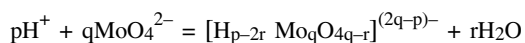


## Ispitivanje reakcije reverzibilnog formiranja klastera $[H_{p-2r} Mo_q O_{4q-r}]^{(2q-p)-}$ u zavisnosti od pH, koncentracije i temperature

*Spektrofotometrijskim ispitivanjem reakcije formiranja klastera molibdata utvrđeno je da molibdatni joni mogu reverzibilno formirati protonovane klasterne koji u zavisnosti od pH, koncentracije i temperature sadrže do 36 monomera i koji se u sistemu nalaze u rastvoru ili u obliku kristalnog taloga.*

### Uvod

Ravnotežna reakcija koja prikazuje reverzibilno formiranje kompleksa vezivanjem protona, u slučaju  $MoO_4^{2-}$ , može biti prikazana jednačinom (Emeleus 1978):



U ovoj reakciji klaster  $[H_{p-2r} Mo_q O_{4q-r}]^{(2q-p)-}$  je okarakterisan kombinacijom (p, q), gde je sa p označen broj protona, a sa q broj molibdenovih monomera koji su potrebni za formiranje klastera. Jedan od najuspešnijih reakcionih modela (Emeleus 1978), čija je primenljivost na klasterne molibdata ispitivana u ovom radu, predviđa da koncentracija klastera oblika (p, q) zavisi od pH rastvora i koncentracije metala, tako da pri visokim koncentracijama molibdena (0.01 M), sa porastom koncentracije vodoničnih jona, dominiraju veći klasteri. Cilj ovog rada je ispitivanje reverzibilnog formiranja različitih klastera molibdata oblika (p, q) u vodenim rastvorima, u zavisnosti od pH vrednosti, temperature i koncentracije molibdata, kao i njihova termodinamička i kinetička stabilnost.

### Materijal i metode

Sve upotrebljavane hemikalije bile su *p.a.* kvaliteta ( $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ , Merck;  $HClO_4$ , Merck;  $NaClO_4$ , Merck;  $NaOH$ , Merck). Za održavanje konstantne jonske jačine korićen je rastvor  $NaClO_4$  koncentracije 3.73 M, tako da je ukupna koncentracija  $Na^+$  jona uvek bila 3.00 M. Za regulisanje pH vrednosti korićena je  $HClO_4$  koncentracije 5.62 M, odnosno rastvor  $NaOH$  koncentracije 2.00 M.

Apsorpcioni spektri su snimani na spektrofotometru GBC UV-Vis CINTRA 10. Za merenje pH vrednosti korićen je pH-metar i univerzalni indikatorski papir (Merck). Apsorpcioni spektri snimljeni su 30 min nakon pripreme rastvora. Pre snimanja apsorpcionih spektara rastvori su filtrirani.

### Rezultati i diskusija

#### 1. Apsorpcioni spektri klastera

$[H_{p-2r} Mo_q O_{4q-r}]^{(2q-p)-}$  u zavisnosti od kiselosti sredine i koncentracije molibdata

Na slici 1a prikazani su apsorpcioni spektri rastvora  $Na_2MoO_4$  koncentracije 0.10 M u zavisnosti od pH. Dobijeni rezultati pokazuju da se sa povećanjem koncentracije  $H^+$  jona u rastvoru od pH 7.00 do pH 1.00 apsorpcioni spektar pomera ka oblasti većih talasnih dužina, što ukazuje na povećanje broja monomera  $MoO_4^{2-}$  u klasteru (Validžić 2004). Daljim povećanjem kiselosti rastvora nije došlo do promene izgleda spektra. Povećanje broja monomera u klasteru utvrđeno je i na pH 7.00 pri povećanju koncentracije molibdata (slika 1b) od 0.01M do 1.00 M. Slični rezultati su dobijeni i na pH 4.00 i 1.00.

#### 2. Određivanje sastava klastera u zavisnosti od kiselosti sredine

Za formiranje klastera se troše  $H^+$  joni dodati u rastvor (Validžić 2004), tako da je izračunato pH uvek manje od izmerenog pH. Iz osnovnih stehiometrijskih zakona izvedena je jednačina:

*Dragana Vasić (1987), Beograd, Gogoljeva 102/5, učenica 3. razreda XIII Beogradske gimnazije*

Tabela 1. Odnos  $R = p/q$  i mogući klasteri u zavisnosti od kiselosti sredine

HClO <sub>4</sub> u rastvoru (M)	Izračunata pH vrednost	Izmerena pH vrednost	R	Mogući klasteri (p, q)
$1 \cdot 10^{-4}$	4.00	6.50	0.0	(0, 1)
$1 \cdot 10^{-2}$	2.00	6.20	0.1	(0, 1)
$1 \cdot 10^{-1}$	1.00	5.50	1.0	(8, 7)
$1.2 \cdot 10^{-1}$	0.95	4.00	1.1	(14, 12), (8, 7)
$1.4 \cdot 10^{-1}$	0.85	3.40	1.4	(16, 12), (10, 7), (12, 8)
$2 \cdot 10^{-1}$	0.70	1.50	1.7	(64, 36), (32, 18)
$2.3 \cdot 10^{-1}$	0.64	1.00	2.0	(64, 36)

$$R = \frac{c_k - \frac{V_k}{V} - 10^{-\text{pH}}}{c_{M_0}} \quad (1)$$

gde su  $c_k$  i  $V_k$  koncentracija, odnosno zapremina do date HClO<sub>4</sub>,  $V$  zapremina rastvora, pH izmerena pH vrednost, a  $c_{M_0}$  ukupna koncentracija molibdata u rastvoru. Iz jednačine (1) se može izračunati moljski odnos  $R = p/q$  u kom reaguju H<sup>+</sup> joni i monomeri klastera. Dobijene vrednosti R date su u tabeli 1. Iz vrednosti R do sada poznatih klastera (Emeleus 1978) može se odrediti koji klasteri preovlađuju pri izmerenoj pH vrednosti rastvora.

Rezultati prikazani u tabeli 1 u saglasnosti su sa ispitivanim reakcionim modelom primenjenim na klaster molibdata. Pri nižim pH vrednostima nastaju klasteri sastavljeni od više monomera, čiji su apsorpcioni spektri pomereni ka većim talasnim dužinama. Pri pH < 1 prestaje formiranje većih klastera.

### 3. Ispitivanje reverzibilnosti reakcije

Sa slike 1c može se videti da se apsorpcioni spektar snimljen na pH 7.00 (kriva 1) pomera ka većim talasnim dužinama sa povećanjem kiselosti na pH 4.00 (kriva 2), a zatim pomera prema manjim talasnim dužinama pri daljem smanjenju kiselosti do pH 5.50 (kriva 3) i dalje do pH 7.00 (kriva 4). Iz ovoga se može zaključiti da je reakcija reverzibilna i da sastav klastera zavisi samo od pH vrednosti sredine, a ne i od sastava polaznih klastera.

### 4. Ispitivanje kinetike obrazovanja klastera molibdata u zavisnosti od kiselosti sredine

Kinetika reverzibilnog obrazovanja klastera Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ispitivana je praćenjem promene apsorbanije rastvora na talasnoj dužini 320 nm u zavisnosti od vremena, pri ukupnoj koncentraciji

molibdata 0.01 M i na pH 0.73 i 0.43 (obrazovanje klastera), i pH 7.00 (disocijacija klastera). Dobijene su eksponencijalne kinetičke krive. Apsorbancija na fiksnoj talasnoj dužini se menja prema jednačinama (Schmidt 1982):

$$A_t = A_0 (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

u slučaju obrazovanja klastera, kada apsorbanija raste, odnosno

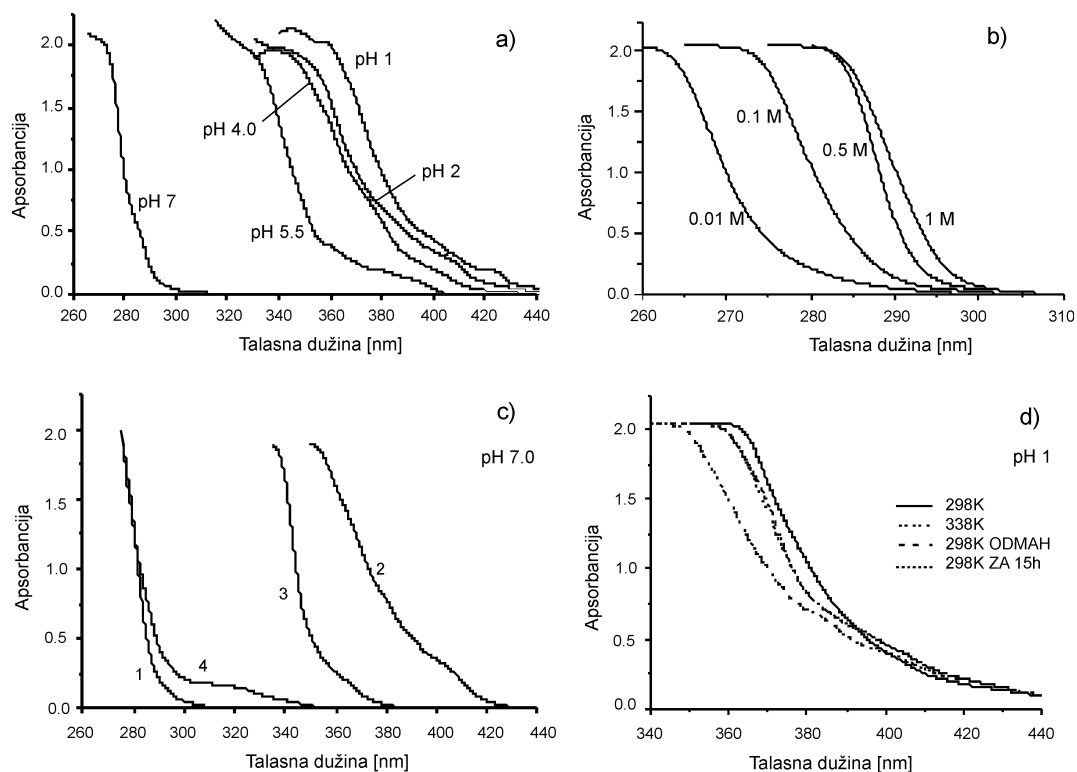
$$A_t = A_0 e^{-kt} \quad (3)$$

u slučaju disocijacije klastera, kada vrednost apsorbanije opada. U jednačinama (2) i (3)  $A_t$  je vrednost apsorbanije u trenutku  $t$ ,  $A_0$  – apsorbanija u trenutku postizanja ravnoteže,  $t$  – vreme u sekundama, a  $k$  – konstanta brzine reakcije pri određenoj pH vrednosti. Logaritmovanjem jednačina (4), odnosno (5), dobijaju se jednačine pravih, čiji nagibi predstavljaju konstante brzina reakcije formiranja klastera,  $k_f$ , i konstantu brzine razlaganja klastera,  $k_b$ . Odnos  $K = k_f/k_b$  predstavlja konstantu ravnoteže reakcije (Wilkins 1991). Na pH 0.43 i 0.73 dobijene su vrednosti  $k_f = 0.038 \pm 0.002$  i  $k_b = 0.164 \pm 0.015$ , i vrednost konstante ravnoteže  $K = 2.3 \times 10^{-1}$ .

Dobijeni rezultati pokazuju da je proces disocijacije klastera brži od reakcije njegovog formiranja, kao i da brzina formiranja klastera ne zavisi od kiselosti rastvora u opsegu pH od 0 do 1, gde se formiraju klasteri sa većim brojem monomera. Konstanta ravnoteže pokazuje da su veći klasteri kinetički manje stabilni od manjih.

### 5 Ispitivanje stabilnosti klastera u rastvoru u zavisnosti od temperature

Apsorpcioni spektri rastvora na pH 1.00, pH 2.00, pH 4.00 i pH 7.00 snimljeni su na 25°C (298K)



Slika 1.

Apsorpcioni spektri a) 0.1 M rastvora  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  u zavisnosti od pH; b) 0.01 M (1), 0.1 M (2), 0.5 M (3) i 1.00 M (4) rastvora  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  na pH 7; c) 0.1 M rastvora  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  na pH 7 (1), nakon smanjenja pH na pH 4 (2), nakon povećanja pH na pH 5.5 (3) i nakon daljeg povećanja pH na pH 7 (4); d) 0.1 M rastvora molibdata na pH 1 na temperaturi 298 K, zagrejanih do temperature 338 K i ohlađenih do 298 K odmah i posle 15 h.

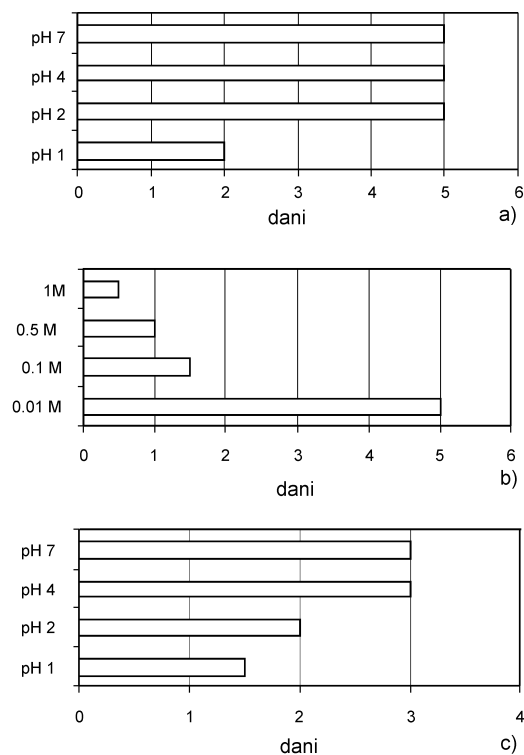
Figure 1.

Absorption spectra of a) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  vs. pH; b) 0.01 M (1), 0.1 M (2), 0.5 M (3) i 1.00 M (4)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  at pH 7; c) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  at pH 7 (1), after decreasing pH to pH 4 (2), after increasing pH to pH 5.5 (3) and after further increasing pH to pH 7 (4); d) 0.1 M molybdate solution at pH 1 and 298 K, heated to 338 K and cooled to 298 K immediately and after 15 h.

30 min nakon pripreme. Snimanje je ponovljeno nakon zagrevanja rastvora do 80°C (253 K) tokom jednog časa i nakon hlađenja do 25°C (slika 1d). Slični rezultati su dobijeni na pH 2.00. Iz dobijenih spektara se može zaključiti da se viši klasteri talože iz rastvora ili razlažu na klasteru sa manjim brojem monomera. Nakon hlađenja rastvora u sistemu dolazi do ponovnog pojavljivanja klastera sa većim brojem monomera. Na pH 4.00 i pH 7.00 nije bilo značajnih promena u izgledu apsorpcionog spektra. To potvrđuje veću termodinamičku stabilnost nižih klastera u odnosu na više.

### 3.6 Ispitivanje stabilnosti klastera u rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti i koncentracije molibdata

Klasteri koji se formiraju na manjim pH vrednostima i višim koncentracijama molibdata su manje stabilni u rastvoru od onih koji se formiraju na višim pH vrednostima i pri nižim koncentracijama (slika 2). Pojava taloga je praćena pomeranjem spektra ka nižim talasnim dužinama, bez promene pH vrednosti. Dobijeni rezultati mogu se objasniti taloženjem viših klastera u protonovanom obliku usled njihove manje termodinamičke stabilnosti u odnosu na niže klasteru.



Slika 2 . Stabilnosti klastera u zavisnosti od vremena, pH, koncentracije molibdata i temperature

Figure 2. Stability of clusters vs time, molybdate concentration and temperature.

## Zaključak

Molibdatni joni u rastvoru reverzibilno formiraju protonovane klasterne sa različitim brojem monomera, koji zavisi od pH vrednosti i ukupne koncentracije molibdata. Pri povećanju broja monomera u klasteru smanjuje se termodinamička i kinetička stabilnost klastera.

Klasteri sa visokim brojem monomera kinetički su manje stabilni od nižih klastera, promenom pH ili temperature lako disosuju na niže klasterne ili se talože u kristalnom obliku. Brzina formiranja klastera u intervalu pH 0 do 1, ne zavisi od pH. Stabilnost klastera u rastvoru se smanjuje sa povećanjem pH, koncentracije i temperature. Ponovno formiranje viših klastera nakon hladjenja rastvora ukazuje da pri

nižim temperaturama i pri niskim pH vrednostima prevlađuju viši klasteri, a pri višim temperaturama zastupljeniji su niži klasteri.

**Zahvalnost.** Zahvaljujem se dr Ivani Validžić iz NI Vinča u Beogradu na sugestijama za izradu eksperimentalnog rada i prezentaciju rezultata. Posebno se zahvaljujem rukovodiocima i saradnicima programa hemije u Istraživačkoj stanici Petnica na sugestijama i podršci u toku realizacije eksperimentalnog rada.

## Literatura

- Emeleus H. J., Sharpe A. G. 1976. *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*. New York: Academic Press
- Schmidt R., Sapunov V. N. 1982. *Non-formal kinetics*. Basel: Verlag chemie
- Smith R. M., Martel A. E. 1989. *Critical Stability Constants, vol. 6, second suppl.* New York: Plenum Press
- Validžić I. Lj., Hooijdonk G. van, Oosterhout S., Kegel W. K. 2004. *Langmuir*, **20**: 3435
- Wilkins W. 1991. *Kinetics of mechanism of transmission complexes*. Berlin: Verlag

Dragana Vasić

## Study on Reversible Formation of $[H_{p-2r} Mo_q O_{4q-r}]^{(2q-p)-}$ Clusters as a Function of pH, Concentration and Temperature

The reaction of molybdate clusters formation was investigated spectrophotometrically, by varying pH, total molybdate concentration and temperature. Absorption spectra of 0.1M molybdate solution were shifted from 260 nm to 440 nm by increasing  $H^+$  from pH 7 to pH 1. The bathochromic shift of the absorption spectra was also obtained at pHs 7.4 and 1, when molybdate concentration increased from 0.01 M to 1.00 M. The acidity of molybdate solutions was adjusted by addition of  $HClO_4$ . The comparison of measured and calculated pH of working solutions

indicated the formation of different number of monomer units, since the experimentally obtained pH was always lower than calculated pH, because of the protonation of the clusters.

The reaction of cluster formation is reversible and the cluster dissociation was faster than the cluster formation. Both reactions were first-order. Higher temperatures favored precipitation of larger clusters, and smaller clusters remained stable in the so-

lution. After cooling, larger clusters dissolved in the solution. It can be concluded that smaller clusters were more stable than larger ones. At lower pHs, lower temperatures and higher molybdate concentrations, larger clusters dominated in a solution. Decreasing pH and higher temperatures favored transition of clusters from solution into a crystal form.

