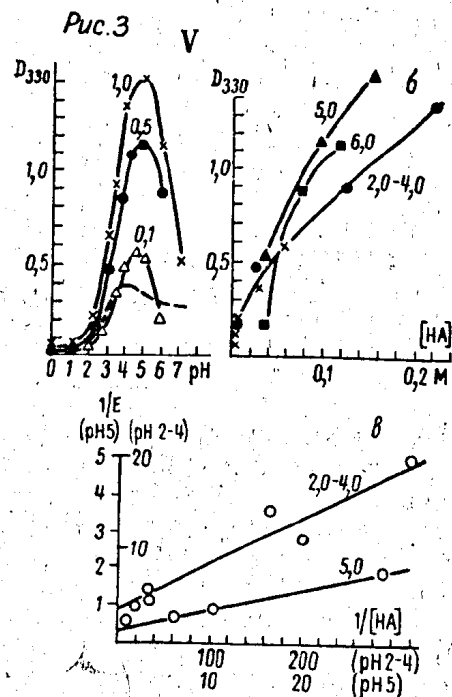


Рис. 2

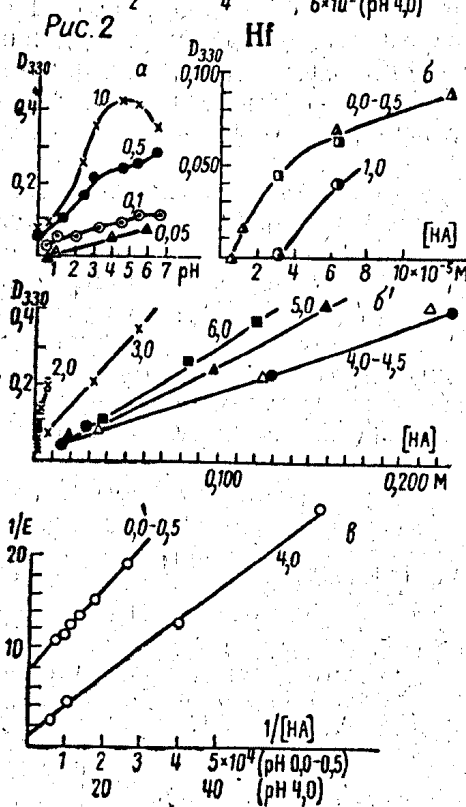
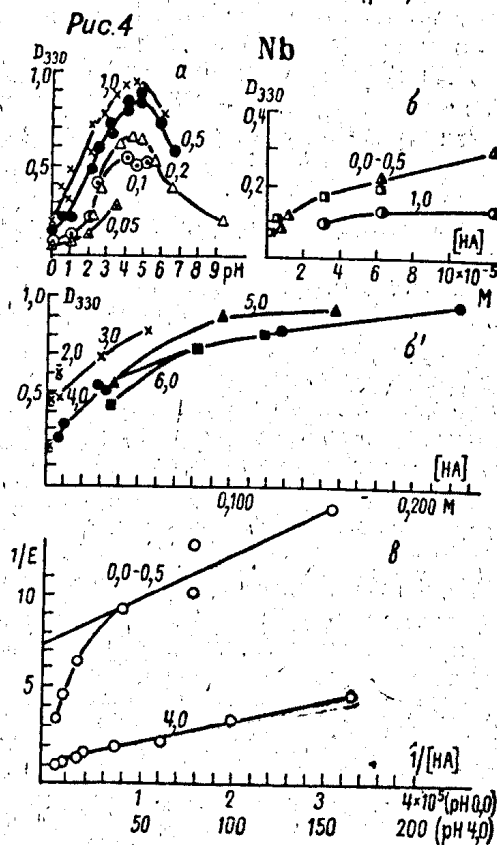
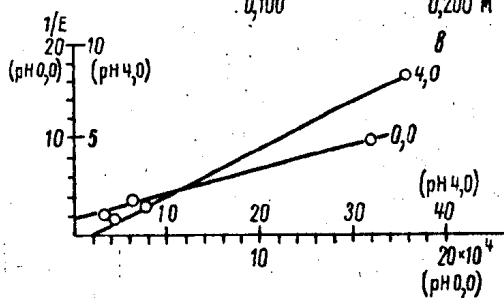
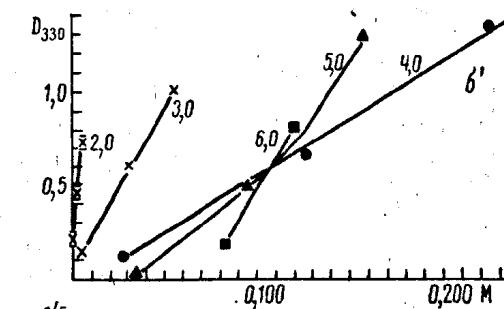
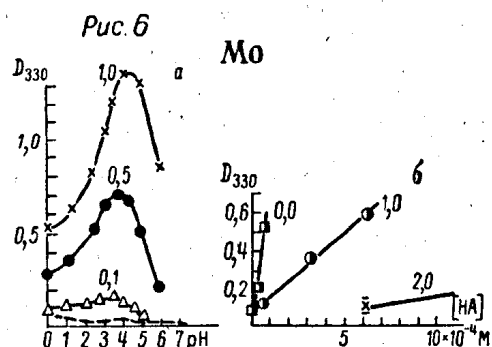
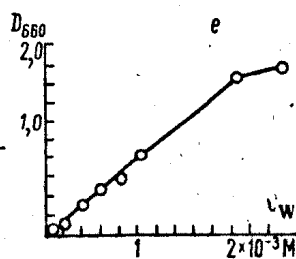
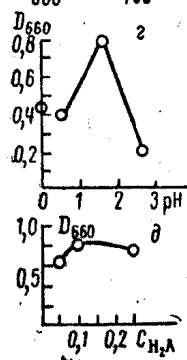
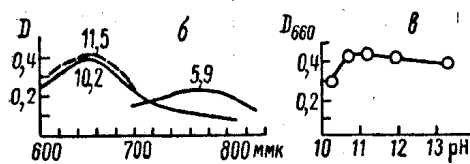
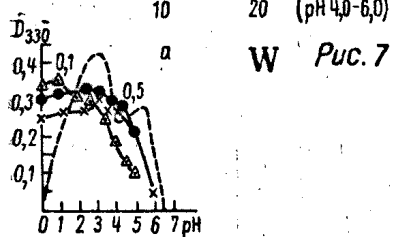
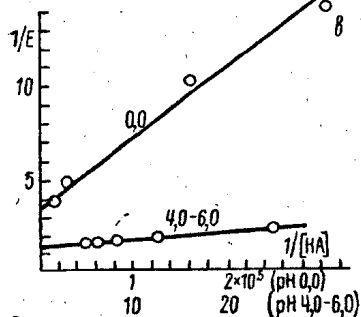
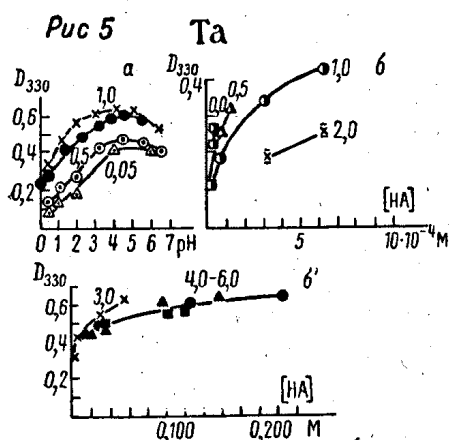
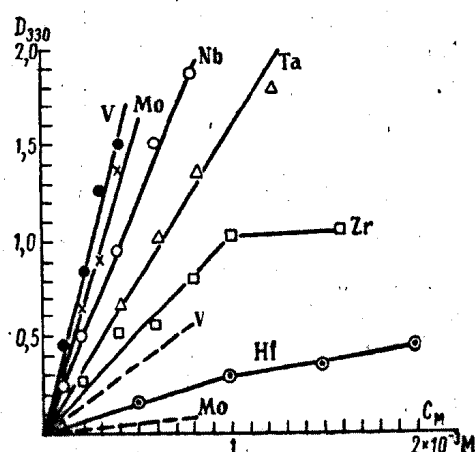


Рис. 4



**Рис. 8**

равно 0,0 для тантала и молибдена, так как в этих областях рН оптическая плотность не зависит от рН [16].

По данным, полученным при этих значениях рН, произведен расчет характеристик соответствующих комплексов путем построения зависимости $1/E = f(1/[HA]^n)$, где E — оптическая плотность раствора при толщине слоя 1 см. Значение $n=1$ удовлетворило требованию линейности функции, что подтвердило образование комплексов типа МНА (рис. 1—6, в).*

В случае ванадия и молибдена расчет произведен без учета их собственного поглощения, так как в противном случае получались отрицательные значения приращения молярных коэффициентов. На практике наблюдалось увеличение оптической плотности при введении аскорбиновой кислоты. Вероятно, спектры поглощения незакомплексованных ванадия и молибдена меняются в присутствии аскорбиновой кислоты за счет частичного восстановления их ионов до более низких степеней окисления.

В случае ниобия наблюдалось отклонение хода графика $1/E = f(1/[HA])$ от линейного при больших значениях $[HA]$. Число аддендов $n=2$ и более не удовлетворило требованию линейности функции. Вероятно, при низких значениях рН, но достаточно высокой концентрации $[HA]$ начинается образование комплекса типа MA_n .

Результаты расчетов представлены в таблице. Из сравнения полученных данных видно, что прочность комплексов МНА возрастает увеличением валентности металла: $Zr (pK_{11} 3,2) < Nb (5,5); Hf (4,2) < Ta (5,0)$.

Из рис. 1—6, б, б' видно, что с ростом рН оптическая плотность растворов аскорбинатных комплексов циркония, гафния, ниобия, тантала и молибдена падает при постоянной концентрации адденда за счет гидролиза, но помутнения растворов не наблюдалось. Однако при рН 4—6 ослабление светопоглощения прекращается, что свидетельствует об образовании более прочных комплексов типа MA_n .

Элемент	C	рН	ϵ_{330}	pK_{11}	рН	ϵ_{330}	pK_{01}
Zr	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,0—1,0	400	3,2	4,0	1040	9,5
Hf	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,0—0,5	65	4,2	4,0	500	8,0
V	$4,0 \cdot 10^{-4}$	2,0—4,0	1500	1,8	5,0	7800	7,1
Nb	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,0—0,5	350	5,5	4,0	2300	9,4
Ta	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,0	870	5,0	4,0	1700	9,5
Mo	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	1250	4,6	4,0	<0	

Ванадий, по характеру зависимости оптической плотности от рН, следует отнести к трехвалентным элементам [1 б, г].**

Константы нестойкости и молярные коэффициенты погашения комплексов типа MA_n рассчитаны по данным, полученным при рН=4 для циркония, гафния, ниобия, тантала и молибдена и при рН=1,5 для ванадия.

В случае тантала расчеты произведены при довольно большом избытке ионов $[HA]$, когда сдвиг равновесия в сторону образования комплекса в основном закончился; при меньших концентрациях адденда тантал гидролизировался. Следует отметить, что при использовании раствора

* Расчет в случае тантала произведен при концентрации металла $3,2 \cdot 10^{-4}$ М.

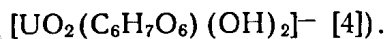
** Согласно литературным данным, аскорбиновая кислота восстанавливает четырехвалентный ванадий до трехвалентного в заметной степени при рН<2 [2].

тантала ($1,4 \cdot 10^{-4}$ М), полученного путем выщелачивания сплава окисла тантала со смесью поташа и едкого кали, при $pH=4,3$ удалось провести исследование методом сдвига равновесия при низких концентрациях аскорбиновой кислоты без заметного гидролиза. Расчеты дали значение $pK_{01}=9,8$ и $\epsilon_{330}=2500$.

Для аскорбинатного комплекса молибдена (МоА) не удалось рассчитать pK_{01} и ϵ : имели место отрицательные значения из-за наложения окислительно-восстановительных процессов.

Полученные данные следует считать ориентировочными, дающими количественную оценку взаимодействия металлов с аскорбиновой кислотой. Расчеты не учитывали сложности систем, особенно явлений гидролиза.

Из литературных данных [3] известно, что цирконий, ванадий, молибден, а также вольфрам образуют отрицательно заряженные аскорбинатные комплексы. Однако нам не удалось установить образования комплексов с числом аддендов $n > 1$. Вероятно, отрицательный знак заряда аскорбинатных комплексов обусловлен присоединением дополнительных групп OH^- (как, например, в случае урана:



С целью проверки подчинимости закону Бера образующихся комплексных соединений построены градуировочные графики (330 мкм) для 1 М раствора аскорбиновой кислоты при $pH=4,0$ — для молибдена; 4,2 — для циркония, гафния, ниобия и тантала и при $pH=5$ — для ванадия (рис. 7). Пунктирными линиями на рисунках обозначены данные для ванадия и молибдена, полученные в отсутствие аскорбиновой кислоты. Как можно видеть, закон Бера соблюдается в области концентраций $(1-5) \cdot 10^{-4}$ М (ванадий, молибден) и $10^{-4}-10^{-3}$ М (цирконий, гафний, ниобий, тантал).

Рассчитанные по градуировочным графикам молярные коэффициенты погашения аскорбинатных комплексов типа МА равны: для циркония — 1020; гафния — 300; ванадия — 3800; ниобия — 2400; тантала — 1020; молибдена — 3160. Из сравнения с данными таблицы видно, что полного связывания металлов в комплексы удалось достичь лишь в случае циркония, ниобия и тантала, а для гафния и ванадия получились заниженные значения молярных коэффициентов за счет неполного протекания реакции.

Рассмотрим теперь некоторые особенности систем вольфрам—аскорбиновая кислота. Нами отмечалось [1а], что вольфрамовая синь образуется, если взаимодействие реагентов сначала происходит в кислой области, а затем раствор подщелачивается до $pH > 5$.*

В результате восстановления вольфрама на кривой светопоглощения при $pH=5,5-5,9$ обнаруживается максимум при 760 мкм, который смещается до 660 мкм при переходе в щелочную область (рис. 8, б) и достигает наибольшего значения при $pH=11$ (рис. 8, в). Максимального значения оптическая плотность при 660 мкм достигает при $pH=11$ в том случае, если начальное значение $pH \sim 1,6$ (HCl) (рис. 8, г). Время выдерживания раствора как при $pH=1,6$, так и при $pH=11$ в пределах часа не оказывает влияния на развитие окраски. Для получения максимального значения оптической плотности при концентрации вольфрама в растворе 10^{-3} М достаточно 0,1 М концентрации аскорбиновой кислоты (рис. 8, д).

* Имеется ряд работ по восстановлению вольфрама и молибдена в гетерополи-кислотах аскорбиновой кислотой и использованию этой реакции для определения последней [5—12]. Образование молибденовой сини нам наблюдать не удалось.

Построение градуировочного графика для определения вольфрама при 660 мкм (рис. 8, е) следует производить в следующем порядке: к раствору соли вольфрама добавляют раствор аскорбиновой кислоты, подкисляют соляной кислотой до $\text{pH}=1,6$, а затем подщелачивают раствором едким натром до $\text{pH}=11$.

Закон Бера соблюдается при концентрации вольфрама $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ М. Рассчитанное значение молярного коэффициента погашения, образующегося в данных условиях соединения вольфрама, равно 820.

Выводы

1. Установлены области pH образования аскорбинатных комплексов типа МНА и МА для циркония, гафния, трехвалентного ванадия, ниобия, тантала, молибдена; определены их показатели констант нестойкости и молярные коэффициенты погашения при 330 мкм.

2. Показано, что V (IV), W (VI) и частично Mo (VI) восстанавливаются аскорбиновой кислотой до более низких степеней окисления.

3. Определены оптимальные условия восстановления вольфрама.

Summary

There has been established the formation of the ascorbic complexes of the type MHA and MA (ascorbic acid H_2A) for the Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo. Calculated are the corresponding molar extinction coefficients at 330 m μ and unstability constants. It has been shown that W (VI), V (IV) and partly Mo (VI) are reduced to lower oxidizing states.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Столяров, И. А. Амантова. а) — Вестник ЛГУ, № 10, 113, 1964; б) — № 16, 90, 1965; в) — № 4, 141, 1966; г) — № 4, 155, 1966.
2. A. Sobkowska, J. Minczewski. *Roczniki Chemii*, 36, 17, 1962.
3. J. Korkisch с сотр. *a-Mikrochim. Acta*, No 5, 646, 1958; *b-Mikrochim. Acta*, 415, 1958; *c-Zs. anal. Chem.*, 166, 3, 181, 1959.
4. J. Gal. *Bull. Inst. Nuclear Sci. "B. Kidrich"*, 6, 173, 1956.
5. A. D. Fujita. *Biochem. Zs.*, 277, 296—298, 1935.
6. L. Vignoli с сотр. *Chim. Anal.*, 38, 392, 1956.
7. V. Ciocalteu. *Compt. Rend. Soc. Biol.*, 128, 326, 1938.
8. L. Erdey, E. Bodor. *Magyar Kem. Folyoirat.*, 57, 238, 1951.
9. А. И. Лазарев, В. И. Лазарева. *Зав. лаб.*, 24, 798, 1958.
10. R. H. Campbell, M. G. Mellon. *Anal. Chem.*, 32, 54—57, 1960.
11. L. Torök. *Magyar Kem. Lap.*, 17, 3, 137—139, 1962.
12. M. Jean. *Chim. Anal.*, 44, 5, 195, 1962.

Статья поступила в редакцию 16 августа 1965 г.