

ӘОЖ 541.49

¹*М.К. Жаманбаева, ²М.У. Абилова, ¹Г.М. Кашканова, ²А.А. Мусабекова, ²А.М. Шалдыбаева¹Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті,
Қазақстан, Өскемен қ.²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*E-mail: manogk@mail.ru

«Co(II) - алма қышқылы» жүйесінде түзілетін комплекстердің құрамы мен константаларын анықтау

Берілген мақалада Co(II) – алма қышқылы жүйесін спектрофотометрлік және pH–метрлік әдістерімен зерттеу нәтижелері келтірілген. Спектрофотометрлік әдіспен ерітінділердің оптикалық тығыздықтары толқын ұзындығының кең диапазонында, иондық күш пен ерітінді pH-тың тұрақты мәндерінде өлшенген. Жүйеде түзілген комплекстердің құрамы анықталған. Алынған нәтижелер pH – метрлік титрлеу әдісімен дәлелденіп, комплекстердің тұрақтылықтары келесі қатарға сәйкес болатындығы көрсетілген: Co(II) : H₃Mt = 1:2 < 1:1 < 2:1.

Түйін сөздер: кешенді қосылыстар, кобальт(II), алма қышқылы, тұрақтылық константа, құрам, тепе-теңдік, жарықжүту.

M.K. Zhamanbaeva, M.U. Abilova, G.M. Kashkanova, A.A. Mussabekova, A.M. Shaldybaeva

Determination of the composition and stability constants of complexes in «Co (II) - malic acid» system

This paper presents the results of spectrophotometric and pH-metric study of Co (II) - malic acid system. Optical density of solutions was determined spectrophotometrically in a wide wavelength range at constant ionic strength and pH values. The compositions of the complexes formed in the system were determined. The results obtained are confirmed by pH titration. It was shown that the stability of complexes varies in the row: Co (II): H₃Mt = 1:2 < 1:1 < 2:1.

Keywords: complex compounds, cobalt (II), malic acid, stability constant, composition, balance, light absorption.

M.K. Жаманбаева, М.У. Абилова, Г.М. Кашканова, А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева

Определение состава и констант устойчивости комплексов в системе «Co(II) – яблочная кислота»

В данной статье представлены результаты исследования системы Co(II) – яблочная кислота спектрофотометрическим и pH-метрическим методами. Спектрофотометрическим методом измерены оптические плотности растворов в широком диапазоне длин волн при фиксированных значениях ионной силы и pH. Определены составы образующихся в системе комплексов. Полученные результаты подтверждены методом pH-метрического титрования, показано, что устойчивость комплексов изменяется в ряду: Co(II) : H₃Mt = 1:2 < 1:1 < 2:1.

Ключевые слова: комплексные соединения, кобальт(II), яблочная кислота, константа устойчивости, состав, равновесие, поглощение света.

Кіріспе

Кешенді қосылыстар химиясында металдардың органикалық лигандтармен комплекстүзу процестерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Оксикарбон қышқылдарының комплексті қосылыстары зертханалық және өндірістік тәжірибеде кеңінен қолданылады: алма қышқылы бейорганикалық

иондарды бөлуде болашағы зор элюент болып табылады.

Оксикарбон қышқылдардың комплексті тұздарының түзілу химизмі туралы бір жақты көзқарас жоқ, бір авторлар органикалық оксикарбон қосылыстарының түзілуі карбоксил тобындағы сутектің, ал басқалары – гидроксил және карбоксил топтарындағы сутектердің металмен алмасуы арқылы жүреді

деп санайды [1, 2], кейбір авторлар бейтарап және сілтілік орталарда органикалық оксикарбон қышқылдардың комплексті гидроксотұздары түзіледі деп есептейді [3]. Сондықтан оксикарбон қышқылдарына жататын қосылыстардың (янтар- H_4L , алма- H_3Mt , шарап, лимон- H_4Cit қышқылдары және т.б.) комплекстүзгіш параметрлерін зерттеу қызығушылық тудырады. Химиялық талдауда қолданылатын оксикарбон қышқылдарының ішінде лимон қышқылы беріктілігі ең жоғары комплекстер түзеді.

Тәжірибелік бөлім

Сулы ерітінділердегі комплекстүзілу тепе-теңдігі спектрофотометрлік әдістермен зерттелді. Зерттелетін ерітінділердің оптикалық тығыздықтары спектрофотометр СФ – 46 көмегімен өлшенді, ол үшін кварц кюветалары қолданылды ($l=10$ мм). Ерітінділердің оптикалық тығыздықтары толқын ұзындығының кең диапазонында, иондық күш пен ерітінді рН-тың тұрақты мәндерінде өлшенді. Ерітінділердің рН-ын бақылап және тағайындау үшін рН-метр – 410 қолданылды.

Со(II) – алма қышқылы жүйесіндегі комплекс түзілуін зерттеу төмен қышқылды аймақта ($pH = 4,5$) жүргізілді. Кобальт гидроксидінің тұнуы $pH \approx 6,6 - 7,6$ -ға келеді, сондықтан бейтарап және сілтілік ортада комплекстүзілуді спектрофотометрлік әдіспен зерттеу мүмкін емес. Спектрофотометрлік әдіс ерітіндінің рН аймағындағы комплекстүзу үрдісін металл гидрототығының тұнуының рН-ынан төмен аймақта зерттеуге мүмкіндік береді. Алма қышқылының диссоциациялану

константаларының мәндері $pK_1 = 3,4$; $pK_2 = 5,11$ тең.

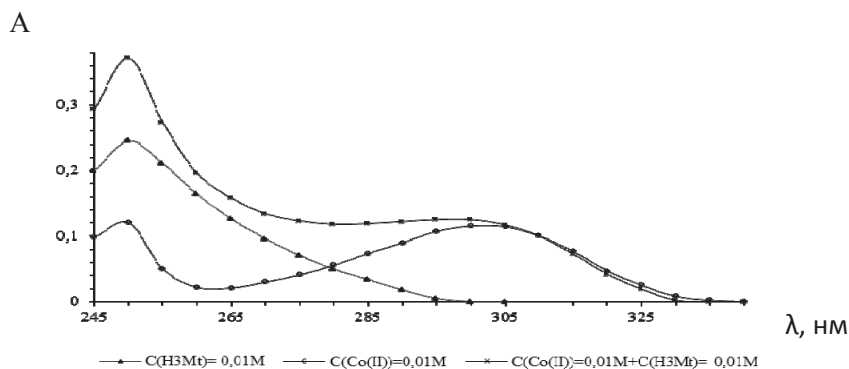
Барлық жағдайларда салыстырмалы ерітінді ретінде сәйкес фон ерітіндісі қолданылды. Зерттелетін толқын ұзындығының аймағында комплекспен қатар бастапқы компоненттер де жарық жұтады, сондықтан ерітінділердің барлық сериясы үшін графикалық тәуелділіктерді тұрғызу кезінде оптикалық тығыздықтың аддитивтіліктен ауытқуы есептелді:

$$(\Delta A = \Delta A_{байк} - A_M - A_L).$$

Зерттелінетін ерітінділерді рН-метрлік титрлеу иономер И-130 және рН-метр «Аквилон» көмегімен термостатталған шыны ұяшығында жүргізілген. Жұмысшы электрод ретінде ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-63-07 шыны электродтары қолданылды. Жұмысшы электродтың потенциалы салыстырмалы күмісхлоридты электродына ЭВЛ-1М3.1 қатысты өлшенді. Термостатталған ұяшыққа құрамында әртүрлі қатынастарда реакция компоненттері бар ерітінділерді құйылып, 0,1 моль/л КОН ерітіндісімен титрленген. Егер рН мәні 0,001 шегінде 5 мин. Өзгермесе, тепе-теңдік орнады деп саналады. Шыны электродын калибрлеу стандартты буферлі ерітінділермен жүргізілген.

Нәтижелер және оларды талқылау

Кобальт нитратының ($C(\text{Co(II)}) = 0,01$ моль/л), алма қышқылының ($C(H_3Mt) = 0,01$ моль/л), және олардың қоспалары ерітінділерінің жұтылу спектрле 1 суретте келтірілген.



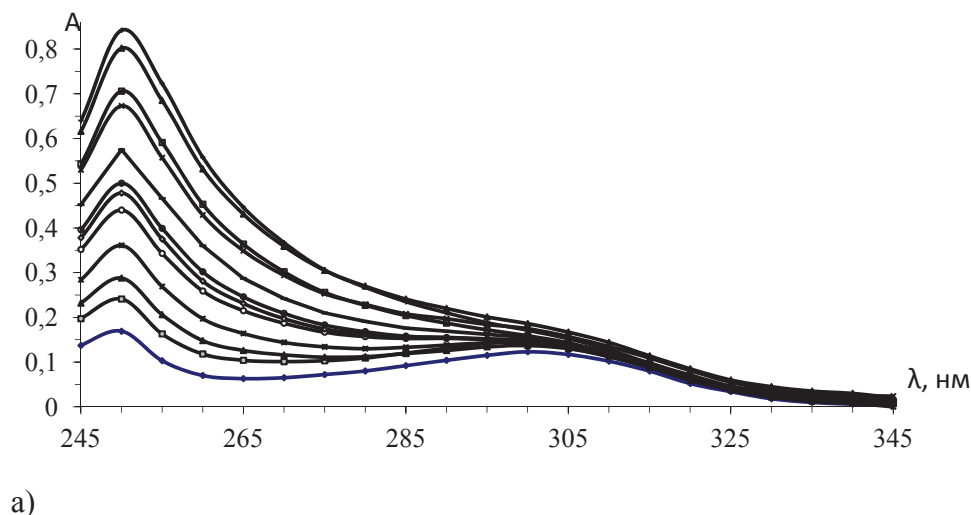
1-сурет – Со(II) - алма қышқылы жүйесіндегі ерітінділердің жарық жұту спектрлері

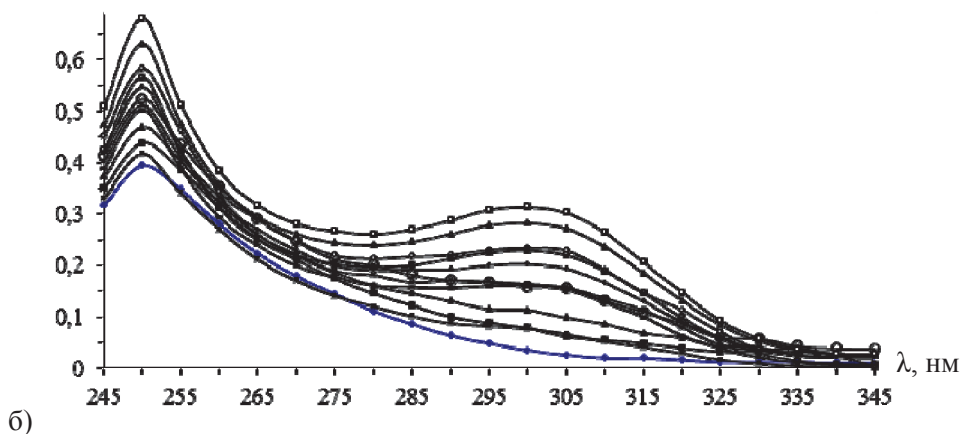
$\lambda - A$ тәуелділігінен көрініп тұрғандай алма қышқылының (HMT^{2-}) жарық жұтуы ультра-күлгін аймақта едәуір жоғары, ал толқын ұзындығы артқан сайын төмендейді де, 300 нм толқын ұзындығында іс-жүзінде жарық жұтпайды. Кобальт – алма қышқылы жүйесінің жарық жұтуы 300 нм толқын ұзындығында біршама жоғарылайды. Кобальттың өзі осы толқын ұзындығында максималды жарық жұтуына қарамастан, ары қарайғы зерттеулерге біз жарық жұтудың осы максимумын тандап алдық, өйткені бұл толқын ұзындығынды бос лигандтың жарық жұтуын есептеудің қажеті жоқ, бұл есептеулерді жеңілдетуге мүмкіндік береді. $\text{Co(II)} - \text{алма қышқылы}$ жүйесінде түзілетін комплекстердің құрамын және тұрақтылықтарын қанығу әдісі арқылы анықтау үшін ерітінділердің екі сериясы дайындалды. Бірінші серияда алма қышқылы концентрациясының мөлшері ауыспалы, ал Co(II) концентрациясы тұрақты сақталды (2а сурет). Ал ерітінділердің екінші сериясында Co(II) концентрациясының мөлшері ауыспалы, алма қышқылының концентрациясы тұрақты болғандағы жұтылу спектрлері

2 б суретте келтірілген. Бірінші серияға сәйкес Co(II) концентрациясы тұрақты, ал H_3Mt концентрациясы ауыспалы болған кезде комплекстердің әртүрлі қатынастары 300 нм толқын ұзындығында зерттелді. Қанығу қисығы бойынша майысу нүктесі 1:1 қатынасына сәйкес келеді. Бұл аймақта таза лиганд іс жүзінде жарық жұтпайды. Ерітінділердің екінші сериясына сәйкес қанығу қисығы бойынша да комплекстердің құрамы 1:1 сәйкес келеді.

Алынған тәжірибелік мәндер қорытынды жасауға мүмкіндік береді: $\text{Co(II)} - \text{H}_3\text{Mt}$ жүйесінде берілген шарттарда ($I = 0,1$ (KNO_3), $\text{pH} = 4,5$) құрамы 1:1 болатын комплексті қосылыс түзіледі.

$\text{Co(II)} - \text{H}_3\text{Mt}$ жүйесі сонымен қатар $\text{pH} - \text{метрлік}$ әдіспен де зерттелді. 3 және 4 суреттерде потенциометрлік титрлеу қисықтары келтірілген. Таза H_3Mt қышқылының және Co(II) қатысындағысының потенциометрлік титрлеу қисықтарының өзара орналасуы (3 сурет) бұл жүйеде комплекстүзілуінің болуын болжайды.





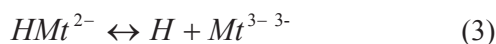
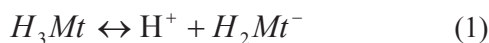
б)

а) $C(H_3Mt) = 1 \cdot 10^{-3} \div 2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C(Co(II)) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л = const;б) $C(Co(II)) = 1 \cdot 10^{-3} \div 2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C(H_3Mt) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л = const; pH = 4,5

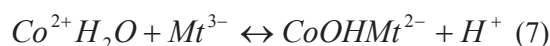
2-сурет – $Co(II)$ - алма қышқылы жүйесіндегі ерітінділердің алма қышқылының концентрациясына тәуелді жарық жұту спектрлері

pH-метрлік титрлеу әдісі арқылы алынған тәжірибе мәліметтері «pH-METP» программасы бойынша өңделген. $Co(II)$ – H_3Mt жүйесі үшін төмендегідей мүмкін болатын тепе-теңдіктер ескерілген.

1. Алма қышқылының диссоциациялануы:



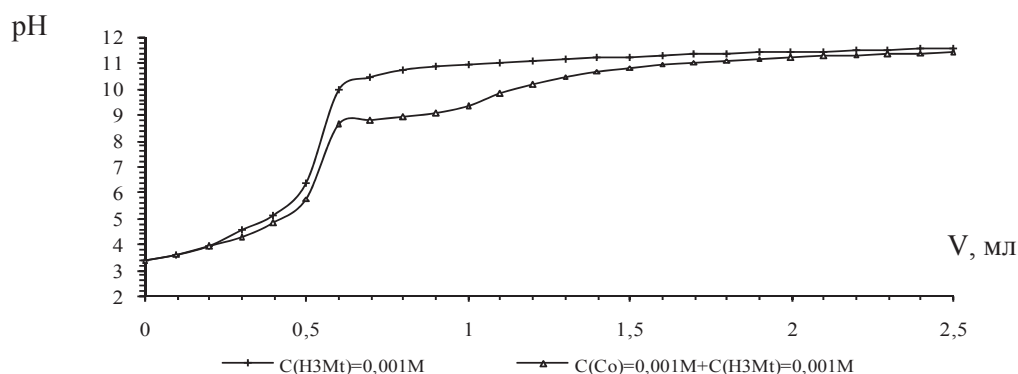
2. Кобальттың алма қышқылымен комплекстүзу тепе-теңдіктері:



3. Кобальт иондарының гидролизі және судың диссоциациялануы:



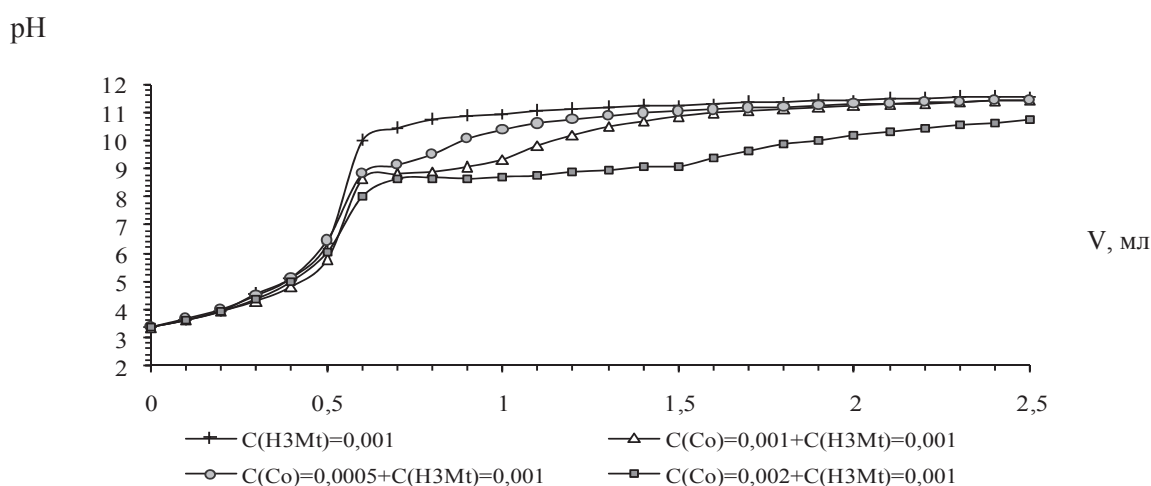
3 < pH < 4 кезінде метал иондарының қатысында қышқылдың бейтараптану қысықтары қышқылдың өзінің титрлеу қысықтарына сәйкес келеді. Бұл осы аймақта комплекстүзілу болмайтынын білдіреді. H_3Mt бейтараптау қысығы $Co(II)$ иондарының қатысында pH > 4 мәндерінде кемиді. pH = 7,5 жақын аймақта гидроксокомплексдердің тұнбаға түсуі жүре бастайды. Сілтілік ортада кобальт-иондары $CoMt^-$ комплекске байланысады. Қышқыл ортаға ауысу кезінде бұл бөлшекке тағы екі протонның кезектесіп қосылуы жүреді. Сонымен, $Co(II) : H_3Mt = 1 : 1$ қатынасында $CoH_2Mt^+ ; CoHMt^+ ; CoMt^-$ комплексті қосылыстары түзіледі деп қорытындылауға болады.



3-сурет – Ерітінділердің потенциометрлік титрлеу қисықтары

Комплекстердің қатынастары $\text{Co(II)} : H_3Mt = 1:1, 2:1$ болатын ерітінділердің титрлеу қисықтарын салыстырған кезде бірінші буферлік ортада ($\text{pH} \approx 3,5 \div 8$) компоненттерінің қатынасы $2:1$ болатын, кобальт ионының қатысында қышқылдың бейтараптану қисығы $\text{Co(II)} : H_3Mt = 1:1$ қатынастағы титрлеу қисықтары мен сәйкес келеді. H_3Mt – ден Co(II) мен $2:1$ дағы титрлеу қисықтарының формасында pH 8-ден 10-ға дейінгі аралықта біршама өзгерістер байқалады. Бұл $2:1$ құрамындағы кобальт-иондарының алма қышқылымен H_3Mt мен комплекстік қосылыстар түзетінін білдіреді.

Компоненттерінің қатынастары $\text{Co(II)} : H_3Mt = 1: 2$ болатын ерітіндінің титрлеу қисығы pH 3,5 тен 3,8 ке дейін ортада $\text{Co(II)} : H_3Mt = 1: 1$ қатынастағы ерітіндінің титрлеу қисығымен сәйкес келеді. Содан кейін pH 8,5 ден 10,5 ке дейінгі аралықта $1:1$ қатынастағы титрлеу қисығымен салыстырғанда күрт артып кетеді, бұл құрамы $1:1$ болатын комплекспен салыстырғанда тұрақтылығы төмен, құрамы $1:2$ комплекстік қосылыстардың түзілуінен болуы мүмкін. Анықталынған комплексті бөлшектердің тұрақтылық константаларының мәндері CoHMt үшін $\lg\beta=4,31$, Co(HMt)_2^{2-} $\lg\beta=3.20$, $\text{Co}_2\text{HMt}^{2+}$ $\lg\beta=5.43$.

4-сурет – $\text{Co(II)} - H_3Mt$ (титрант – KOH; $I=0,1$) жүйесінің потенциометриялық титрлеу қисықтары

Қорытынды

Сонымен, спектрофотометрия және рН – метрлік титрлеу әдістерімен Co(II) – алма қышқылы жүйесінде комплексті қосылыстардың тү-

зілуі анықталды. Түзілген комплекстердің құрамы $\text{Co(II)} : \text{H}_3\text{Mt} = 1:1, 1:2$ және $2:1$. Бұл комплекстердің салыстырмалы тұрақтылықтары келесі қатарда артады: $\text{Co(II)} : \text{H}_3\text{Mt} = 1:2 < 1:1 < 2:1$.

Әдебиеттер

- 1 Самир Абу Али, Добрынина Н.А., Мартыненко Л.И. Сирек элементердің алма қышқылымен сулы ерітінділерде комплекстүзуін рН-метрлік зерттеу // Бейорг.химия журн. – 1980. – Т. 25, № 11. – Б. 2977-2980.
- 2 Демьянчук Л.С., Костромина Н.А. Қорғасынның (II) алма және шарап қышқылдарымен сулы ерітінділерде комплекстүзуі // Бейорг.химия журн. – 1984. – Т. 29, № 11. –Б. 2807-2809.
- 3 Пятницкий И.В. Кобальттың аналитикалық химиясы. – М.: Мир, 1965. – 260 б.

References

- 1 Samir Abu Ali, Dobrynina N.A., Martynenko L.I. pH-metric study of complex formation of rare-earth elements with malic acid in aqueous solutions [*pH-metricheskoye izucheniye kompleksoobrazovaniya redko-zemel'nykh elementov s yablochnoy kislotoy v vodnykh rastvorakh*]. Zhurn. neorg. khimii - J. Inorg. Chemistry, 1980. 25(11), P.2977-2980.
- 2 Demyanchuk L.S., Kostromina N.A. Complex formation of lead (II) with malic and tartaric acids in aqueous solutions [*Kompleksoobrazovaniye svintsa (II) s yablochnoy i vinnoy kislotami v vodnykh rastvorakh*] // Zhurn. neorg. khimii - J. Inorg. Chemistry, 1984, 29(11). P.2807-2809.
- 3 Pyatnitskiy I.V. Analytical chemistry of cobalt [*Analiticheskaya khimiya kopal'ta*]. Moscow: Mir, 1965. 260 p.