

SLEDOVANIE PODMIENOK TVORBY ZLÚČENÍN PYROGALOLU S MOLYBDÉANMI A VOLFRÁMANMI

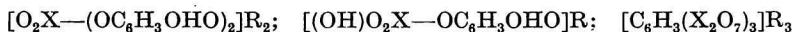
EDUARD PLŠKO

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Alkalické molybdénany a volfrámany reagujú vo vodnom roztoku s niektorými polyfenolmi s hydroxylovými skupinami v *orto*-polohe za vzniku farebných produktov. S uvedenými polyfenolmi reagujú okrem toho aj zlúčeniny kobaltnaté [1], železité [2], hlinité [3] a titaničité [4].

V literatúre sa opisuje syntéza radu zlúčenín polyfenolov s molybdénanmi a volfrámanmi [5, 6, 7, 8, 9] o rôznom pomere komponentov. Pri týchto zlúčeninách sa udáva zloženie v tuhom stave. Dosiaľ sa však podrobnejšie neskúma- lo, vyjmúc sústavu molybdénan—pyrokatechín [10], aké ióny sa za rozličných podmienok nachádzajú v roztokoch, čiže v akej oblasti pH existujú jednotlivé produkty týchto sústav.

Zo zlúčenín pyrogalolu s molybdénanmi, resp. volfrámanmi boli bezpečne syntetizované [9] látky o pomere zložiek 2 Pg : X, Pg : X a Pg : 6 X (kde Pg = = pyrogalol, X = Mo, W). Weinland [9] tieto zlúčeniny vyjadruje vzorcami:



V tejto práci sa sledujú podmienky vzniku jednotlivých uvedených zlúčenín vo vodnom roztoku za použitia spektrálne fotometrických metód.

Experimentálna časť

Základné roztoky boli o koncentrácii 0,01 M a pripravili sa navážením vypočítaného množstva preparátov čistoty p. a.

Extinkcia pripravených sústav sa merala spektrálnym fotometrom vlastnej konštrukcie [11] pri teplote 20 °C.

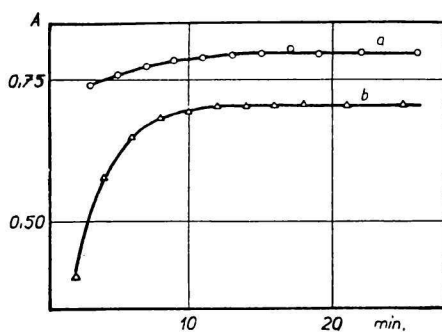
Roztok pyrogalolu zmiešaný s roztokom molybdénanu sodného poskytuje oranžové a pri vyšších koncentráciách červené sfarbenie, kým s roztokom volfrámanu sodného žlté sfarbenie. Extinkcia týchto sústav sa však po zmiešaní v priebehu času mení (obr. 1). Ako vidieť, po určitej dobe dosiahne konštantnú hodnotu, takže sa všetky vzorky merali 15 minút po príprave.

Zmeny v sledovaných sústavách spôsobené rôznou kyslosťou prostredia sa zisťovali tak, že sa merala extinkcia týchto sústav pri rôznom pH (obr. 2 a 3). Rôzna kyslosť prostredia sa dosiahla pomocou acetátového tlmivého roztoku, ktorého ióny neovplyvňujú meranú hodnotu [10]. Najnižšie hodnoty pH sa nastavili prídavkom H_2SO_4 .

Na krivke znázorňujúcej priebeh extinkcie sústavy pyrogalol—molybdénan sodný v závislosti od pH vidieť dve zdržania. Jedno je pri $\text{pH} > 6$, kým druhé v oblasti $\text{pH} = 3,5$, z čoho možno usudzovať, že v danej sústave vznikajú v závislosti od pH dve rozličné zlúčeniny. Uvedený predpoklad potvrdzuje aj rôzny charakter absorpčnej krivky tejto sústavy v závislosti od pH. Z obr. 4 jasne vidieť, že absorpčná krivka pri $\text{pH} > 5$ je iná než pri $\text{pH} < 4,2$. V sústavách obsahujúcich volfráman sodný sa zdržanie v oblasti $\text{pH} = 3,5$, ako aj rozdielny charakter absorpčných kriviek tak zreteľne neprejavuje (obr. 5).

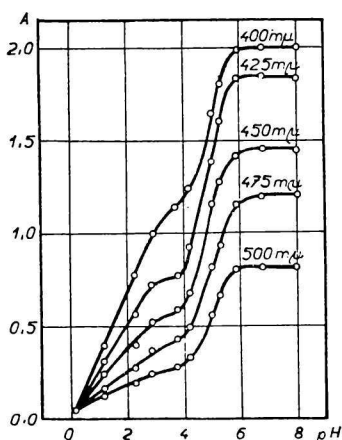
Pri vysokých hodnotách pH, kde opäť nastáva rozklad farebného komplexu, meranie je veľmi sťažené oxidáciou pyrogalolu vzdušným kyslíkom, takže sa meralo len do pH = 8. Na závislosti extinkcie sledovaných sústav od pH vidieť, že v oblasti od pH = 6 do pH = 8 nenastávajú v roztoku nijaké podstatnejšie zmeny, ktoré by ovplyvňovali extinkciu sústavy.

Na základe získaných výsledkov chovania sledovaných sústav v závislosti od pH sa tieto sústavy pri pH = 6,8 a pH = 3,4 podrobili výskumu metódou izomolárných sérií

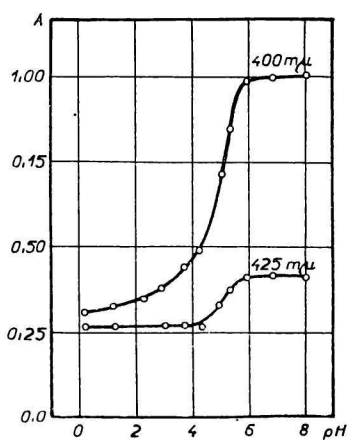


Obr. 1.

- a) 1 ml 0,01 M- Na_2MoO_4 + 2 ml 0,01 M-Pg + 10 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o pH = 6,8. Fotometrované pri 400 m μ , interval 5 m μ , kyveta 1 cm.
 b) 1 ml 0,01 M- Na_2WO_4 + 2 ml 0,01 M-Pg + 4 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o pH = 6,8. Fotometrované pri 400 m μ , interval 5 m μ , kyveta 1 cm.

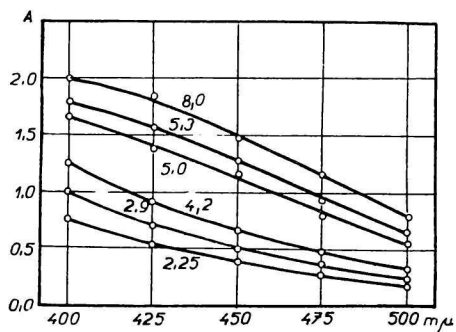


Obr. 2. 1 ml 0,01 M- Na_2MoO_4 + 2 ml 0,01 M-Pg + 5 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku, interval 5 m μ , kyveta 1 cm.

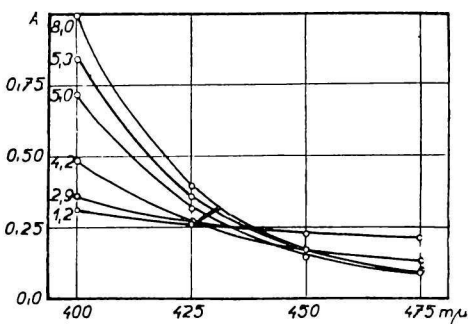


Obr. 3. 1 ml 0,01 M- Na_2WO_4 + 2 ml 0,01 M-Pg + 7 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku, interval 5 m μ , kyveta 1 cm.

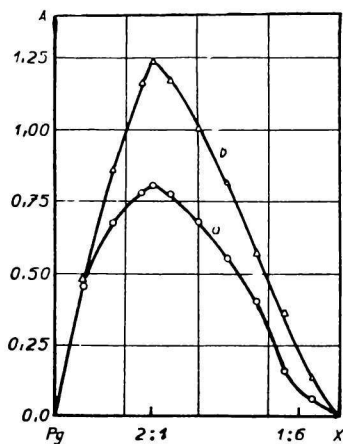
[12], aby sa zistilo zloženie iónov, ktoré sú v sledovaných sústavách za týchto podmienok (obr. 6 a 7). Pretože zlúčenina existujúca pri $\text{pH} < 6$ je stála v širšej oblasti pH a molárny extinkčný koeficient týchto zlúčení v porovnaní so zlúčeninami existujúcimi v oblasti $\text{pH} = 3,5$ je približne raz taký veľký (uvedené okolnosti sú najzávažnejšie čo do použi-



Obr. 4. 1 ml 0,01 M- Na_2MoO_4 + 2 ml 0,01 M-Pg + 5 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku, interval $5\text{ m}\mu$, kvjeta 1 cm.



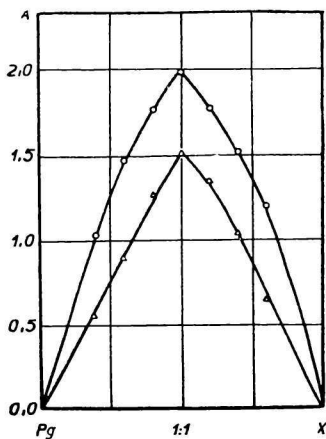
Obr. 5. 1 ml 0,01 M- Na_2WO_4 + 2 ml 0,01 M-Pg + 7 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku, interval $5\text{ m}\mu$, kvjeta 1 cm.



Obr. 6.

a) x ml 0,01 M- Na_2MoO_4 + y ml 0,01 M-Pg + 10 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o $\text{pH} = 6,8$; $x + y = 3$. Fotometrované pri $400\text{ m}\mu$, interval $5\text{ m}\mu$, kvjeta 1 cm.

b) x ml 0,01 M- Na_2WO_4 + y ml 0,01 M-Pg + 10 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o $\text{pH} = 6,8$; $x + y = 6$. Fotometrované pri $400\text{ m}\mu$, interval $5\text{ m}\mu$, kvjeta 1 cm.

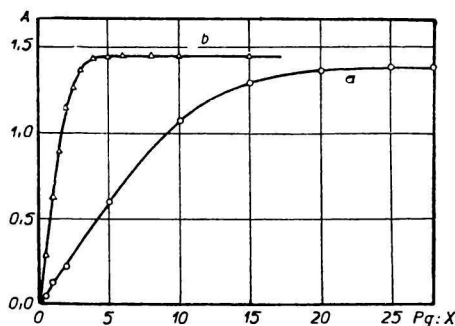


Obr. 7.

a) x ml 0,01 M- Na_2MoO_4 + y ml 0,01 M-Pg + 5 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o $\text{pH} = 3,4$; $x + y = 5$. Fotometrované pri $400\text{ m}\mu$, interval $5\text{ m}\mu$, kvjeta 1 cm.

b) x ml 0,01 M- Na_2WO_4 + y ml 0,01 M-Pg + 5 ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o $\text{pH} = 3,4$; $x + y = 10$. Fotometrované pri $400\text{ m}\mu$, interval $5\text{ m}\mu$, kvjeta 1 cm.

teľnosti týchto zlúčenín z hľadiska analytickej chémie), zmerala sa za daných podmienok aj extinkcia v monovariantných sústavách obsahujúcich konštantnú koncentráciu X a meniacu sa koncentráciu pyrogalolu (obr. 8). Výsledky týchto meraní umožňujú výpočet konštanty nestálosti farebných iónov nachádzajúcich sa v roztoku.



Obr. 8.

a) 1 ml 0,01 M- Na_2MoO_4 + x ml 0,02 M-Pg v 1 M acetátovom tlmivom roztoku o pH = 6,8 + y ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o pH = 6,8; $x + y = 25$. Fotometrované pri 400 μm , interval 5 μm , kvveta 1 cm.

b) 2 ml 0,01 M- Na_2WO_4 + x ml 0,02 M-Pg v 1 M acetátovom tlmivom roztoku o pH = 6,8 + y ml 1 M acetátového tlmivého roztoku o pH = 6,8; $x + y = 15$. Fotometrované pri 400 μm , interval 5 μm , kvveta 1 cm.

Diskusia

Merania extinkcie v izomolárnych sériách vykonané pri pH = 6,8 ukazujú, že za daných podmienok vznikajú v roztoku farebné ióny v molárnom pomere $X : 2 \text{ Pg}$, kým pri pH = 3,4 sú v roztoku farebné ióny, v ktorých je molybdénan, resp. volfráman zlúčený s pyrogalolom v pomere zložiek 1 : 1. Zistené zníženie adendov so znížením pH je v súhlase s pravidlom platiacim pre zlúčeniny slabých kyselín. Existencia dipyrogalolátu v neutrálnom prostredí a monopyrogalolátu v kyslom prostredí súhlasí i s Weinlandovými [9] poukazmi, že dipyrogaloláty možno získať z amoniakového, resp. pyridínového prostredia, kým monopyrogaloláty z kyslého prostredia.

Z prehnutého tvaru kriviek znázorňujúcich výsledky merania extinkcie v izomolárnych sériách pri pH = 6,8 (obr. 6), ako aj oblého tvaru závislosti extinkcie od koncentrácie pyrogalolu (obr. 8) možno usudzovať, že nejde o ióny extrémne pevné. Kvantitatívne možno stálosť uvedených zlúčenín hodnotiť pomocou ich konštant nestálosti, ktoré je možné vypočítať za použitia údajov na obr. 8. Ako vidieť, určitým dosť značným nadbytkom pyrogalolu sa dosiahne stav, pri ktorom sa už ďalším prídavkom pyrogalolu extinkcia nezvyšuje. V tomto stave možno považovať rovnováhu za extrémne posunutú na stranu tvorby farebného iónu. Na základe tejto maximálnej hodnoty extinkcie možno vypočítať molárny extinkčný koeficient vznikutej farebnej

zlúčeniny a ďalej jej rovnovážnu koncentráciu v ostatných prípadoch. Z rovnovážnej koncentrácie farebnej zlúčeniny možno na základe znalosti jej zloženia a analytických koncentrácií zložiek vypočítať aj ich rovnovážne koncentrácie. Tieto údaje umožňujú výpočet konštanty nestálosti farebného komplexu za daných podmienok.

V dôsledku toho, že za experimentálnych podmienok ($\text{pH} = 6,8$) vzniká v roztoku komplex, ktorý možno schematicky označiť XPg_2 , konštantu nestálosti sa vypočíta z rovnice

$$K = \frac{[\text{X}][\text{Pg}]^2}{[\text{XPg}_2]},$$

pričom koncentrácie jednotlivých zložiek nahradzujú ich aktivitu.

Na základe experimentálnych hodnôt (obr. 8, tab. 1) poskytuje výpočet konštant nestálosti tieto priemerné výsledky:

$$K_{\text{MoPg}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}; \quad K_{\text{WPg}_2} = 4,6 \cdot 10^{-8}$$

Tabuľka 1

Sústava Mo—Pg				
Maximálna extinkcia pri 400 m μ : 1,39 Analytická koncentrácia Na_2MoO_4 : $3,84 \cdot 10^{-4}$ M				
Analyt. [Pg]	$3,84 \cdot 10^{-4}$	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	
A_{400}	0,127	0,226	0,599	
[MoPg ₂]	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	
[Mo]	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	
[Pg]	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	
K	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	
Priemerná hodnota $K = 2,1 \cdot 10^{-6}$				
Sústava W—Pg				
Maximálna extinkcia pri 400 m μ : 1,45 Analytická koncentrácia Na_2WO_4 : $1,18 \cdot 10^{-3}$				
Analyt. [Pg]	$5,90 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$
A_{400}	0,294	0,628	0,902	1,15
[WPg ₂]	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$5,13 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$9,45 \cdot 10^{-4}$
[W]	$9,36 \cdot 10^{-4}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$
[Pg]	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$
K	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
Priemerná hodnota $K = 4,6 \cdot 10^{-8}$				

Z konštant nestálosti vidieť, že zlúčenina volfrámanu je stabilnejšia než zlúčenina molybdénanu. Sila kyselín kovov v danej skupine periodickej sústavy slabne so vzrastajúcou atómovou váhou uvažovaného kovu, v dôsledku čoho sú zásadité vlastnosti kyseliny volfrámovej silnejšie než kyseliny molybdénovej. Na základe tejto analógie možno usudzovať, že zvyšky kyseliny molybdénovej a volfrámovej hrajú v komplexných zlúčeninách s pyrogalolom (a zaiste i s ostatnými polyfenolmi) pravdepodobne podobnú úlohu ako ťažké kovy.

Pomocou vykonaných meraní bolo možné vymedziť existenčnú oblasť monopyrogalolátov a dipyrogalolátov molybdénanov, resp. volfrámanov, avšak existenciu zlúčenín o vyššom obsahu molybdénanu, resp. volfrámanu nie je možné použitými metódami za daných experimentálnych podmienok zistiť. Slabý prehyb kriviek znázorňujúcich extinkciu izomolárnych sérií pri $\text{pH} = 6,8$ (obr. 6) pri pomere $6 X : \text{Pg}$ síce môže poukazovať na posuny rovnováhy spojené so vznikom iónov typu $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{X}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ (ako ich formuloval Weinland [9] podľa zloženia látok, ktoré zosyntetizoval), avšak toto zistenie na dôkaz existencie za daných experimentálnych podmienok nepostačuje.

Súhrn

Spektrálne fotometricky sa zistilo, že v sústave pyrogalol (Pg)—molybdénan, resp. volfráman sodný (X) vo vodnom roztoku existujú pri $\text{pH} = 6-8$ farebné ióny o pomere zložiek $2 \text{Pg} : X$ a v oblasti $\text{pH} = 3,5$ farebné ióny o pomere zložiek $\text{Pg} : X$.

Vypočítali sa konštanty nestálosti vznikajúcich dipyrogalolátov:

$$K_{\text{MoPg}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}; \quad K_{\text{WPG}_2} = 4,6 \cdot 10^{-8}$$

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПИРОГАЛЛОЛА С МОЛИБДАТАМИ И ВОЛЬФРАМАТАМИ

ЭДУАРД ПЛШКО

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Спектрофотометрически было определено, что в системе: пирогаллол (Pg)—молибденовокислый, или вольфрамвокислый натрий (X) присутствуют в водном растворе при $\text{pH} = 6-8$ цветные ионы с отношением компонент $2 \text{Pg} : X$ и в области $\text{pH} = 3,5$ цветные ионы с отношением $\text{Pg} : X$.

Для возникающих дипирогаллолатов были исчислены следующие константы нестойкости:

$$K_{\text{MoPg}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}; \quad K_{\text{WPG}_2} = 4,6 \cdot 10^{-8}$$

UNTERSUCHUNG DER BILDUNGSBEDINGUNGEN DER VERBINDUNGEN VON PYROGALLOL MIT MOLYBDATEN UND WOLFRAMATEN

EDUARD PLŠKO

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Spektralphotometrisch wurde festgestellt dass in dem Systeme Pyrogallol (Pg)—
Natriummolybdat oder Wolframat (X) in wässriger Lösung bei dem pH = 6—8 farbige
Ionen mit dem Verhältnisse der Komponenten 2 Pg : X, und in dem Gebiete von pH =
= 3,5 farbige Ionen mit dem Verhältnisse der Komponenten Pg : X existieren.

Es wurden die Unbeständigkeitskonstanten der entstehenden Dipyrogallolate be-
rechnet:

$$K_{\text{MoPg}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}; \quad K_{\text{WPg}_2} = 4,6 \cdot 10^{-8}$$

In die Redaktion eingelangt den 24. 5. 1957

LITERATÚRA

1. Weinland R. F., Döttinger A., *Z. anorg. allgem. Chem.* **102**, 223 (1918). —
2. Weinland R. F., Rinder K., *Chem. Ber.* **45**, 148, 1113 (1912). — 3. Weinland R. F., Danzel W., *Chem. Ber.* **47**, 737, 2753 (1914). — 4. Šmajderman S. J., *Ukrajín. chim. ž.* **23**, 92 (1957). — 5. Weinland R. F., Gaisser F., *Z. anorg. allgem. Chem.* **108**, 231 (1919). — 6. Weinland R. F., Huthman P., *Arch. Pharm.* **262**, 329 (1924). — 7. Weinland R. F., Gaisser F., *Z. anorg. Chem.* **150**, 222 (1926). — 8. Fernandes L., *Gazz. chim. ital.* **55**, 424 (1925). — 9. Weinland R. F., Babel A., Gross K., Mai H., *Z. anorg. Chem.* **150**, 177 (1926). — 10. Babko A. K., Ryčková T. N., *Ukrajín. chim. ž.* **17**, 198 (1951). — 11. Plško E., Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 250 (1956). — 12. Job P., *Ann. chim.* **8**, 113 (1928).

Došlo do redakcie 24. 5. 1957