

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ D-(+)-ВИННОЙ КИСЛОТОЙ И НИТРАТОМ СТРОНЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**Н.Дж.МУСАЕВА, С.Г.МАГЕРРАМОВА, Я.Х.ШАХВЕРДИЕВ,
А.Л.МУСТАФАЕВА***Бакинский Государственный Университет*

Методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии изучены изомолярные (изомоляльные) водные растворы D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция. Установлено, что продуктом основного взаимодействия является сильная комплексная кислота с соотношением компонентов 1:1. Определены константа равновесия реакции образования указанного комплекса и его удельное вращение.

Исследования комплексообразования иона стронция с некоторыми органическими кислотами дикарбонового ряда, в том числе и с винной кислотой, [1–3] показали, что между ними образуются нейтральные комплексы состава 1:1 и 1:2. В этих работах отсутствуют данные об оптической активности исследуемой системы и образуемого комплекса. Ранее нами были изучены изомолярные водные растворы D-(+)-винной кислоты и хлорида стронция [4]. Было показано, что в данной системе не имеет место образование нейтральных комплексов, а продуктом основного взаимодействия является сильная комплексная кислота с соотношением компонентов 1:1. Были вычислены константа равновесия реакции присоединения, а также удельное вращение, образуемой оптически активной комплексной кислоты ($K_C = 0,39 \pm 0,04$, $[\alpha]_D^{20} = -23,0$) [4]. В настоящей работе хлорид стронция был заменен на нитрат стронция.

Методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии изучены изомолярные (изомоляльные) водные растворы D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция ($C = 1 \text{ моль/л}$). Анализ экспериментальных данных требует сравнения опытных кривых состав-свойство изомолярных растворов с кривыми, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами, в связи с чем возникает необходимость исследования растворов отдельных компонентов системы в данном растворителе теми же методами и нахождения уравнений зависимости соответствующих свойств

от концентрации компонента в растворе. Оптическая активность (α_D^{20}), понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) и рН водных растворов D-(+)-винной кислоты достаточно хорошо изучены [5–7]. Величина угла вращения плоскости поляризации водных растворов D-(+)-винной кислоты дается уравнением

$$\alpha_D^{20} = \frac{13,59C_m}{91,98 + C_m} \quad (1)$$

где C_m -число граммов оптически активной D-(+)-винной кислоты в 100 мл. раствора.

Зависимость понижения температуры замерзания водных растворов D-(+)-винной кислоты хорошо описывается уравнением ($m \leq 1 \text{ моль/кг}$)

$$\Delta T_{\text{зам}} = 2,044m \quad (2)$$

где m -моляльность раствора D-(+)-винной кислоты.

Зависимость рН водных растворов D-(+)-винной кислоты хорошо описывается уравнением ($C \leq 1 \text{ моль/л}$)

$$\text{pH} = 1,31 - 0,255 \ln C \quad (3)$$

где C - молярность раствора D-(+)-винной кислоты .

Уравнения зависимостей понижения температуры замерзания и рН водных растворов нитрата стронция в литературе отсутствуют. Нами определены понижения температуры замерзания,а также рН водных растворов нитрата стронция при различных концентрациях последнего. Зависимость понижения температуры замерзания водных растворов от концентрации нитрата стронция представлена на рис.1.

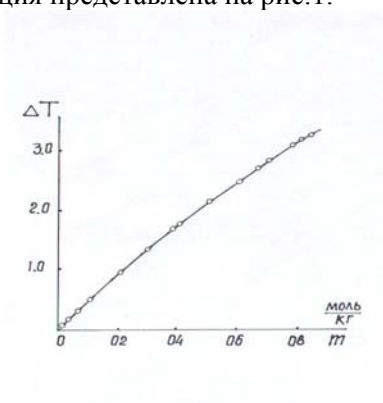


Рис. 1 Зависимость понижения температуры замерзания водных растворов от концентрации нитрата стронция.

Кривые такого типа могут быть описаны уравнением вида

$$\Delta T = A \cdot m^B \quad (4)$$

где A и B константы уравнения.

Уравнение (4) может быть приведено к линейному виду

$$\ln \Delta T_{\text{зам}} = a + B \ln m \quad (5)$$

где $a = \ln A$

На рис.2 представлена зависимость $\ln \Delta T_{\text{зам}} = f(m)$ для растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, которая является линейной. Методом наименьших квадратов найдены константы этого уравнения: $A=3,92$, $B=0,897$.

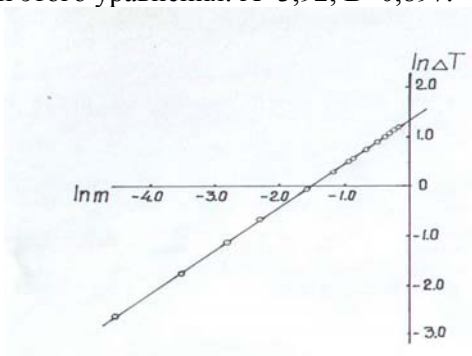


Рис.2 Зависимость $\ln \Delta T_{\text{зам}} = f(m)$ для растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Таким образом, зависимость понижения температуры замерзания водных растворов от концентрации нитрата стронция описывается уравнением

$$\Delta T_{\text{зам}} = 3,92 \cdot m^{0,897} \quad (6)$$

В случае изомолярных растворов вместо значений рН целесообразнее пользоваться концентрациями водородных ионов, а результаты рН-метрических измерений водных растворов нитрата стронция представлены в виде зависимости $[\text{H}^+] = f(C)$, которая имеет сравнительно сложный характер и не может быть описана одним единственным уравнением.

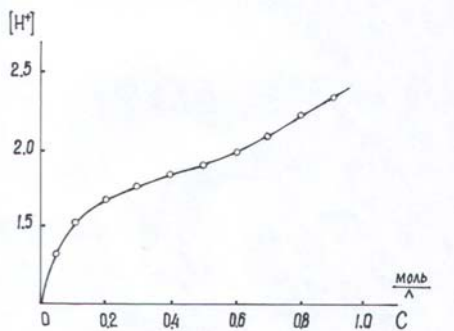


Рис.3 Зависимость концентрации водородных ионов водных растворов нитрата стронция от концентрации последнего.

В области концентраций $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($C \leq 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$) концентрация водородных ионов в растворе нитрата стронция определяется соотношением

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-4} C}{1 + 54,75C} \quad (7)$$

В области концентраций $0,1 \leq C \leq 0,9$ концентрация водородных ионов описывается следующим уравнением

$$[\text{H}^+] = 1,51 \cdot 10^{-6} e^{0,49C} \quad (8)$$

где C -молярность водного раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Уравнения (1-3, 6-8) позволяют вычислять величину вращения, понижения температуры замерзания и концентрацию ионов водорода изомольярных растворов в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами.

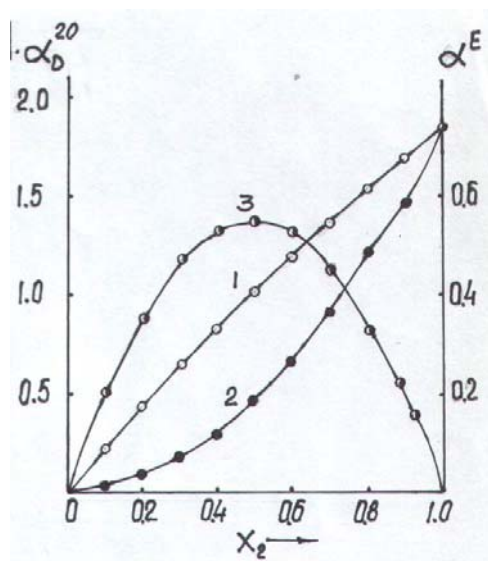


Рис.4 Оптическая активность изомольярных растворов D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция

На рис.4 представлена диаграмма оптической активности изомольярных растворов D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция ($C = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$). Наблюдается значительные понижения опытных величин вращения плоскости поляризации растворов ($\alpha_{\text{D.оп.}}^{20} = f(x)$ - кривая 1) по сравнению с величинами вращения, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами раствора ($\alpha_{\text{D.расч.}}^{\text{D}} = f(x)$ - кривая 2). Максимум отклонения опытных величин угла вращения от расчетных значений (α^{E}) приходится на соотношение компонентов 1:1 (кривая 3). Такое заметное понижение оптической активности в изомольярных растворах можно было

бы связать с протеканием в систем реакции с образованием нейтрального комплекса [1]



Протекание реакции (I) должно привести к значительному повышению концентрации водородных ионов вследствие образования сильной азотной кислоты. Измерение pH изомолярных растворов D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция ($C = 1 \text{ моль/л}$) подтверждает протекание реакции (I). pH изомолярных растворов в широком интервале состава меньше единицы, что говорит в пользу образования в системе сильной кислоты (HNO_3), причем максимум отклонения концентрации водородных ионов от их расчетных значений, в предположении отсутствия взаимодействия, также приходится на соотношение компонентов 1:1. (рис.5)

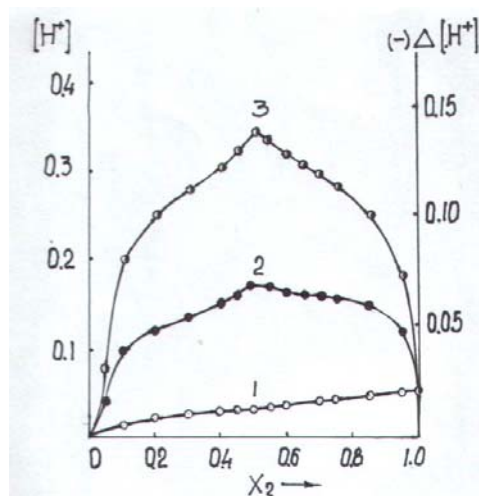


Рис.5 Концентрация водородных ионов в изомолярных растворах D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция ($C = 1 \text{ моль/л}$ $T=293K$)

1-экспериментальная кривая $[H^+] = f(x)$

2-расчетная кривая $[H^+] = f(x)$

3-кривая $\Delta[H^+] = f(x)$

Образование изомолярных (изомоляльных) растворов, согласно уравнению реакции, должно сопровождаться увеличением числа частиц и, как следствие, увеличением понижения температуры замерзания изомоляльных растворов. Однако, как показали результаты криоскопических измерений наблюдается некоторое уменьшение понижения температуры замерзания изомолярных растворов ($\Delta T_{\text{зам.}}^{\text{оп.}}$) по сравнению с их значениями, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между

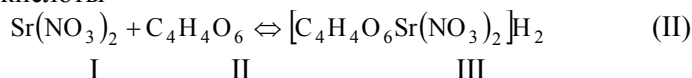
компонентами системы ($\Delta T_{\text{зам.}}^{\text{расч.}}$), при этом максимум отклонения $\delta(\Delta T)$ приходится также на соотношение компонентов 1:1. (см. табл.)

Таблица

**Результаты криоскопических измерений изомоляльных растворов
D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция ($m = 0,8 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$)**

№	$X_{\text{ВК}}$	$m_{\text{ВК}}$	$m_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$	$\Delta T_{\text{ВК}}$	$\Delta T_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$	$\Delta T_{\text{расч.}}$	$\Delta T_{\text{опыт.}}$	$-\delta(\Delta T)$
	0,000	0,1000	0,8000	0,000	3,2089	3,209	3,207	0,002
1	0,1221	0,0977	0,7023	0,1997	2,8551	3,055	2,969	0,086
2	0,2023	0,1618	0,6382	0,3307	2,6202	2,951	2,823	0,128
3	0,2853	0,22820	0,5718	0,4664	2,3743	2,841	2,696	0,145
4	0,3429	0,2743	0,5257	0,5607	2,2019	2,763	2,619	0,144
5	0,4067	0,3254	0,4746	0,6651	2,0089	2,674	2,496	0,178
6	0,4517	0,3614	0,4386	0,7387	1,8716	2,615	2,432	0,183
7	0,4923	0,3938	0,4062	0,8049	1,7471	2,552	2,366	0,186
8	0,5351	0,4281	0,3719	0,8750	1,6142	2,489	2,309	0,180
9	0,5740	0,4592	0,3408	0,9386	1,4926	2,431	2,256	0,175
10	0,5809	0,4647	0,3353	0,9498	1,4710	2,421	2,242	0,179
11	0,6389	0,5111	0,2889	1,0447	1,2870	2,332	2,163	0,169
12	0,7009	0,5607	0,2393	1,1461	1,0869	2,233	1,159	1,074
13	0,7558	0,6046	0,1954	1,2358	0,9062	2,142	1,981	0,161
14	0,8702	0,6962	0,1038	1,4230	0,5138	1,937	1,825	0,112
15	1,000	0,8000	0,000	1,6352	0,000	1,635	1,635	0,000

Анализ полученных данных позволяет указать на протекание в системе химической реакции присоединения с образованием сильной комплексной кислоты



Данная реакция протекает с уменьшением числа частиц в растворе, что и приводит к некоторому уменьшению понижения температуры замерзания изомоляльных растворов. Таким образом, результатом взаимодействия D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция является не нейтральный комплекс, а сильная комплексная кислота III, диссоциирующая на комплексный анион $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ и ионы H^+ . Если учесть, что диссоциация сравнительно слабой винной кислоты будет подавлена в присутствии сильной кислоты, то можно допустить, что концентрация комплексной кислоты равна половине концентрации ионов водорода в растворе. Следовательно, зная исходные концентрации D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция, можно вычислить равновесные концентрации компонентов в растворе и константу равновесия реакции (II), которая равна $K_C = 0,49 \pm 0,04$. Оценка константы равновесия реакции (II) по данным криоскопических измерений подтверждает протекание этой реакции присоединения. Сделав предположение, что понижение температуры замерзания растворов, вызванное образующей комплексной кислотой, близко к таковому нитрата стронция (оба вещества дают в раствор одинаковое число ионов), можно вычислить кон-

станту равновесия, зная опытное значение понижения температуры замораживания растворов. Значение $K_C = 0,72 \pm 0,08$ сравнительно близка к значению константы равновесия этой реакции, полученного по данным рН-метрии. Некоторое расхождение значений K_C должно быть связано с допущением, сделанным во втором случае. Зная равновесные концентрации оптически активных компонентов раствора D-(+)-винной II и комплексной III кислот и принимая, что опытная величина угла вращения плоскости поляризации ($\alpha_{оп}$) аддитивно складывается из величин углов вращений оптически активных компонентов [8], можно вычислить удельное вращение комплексной кислоты, которая оказывается отрицательной и равной $[\alpha]_{DIII} = -13,65$. Некоторое отличие удельного вращения комплексной кислоты III от значения удельного вращения комплексной кислоты $[C_4H_4O_6 \cdot SrCl_2]H_2$, образуемой в системе $C_4H_4O_6-SrCl_2$ ($[\alpha]_D = -23,0$) должно быть связано с различием плотности зарядов анионов кислот, входящих во внутреннюю сферу комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букалов И.Е., Астахов К.В., Зимин В.И., Таиров В.С. Комплексные соединения стронция с некоторыми органическими кислотами дикарбонового ряда. //Журн. неорг. химии. Т.VII, вып.7, 1962, с.1577-1582.
2. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Т.И., Бельтюкова С.Б. Аналитическая химия стронция. М.: Наука. 1978, 221с.
3. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.:Атомиздат. 1979, 191с.
4. Шахвердиев Я.Х., Мусаева Н.Дж., Аскерова В.Р., Искендерова К.А. Исследование взаимодействия D(+)-винной кислоты и хлорида стронция в водных растворах. //Вестник БГУ. №1, 2003, с.52-58
5. Landolt, Вюмнустейн. Phisikalish-chemikal tabellen-Berlin. Verlag von Julius. Springer, 1905, 701 s.
6. Ходжаева С.Р., Шахвердиев Я.Х., Искендерова К.А. Исследование взаимодействия D(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия в водных растворах. / В сб. материалы научной конференции посвященной 80-летию Азерб. Демократической Республики. Баку. 1998, с.111.
7. Шахвердиев Я.Х. Физико-химические исследования двойных жидких систем, содержащих оптически активные компоненты. Автореферат канд. диссертации. АН.Аз.ССР, Баку. 1986, 22с.
8. Shakhverdiyev Ya.Kh. For the matter concerning using of polarimetry method in physical analysis of binary and multicomponent systems. / XVIII Ulusal kimya kongresi 5-9 temmuz 2004. Kars 2004, s.665.

**D-(+)-ÇAXIR TURŞUSU VƏ STRONSIUM NİTRATIN
SULU MƏHLULLARDA QARŞILIQLI TƏSİRİNİN TƏDQIQI**

**N.C.MUSAYEVA, S.Q.MƏHƏRRƏMOVA, Y.X.ŞAHVERDİYEV,
A.L.MUSTAFAYEVA**

XÜLASƏ

Polyarimetriya, krioskopiya və pH-metriya üsulları ilə D-(+)-çaxır turşusu və stronsium nitratın sulu məhlulları və onların izomolyar (izomolyal) məhlulları tədqiq olunmuşdur. Sistemdə komponentlərin 1:1 nisbətində qarşılıqlı təsiri nəticəsində əsas məhsul kimi güvvətli kompleks turşunun alınması qeyd edilmişdir. Reaksiyanın tarazlıq sabiti qiymətləndirilmiş və alınan kompleksin xüsusi fırlatma bucağı hesablanmışdır.

**RESEARCH OF INTERPLAY BETWEEN D-(+)-TARTARIC ACID AND
STRONTIUM NITRATE IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**N.C.MUSAYEVA, S.Q.MAHERREMOVA, Ya.Kh.SHAKHVERDIYEV,
A.L.MUSTAFAYEVA**

SUMMARY

Using the methods of polarimetric, crioscopic and pH-metric liquid solutions of D-(+)-acid tartaric and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and also their isomolare (isomolale) solutions were investigated. It was defined that a product of mutual force is strong complex acid in one by one (1:1) correlation of system components. An equilibrium constant (constante d'equilibre) of reaction and special rotation angle of given system was calculated.