

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ И D-(+)-ВИННОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мусаева Н.Д.¹, Шахвердиев Я.Х.¹, Ахмедов Э.И.¹, Искендерова К.А.¹,
Мустафаева А.Л.¹, Нагиева Э.Х.¹

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан (AZ-1148, г. Баку, ул.З.Халилова, 23), e-mail:natevan@bk.ru

Методами поляриметрии, криоскопии и -метрии в широком интервале состава изучены изомолярные (в случае криоскопии -изомоляльные) серии ($C_M = 0,1, 0,3, 0,5$ и $0,7$ моль/л) водных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты. Опытные кривые зависимостей величины угла вращения плоскости поляризации света (кривые $\alpha_D^{20} = f(x)$), понижения температуры замерзания ($\Delta T_{зам.}$) и pH изомолярных (изомоляльных) водных растворов от состава сравнены с соответствующими кривыми, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами. На основании экспериментальных данных установлено, что в результате взаимодействия между вольфраматом натрия и D-(+)-винной кислотой образуется продукт присоединения с соотношением компонентов 1:1. Определены удельное вращение, зависимости понижения температуры замерзания и pH водных растворов от концентрации продукта присоединения. Установлено, что продукт присоединения является слабой комплексной кислотой. Оценена константа диссоциации кислоты.

Ключевые слова: D-(+)-винная кислота, вольфрамат натрия, поляриметрия, криоскопия.

RESEARCH OF INTERACTION TUNGSTATE SODIUM AND D-(+) –TARTARIC ACID IN WATER SOLUTIONS

Musaeva N.D.¹, Shakhverdiev Y.K.¹, Akhmedov E.I.¹, Iskenderova K.A.¹, Mustafaeva A.L.¹,
Nagieva E.K.¹

¹Baku State University, Baku, Azerbaijan (AZ-1148, Baku, street Z.Khalilov, 23), e-mail:natevan@bk.ru

Izomolyar series of water solutions of sodium tungstate and D-(+)-tartaric acid by polarimetry, cryoscopy and pH -metry methods in a wide interval of structure has been studied. Experimental curves describing the dependences of size of a rotation corner of a polarization-plane of light, falling of temperature of freezing and pH of izomolyar aqueous solutions on structure has been compared to the corresponding curves calculated in the assumption of absence of interaction between components. On the basis of experimental data has been established, that a result of interaction between sodium tungstate and D-(+)- tartaric acid forms a product of joining with a parity of components 1:1. Dependence of specific rotation, fall of temperature of freezing and pH of water solutions from concentration of product of joining are defined. It has established, that the joining product is weak complex acid. The constant of dissosation of acid has been estimated.

Keywords: D-(+)-tartaric acid, sodium tungstate, polarimetry, cryoscopy.

Введение

Исследованию комплексообразования между вольфраматом натрия и D-(+)-винной кислотой было посвящено достаточное число работ, в которых авторы едины в том, что образуемое в растворе комплексное соединение с соотношением компонентов 1:1 диссоциирует на комплексный анион и ионы металла [3; 5-8]. Однако результаты этих исследований несколько противоречивы относительно состава анионного комплекса и зависимости величины заряда его от pH раствора. Так, например, в работе [5] методами кондуктометрии, потенциометрии и поляриметрии установлено, что в зависимости от pH раствора существуют следующие анионы $[WO_4C_4H_6O_6]^{2-}$ ($pH = 4,2$), $[WO_4C_4H_5O_6]^{3-}$ ($pH = 7$), $[WO_4C_4H_4O_6]^{4-}$ ($pH = 8,2$). При $pH \geq 11$ имеет место распад анионного комплекса на

вольфрамат и тартраты. В работе же [3] дается вывод, что в области $pH = 1 \div 4$ в растворе доминирует комплексный анион $[C_4H_3O_6WO_2]^-$, а при $pH = 3,8 \div 7,5$ в растворе преобладает комплекс состава $[C_4H_2O_6WO_2]^{2-}$. На основании криоскопических измерений [8] было установлено, что в водных растворах вольфрамата натрия и винной кислоты образуется комплексное соединение с соотношением компонентов 1:1, диссоциирующее на анион с зарядом -2. Кроме того, только две работы [6-7] посвящены исследованию этой системы методами поляриметрии, к тому же в этих работах отсутствуют данные по зависимости величины вращения плоскости поляризации растворов D-(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия от состава и об удельном вращении образуемого в системе тартратовольфраматного комплекса. Следует отметить, что в работе [7] приведены удельные вращения растворов вольфрамата натрия и винной кислоты, однако они вычислены относительно концентрации винной кислоты, а не образуемого в растворе комплекса.

Полагаем, что продолжение работ по изучению водных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты различными методами физико-химического анализа вполне обоснованно.

Экспериментальная часть

В случае поляриметрических и -метрических измерений готовили растворы одинаковых молярностей ($C_M = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ моль/л) вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты, которые в дальнейшем смешивали в определенных соотношениях в широком интервале состава. Для приготовления растворов были использованы бидистиллированная вода, вольфрамат натрия и D-(+)-винная кислота марки «ч.д.а.», дополнительно очищенные перекристаллизацией из водных растворов. Растворы готовили в мерных колбах на 50 мл, объемы которых были предварительно определены с точностью до $\pm 0,01$ мл при температуре $293,15 \pm 0,02$ К. Измерения величины угла вращения плоскости поляризации изомолярных растворов (α_D^{20}) определяли на поляриметре СМ-2 с точностью $\pm 0,02^0$, а измерения pH растворов проводили на высокоомном потенциометре рН-673М, с точностью $\pm 0,02$ ед. рН. В случае криоскопических измерений готовили растворы отдельных компонентов одинаковых молярностей ($m = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ моль/кг) в мерных колбах объемом около 100 мл, объемы которых также были предварительно определены с точностью $\pm 0,02$ мл при температуре $293,15 \pm 0,02$ К. Изомолярные растворы компонентов в широком интервале состава готовили в специальных пробирках для криоскопических измерений. Криоскопические измерения проводили на приборе Бекмана с точностью измерения температуры $\pm 0,002$ К.

Результаты исследования и их обсуждение

Методами поляриметрии, криоскопии и -метрии в широком интервале состава нами были изучены изомолярные (в случае криоскопии - изомолярные) серии (0,1, 0,3, 0,5 и 0,7

моль/л) квазибинарной системы вольфрамат натрия - D-(+)-винная кислота. На рис.1 представлена оптическая активность изомолярных растворов $Na_2WO_4 - C_4H_6O_6$ ($C_M = 0,3$ моль/л).

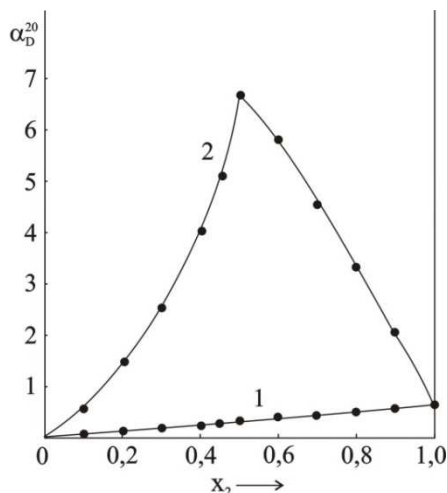


Рис.1. Оптическая активность изомолярных растворов

($C_M = 0,3$ моль/л)

$$\alpha_{D,расч.}^{20} = f(x_2) \text{ (кривая 1)}, \alpha_{D,оп.}^{20} = f(x_2) \text{ (кривая 2)}$$

Как видно из рис.1, наблюдается значительное положительное отклонение опытных величин угла вращения плоскости поляризации растворов ($\alpha_{D,оп.}^{20}$) (кривая 2) от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами ($\alpha_{D,расч.}^{20}$) (кривая 1), которые были вычислены с помощью соотношения зависимости величины вращения водных растворов от концентрации D-(+)-винной кислоты [1]:

$$\alpha_{D(расч.)}^{20} = \frac{0,148C}{1+0,0109C}, \quad (1)$$

где C - число граммов оптически активной винной кислоты в 100 мл раствора.

На кривой зависимости величины угла вращения изомолярных растворов $\alpha_D^{20} = f(x_2)$ (кривая 2, рис.1) и кривой отклонения опытных величин угла вращения от расчетных $\alpha^E = f(x_2)$ (кривая 2, рис.2, x_2 – мольная доля D – (+) – винной кислоты) наблюдается четко выраженный максимум при соотношении компонентов 1:1. Диаграммы оптической активности других изомолярных серий аналогичны диаграмме, представленной на рис.1 для изомолярных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты ($C_M = 0,3$ моль/л). Таким образом, характер кривых $\alpha_D^{20} = f(x_2)$ и $\alpha^E = f(x_2)$ (рис.2) для различных изомолярных серий вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты не зависит от концентрации компонентов в растворе, что находится в согласии с результатами работы [4] для изомолярной серии с концентрацией $C_M = 1$ моль/л (кривая 5, рис.2).

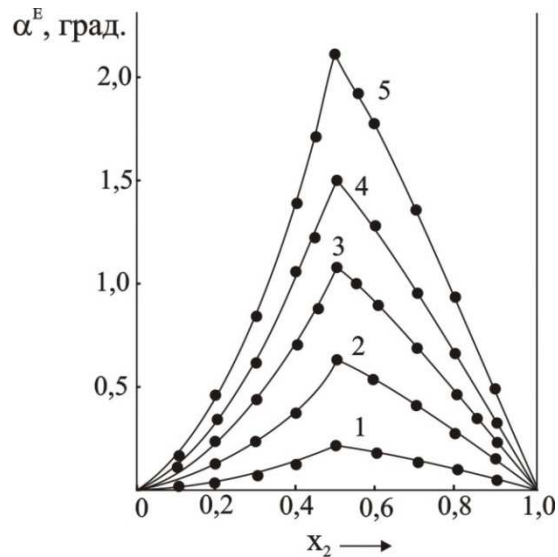


Рис.2. Отклонения величины вращения изомолярных растворов от расчетных (α^E)

в квазибинарной системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (растворитель-вода, $T=293,15\text{K}$)

$C_M = 0,1$ моль/л (кривая 1), $C_M = 0,3$ моль/л (кривая 2), $C_M = 0,5$ моль/л (кривая 3),

$C_M = 0,7$ моль/л (кривая 4), $C_M = 1,0$ моль/л (кривая 5)

Максимальные значения относительного отклонения величин угла вращения растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты с соотношением компонентов 1:1 ($\Delta\alpha_{max} = \frac{\alpha^E}{\alpha_{расч.}} \cdot 100\%$) для различных изомолярных растворов близки друг к другу ($\Delta\alpha_{max} \approx 2000$).

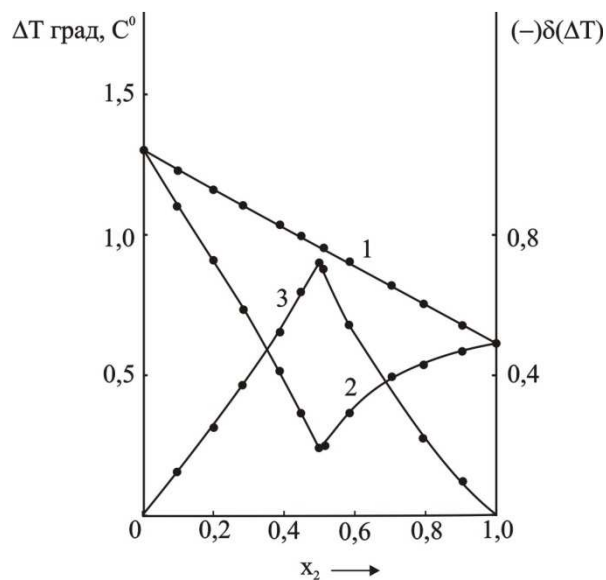


Рис.3. Криоскопическая диаграмма изомолярных растворов вольфрамата натрия и

D-(+)-винной кислоты ($m = 0,3$ моль/кг)

На рис.3 представлена криоскопическая диаграмма изомолярных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты ($m = 0,3$ моль/кг). Как видно из рис.3, наблюдается значительное уменьшение понижения температуры замерзания этих растворов (кривая 2) по сравнению со значениями, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия

между компонентами, но с учетом тех изменений, которые претерпевают каждый компонент в отдельности в водном растворе (кривая 1). Понижения температуры замерзания изомолярных растворов в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами ($\Delta T_{расч.}$) рассчитывались с помощью следующих соотношений [1]:

$$\Delta T_{расч.} = \Delta T_{зам.1} + \Delta T_{зам.2}, \quad (2)$$

где $\Delta T_{зам.1}$ дается уравнением зависимости понижения температуры замерзания водных растворов от концентрации вольфрамата натрия (m_1 , моль/кг).

$$\Delta T_{зам.1} = 4,229m_1^{0,984} \quad (3)$$

и $\Delta T_{зам.2}$ соответствующим уравнением для водных растворов D-(+)-винной кислоты (m_2 , моль/кг)

$$\Delta T_{зам.2} = 2,044m_2 \quad (4)$$

Максимум отклонения опытных данных по понижению температуры замерзания этих изомолярных растворов от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами (зависимость $(-)\delta(\Delta T) = f(x_2)$ – кривая 3, рис.3), также приходится на соотношение компонентов 1:1. Как и в случае оптической активности, криоскопические диаграммы других изомолярных серий аналогичны диаграмме, представленной на рис.3.

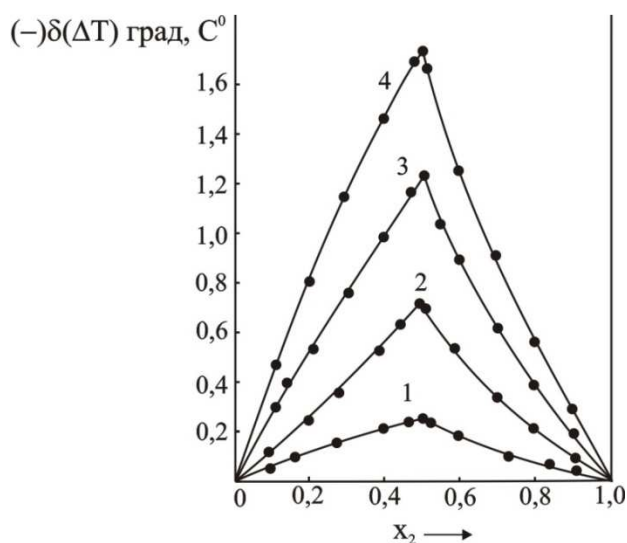
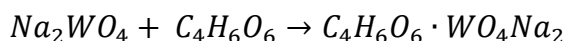


Рис.4. Отклонения опытных значений понижения температуры замерзания растворов от расчетных для изомолярных растворов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (растворитель-вода)

$m = 0,1$ моль/кг (кривая 1), $m = 0,3$ моль/кг (кривая 2),
 $m = 0,5$ моль/кг (кривая 3) и $m = 0,7$ моль/кг (кривая 4)

Характер кривых $\Delta T_{зам.} = f(x_2)$ и $(-)\delta(\Delta T) = f(x_2)$ (рис.4) не меняется с концентрацией компонентов в растворе и указывает на то, что взаимодействие между компонентами идет до конца. Некоторая асимметрия кривых $(-)\delta(\Delta T) = f(x_2)$ и $\alpha^E = f(x_2)$ должна быть связана с иррациональностью системы. Значительные уменьшения понижения температуры

замерзания изомоляльных растворов должны быть связаны с уменьшением числа частиц в растворе за счет реакции присоединения



III III

Учитывая, что реакция практически идет до конца, можно рассчитать удельное вращение образуемого продукта присоединения, которое в отличие от удельного вращения D-(+)-винной кислоты в растворах слабо зависит от концентрации и может быть принято равным 99,8.

Не затрагивая здесь вопроса о зависимости заряда анионного комплекса от pH среды, отметим, что расчеты на основании полученных криоскопических данных позволяют с уверенностью сказать, что продукт присоединения III не диссоциирует на комплексный анион ионы Na^+ . Зависимость понижения температуры замерзания водных растворов от концентрации продукта (III) дается следующим соотношением:

$$T_{зам.} = \frac{1,86m}{1+1,01m}, \quad (5)$$

где m - моляльность продукта присоединения. При $m \rightarrow 0$ соотношение (5) переходит в известное уравнение криоскопии для водных растворов $T_{зам.} = 1,86m$, что свойственно для растворов неэлектролитов или соединений с очень слабой электролитической диссоциацией. Если принять, что продукт присоединения диссоциирует на комплексный анион $[C_4H_6O_6WO_4]^{2-}$ и ионы Na^+ , что противоречит результатам криоскопии, то изомолярные растворы вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты при соотношении компонентов 1:1 ($x_2 = 0,5$) должны были бы иметь или щелочную реакцию, или же близкую к нейтральной. Изучение pH изомолярных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты показало, что образование растворов сопровождается уменьшением концентрации ионов водорода по сравнению со значениями, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами, и pH для изомолярных растворов с соотношением компонентов 1:1 изменяется в интервале 3,3-4,0. Концентрация ионов водорода в указанных растворах в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами будет определяться содержанием D-(+)-винной кислоты и дается следующим соотношением:

$$[H^+] = 4,9 \cdot 10^{-2} C_M^{0,587}, (6)$$

где C_M - молярность D-(+)-винной кислоты в растворе (моль/л).

Максимум отклонения концентрации ионов водорода от расчетных значений (кривые $(-)\Delta[H^+] = f(x_2)$, (рис.5) также приходится на соотношение компонентов 1:1.

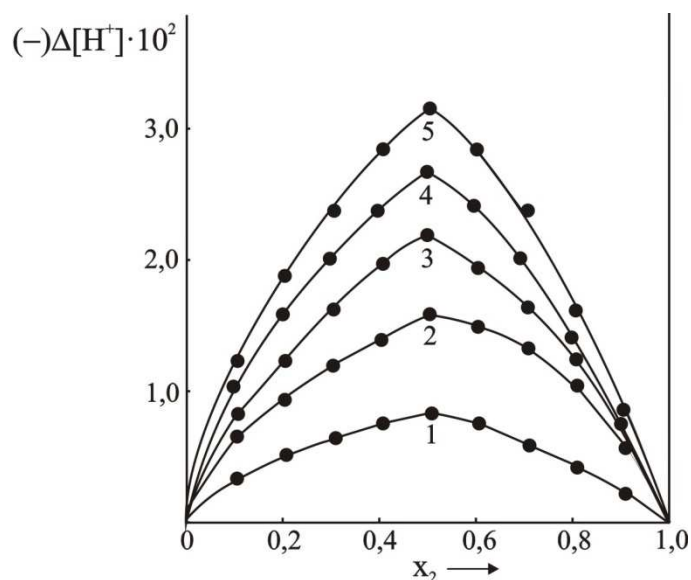


Рис.5. Отклонения концентрации водородных ионов изомолярных растворов от расчетных значений в квазибинарной системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
Кривые для 0,1М (кривая 1), 0,3М (кривая 2), 0,5М (кривая 3), 0,7М (кривая 4) и 1М (кривая 5) изомолярных растворов.

Изучена зависимость pH водных растворов от концентрации продукта присоединения III, которая хорошо описывается уравнением

$$pH = 3,22 - 0,22 \ln C_M, (7)$$

где C_M - молярность продукта присоединения III в растворе (моль/л).

Полученные результаты указывают на то, что продукт присоединения является слабой кислотой, оценка константы диссоциации которой дает значение $K_D = (3,54 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$.

Образуемый продукт присоединения III устойчив в водных растворах и в присутствии сильной кислоты (HCl). Как было показано в работе [2], продукт присоединения распадается на вольфрамат натрия и тартрат натрия по мере добавления в систему щелочи ($NaOH$).

Таким образом, на основании полученных данных показано, что в водных растворах вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты имеет место образование оптически активного продукта присоединения с соотношением компонентов 1:1, удельным вращением $[\alpha]_D^{20} = 99,8$, являющегося очень слабой кислотой с константой диссоциации $K_D = (3,54 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$, для которого также установлено уравнение зависимости понижения температуры замерзания водных растворов от концентрации его в растворе.

Список литературы

1. Мусаева Н.Д., Шахвердиев Я.Х., Ахмедов Э.И., Искендерова К.А., Нагиева Э.Х. Исследование растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии // Журнал неорганической химии. – 2012.–Т. 57, №5.–С.832-836.
2. Мусаева Н.Д., Шахвердиев Я.Х., Искендерова К.А., Нагиева Э.Х. Исследование взаимодействия тартратовольфраматного комплекса и гидроксида натрия в водных растворах // Научные труды Азербайджанского технического университета.– Баку, 2008. –Т. VII (27). - №3.– С.136-140.
3. Пятницкий И.В., Кравцова Л.Ф. Исследование виннокислых и лимоннокислых комплексов вольфрама// Украинский химический журнал.–1968.–Т.34. –С.706-713.
4. Ходжаева С.Р., Шахвердиев Я.Х., Искендерова К.А., Саттарзаде А.Д., Нагиева Э.Х. Исследование взаимодействия D-(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия в водных растворах// Материалы научной конференции, посвященной 80-летию Азербайджанской Демократической Республики (Баку, 25-26 мая, 1998). –С.111.
5. Ballie M.J., Brown D.H. Tung state and molybdate Complexes with Tartaric, Malic and Succinic Acid // J.Chem.Soc. –1961. –P.3691-3695.
6. Brown D.H., Forsyth D. Complexes of Tartaric Acid with Peroxytungstate Ions//J.Chem.Soc. – 1962. –P.1837-1840.
7. Jakobsoun K., Azevedo M.D. Polarimetrie von Wolfaramkomplexen mit optisch aktiven Hydroxysauren//Z.analyt.Chem. – 1964. - bd.202.–P.417-420.
8. Krishnaiah K.S.R. Physicochemical studies on the formation of some tungstotartates and molybdotartates// Ind.Acad.Sciences. –1968. - Vol.67, №4. –P.222-230.

Рецензенты:

Масимов Э.А., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой «Строение вещества» физического факультета Бакинского государственного университета, г.Баку.

Бабанлы М.Б., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета Бакинского государственного университета, г.Баку.