

УДК 544.341.2.001.24:546.654'786

Г.М. Розанцев, В.В. Ігнат'єва (Донецький національний університет)

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ КОНСТАНТИ УТВОРЕННЯ ДЕКА- ТА ПЕНТАВОЛЬФРАМОЛАНТАНАТІВ**

На основі даних рН-потенціометричного титрування проведено математичне моделювання рівноважних процесів, що відбуваються в розчині  $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  із концентрацією  $C=1\cdot 10^{-3}\text{М}$ . Розраховано концентраційні та термодинамічні константи процесів, що відбуваються при додаванні кислоти або луку до розчину  $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  і аналогічні константи утворення гетерополівольфрамат-аніонів з мономерних іонів.

*Ключові слова:* гетерополівольфрамат, математичне моделювання, термодинамічні константи.

Гетерополісполуки, що відносяться до класу координаційних завдяки своїм фізико-хімічним властивостям вже понад 40 років широко використовуються як каталізатори органічних процесів, окисно-відновні реагенти та сполуки для аналітичних досліджень [1]. Останнім часом з'явилися розробки, що свідчать про використання поліоксометалатів в медицині [2], а унікальна будова робить їх перспективними для нанотехнології [3]. Незважаючи на це досить важливим залишаються питання щодо вивчення рівноважних іонних переходів у водних розчинах даних сполук та розрахунку їх термодинамічних характеристик. Рішення цих задач дозволить визначити вміст та стійкість комплексних аніонів у розчинах та удосконалити методики синтезу солей на їх основі.

В даній роботі наведені результати вивчення іонних рівноваг у водних розчинах гетерополівольфраматів (ГПВ) лантану 10-го ряду в залежності від кислотності середовища та розрахунку термодинамічних констант утворення відповідних аніонів.

**Експериментальна частина**

Вивчення стану іонів у водних розчинах здійснювалось методом рН-потенціометричного титрування з використанням наступних розчинів:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (х.ч.) — концентрація визначалась гравіметричним методом, гравіметрична форма  $\text{WO}_3$  ( $\delta_i \pm 0,5\%$ );  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (х.ч.) — концентрацію встановлювали гравіметричним методом, гравіметрична форма  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\delta_i \pm 0,5\%$ );  $\text{HNO}_3$  (х.ч.) та  $\text{NaOH}$  (х.ч.) — вміст визначався за кислотно-основним титруванням ( $\delta_i \pm 0,8\%$ ). Розчин вихідного ГПВ лантану із загальною концентрацією  $C_{\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1\cdot 10^{-3}\text{М}$  готували за методикою детально наведеною у роботі [4]: до розчину ортовольфрамату натрію при інтенсивному перемішуванні по краплинам додавали розчин нітратної кислоти, кількість якої визначали з урахуванням стехіометрії утворення аніону ГПВ за формулою:

$$n_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot V_{\text{H}^+}}{C_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot V_{\text{WO}_4^{2-}}} = 0,8$$
 Далі, до підкисленого розчину, додавали розчин нітрату лантану(III) до співвідношення  $v_{\text{La}^{3+}} : v_{\text{WO}_4^{2-}} = 1:10$ , наступна порція нітрату

додавалась лише після розчинення осаду, що утворився при додаванні попередньої. Розчин ГПВ витримували протягом доби до встановлення стану близького до рівноважного.

В досліджуваних розчинах іонну силу в інтервалі  $I=0,1\div 1,2$  підтримували сталою додаванням розрахованої кількості фонового електроліту  $\text{NaNO}_3$ . Кількість доданої кислоти або лугу задавали величиною

$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = \frac{V_{\text{H}^+/\text{OH}^-}}{V_{\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}} = -4,2 \div 4,5 \text{ (з кроком } \Delta Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0,08\text{)}.$$

Модель яка ілюструє рівноважні переходи в досліджуваній системі створювали за допомогою методу математичного моделювання, який покладено в основу комп'ютерної програми CLINP 2,1 [5]. Даний метод дозволяє проводити пошук моделей, що адекватно описують експериментальні дані в залежності склад – властивість розчину, в даному випадку рН. В якості достовірності розрахункової моделі було обрано критерій  $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{експер.}} - \text{pH}_{\text{теор.}}$ , величина якого не повинна перевищувати значення потроєної помилки вимірювального приладу, тобто 0,15 одиниць.

Розрахунок термодинамічних констант процесів, що відбуваються в розчині згідно рекомендаціям IUPAC (2002 р.) було здійснено за допомогою методу розрахунку коефіцієнтів активності, запропонованого Пітцером [6, 7]. Саме цей метод є найбільш удосконаленим для екстраполяції констант визначених методом рН-потенціометрії при різних іонних силах до нульового значення  $I$ . До переваг метода слід віднести можливість описання властивостей багатокомпонентних систем невеликою кількістю параметрів та здійснення розрахунку в широкому діапазоні концентрацій. В основі методу лежить рівняння Дебая-Хюккеля, розширене введенням коефіцієнту активності ( $\gamma_i$ ), який враховує взаємодії іонів різних сортів між собою, в тому числі і вплив частинок сольового фону. В основі методу лежать наступні рівняння:

$$\lg K_C = \lg K_T - \sum_{i=1}^s \nu_i \lg \gamma_i \quad (1)$$

$$\lg \gamma_i \approx \frac{1}{\ln 10} \left( z_i^2 \cdot f^\gamma + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right) \quad (2)$$

$$f^\gamma = -A^\phi \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln[1 + b\sqrt{I}] \right) \quad (3)$$

де  $A^\phi$  — коефіцієнт Дебая-Хюккеля для осмотичної функції ( $A^\phi = 0,3921$  при  $T = 298\text{K}$ );  $b$  — параметр моделі Пітцера;  $I$  — іонна сила розчину;  $m_j$ ,  $m_k$  — молярності іонів сольового фону (індекс  $j$  відноситься до катіонів;  $k$  — до аніонів);  $NK$ ,  $NA$  — числа катіонів та аніонів сольового фону відповідно,  $N$  — сумарна кількість іонів;  $z_l$  — заряд  $l$ -іонів;  $\lambda_{il}$  и  $\lambda'_{jk}$  — розраховані величини, що містять параметри, які описують взаємодію іонів різних сортів, величини яких наведені в роботі [8].

## Результати та їх обговорення

Експериментальна залежність рН від  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ , що отримана для системи із загальною концентрацією гетерополівольфрамат-аніона (ГПВА)  $C_{\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л ( $l=0,1$ ), наведена на рисунку 1а. Діапазон

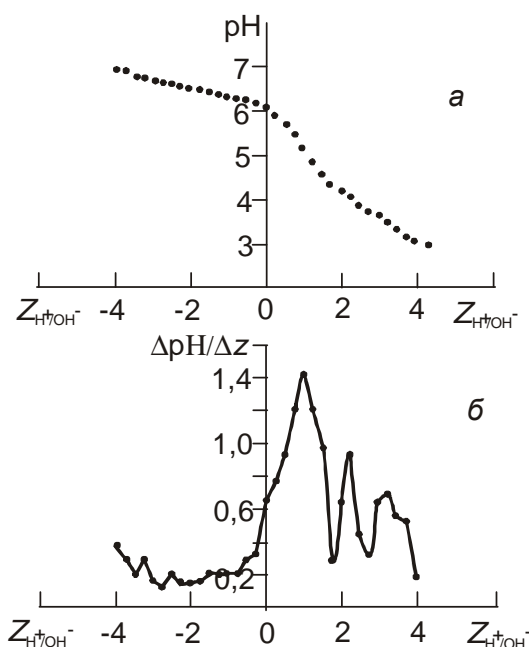
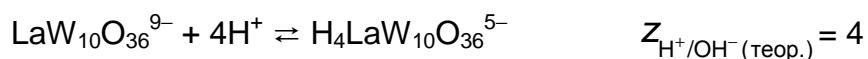
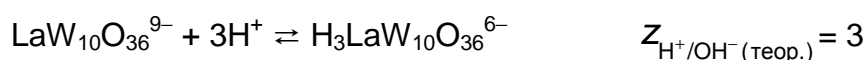
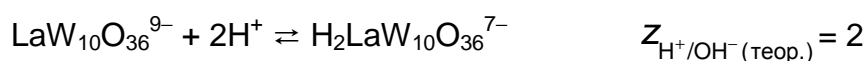
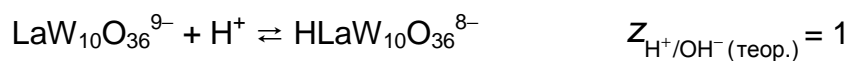


Рис 1. Інтегральна (а) та диференційна (б) криві рН-потенціометричного титрування розчину ГПВА лантану 10-го ряду ( $C_{\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, фоновий електроліт  $\text{NaNO}_3$ ,  $l=0,1$ )

дослідження лежить в області  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,2 \div 4,5$ , за межами якого спостерігається утворення гетерогенних сумішей. Наведена залежність має S-подібний характер та досить незначні перегини. З метою встановлення точок еквівалентності було побудовано диференційну криву залежності  $\Delta\text{pH}/\Delta Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  від  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  (рис. 1б). Екстремуми на даній кривій відповідають положенням точок при  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -3,25; -2,5; 1,0; 2,2; 3,2; 3,5$  і характеризують процеси утворення слабких електролітів.

Визначені величини точок еквівалентності та аналіз літературних даних [9] було покладено в основу створення стартової моделі 1. Дана модель включала процеси поступового протонування вихідного ГПВА, які відповідають значенням теоретично розрахованої кислотності для даних процесів:



Залежність рН від  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  отримана при комп'ютерній обробці моделі 1 наведена на рисунку 2а. Відповідність значень  $\text{pH}_{\text{експер.}}$  та  $\text{pH}_{\text{теор.}}$  ( $\Delta\text{pH} < 0,15$ ) в

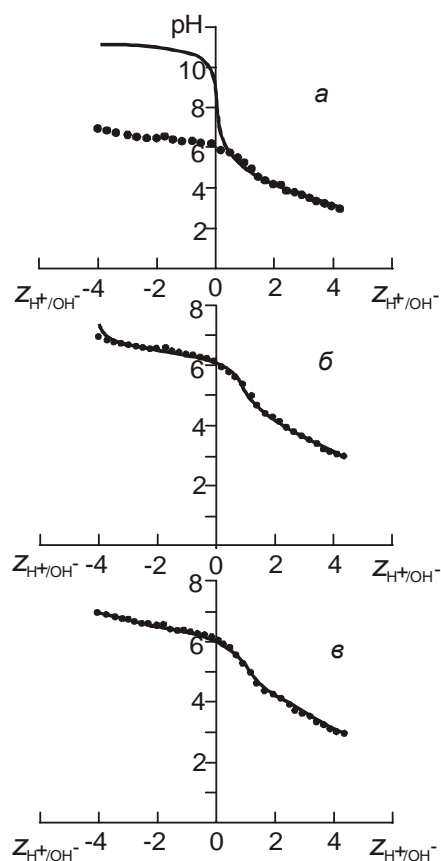
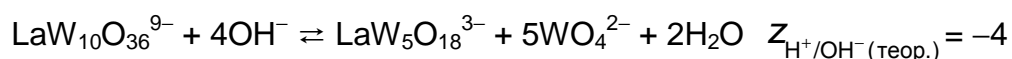
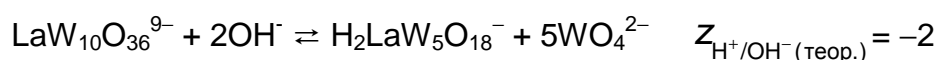


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування розчину  $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ : а – модель 1; б – модель 2; в - модель 3 (точки – експеримент; лінія – розрахунок)

схемами:



Тому вихідну модель 1 було розширено доданням до неї процесів утворення апротонного та дипротонного ГПВА 5-го ряду (модель 2).

Теоретична залежність рН від  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  отримана при використанні моделі 2 (рис. 2 б) свідчить про відповідність запропонованих процесів та реакцій тим, що відбуваються у досліджуваній системі, про що свідчить величина  $\Delta\text{pH}$ , яка не перевищує 0,15 майже у всьому діапазоні  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ . Разом з тим області кислотності  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \leq -3,9$  і модель 2 в повній мірі не відповідає реальним процесам, а тому не може бути визначена базовою.

Логічно було припустити, що наявність гетерогенної області при  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,2$ , ймовірно свідчить про утворення важко розчинних сполук, наприклад, основних ортовольфраматів або гідроксиду лантану(III). Поява запропонованих сполук в досліджуваному розчині можлива лише за умови руйнування ГПВ лантану з утворенням іонів  $\text{WO}_4^{2-}$  та  $\text{La}^{3+}$ . Виходячи з таких

кислотному діапазоні дослідження свідчить про те що запропонована модель адекватно описує процеси при  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \geq 0,2$ . Однак, у діапазоні титрування  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,2 \div 0,2$  спостерігається невідповідність у розрахункових та експериментальних значеннях, що складає приблизно  $4,0 \div 4,5$  одиниці рН і лежить далеко за межами дозволеного. Таким чином модель 1 не могла була остаточною і потребувала подальшого уточнення.

Спроби залишити в моделі тільки гетерополіаніони 10-го ряду залишилися марними, що однозначно вказувало на необхідність кардинальної зміни моделі шляхом введення ГПВА з іншим співвідношенням між вольфрамом та лантаном. Аналіз екстремумів на диференційній кривій в лужній області ( $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -2,5; -3,3$ ) та дані роботи [9] дозволили зробити припущення про руйнування вихідного ГПВА 10-ряду з утворення аніонів 5-го ряду за наступними

міркувань, в розрахункову модель 3 було введено процес, що описує руйнування вихідного ГПВА за схемою:



Наведена на рисунку 2 в розрахована теоретична залежність рН від  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  в повній мірі відповідає експериментально отриманій у всьому діапазоні кислотності. Таким чином, модель 3 була визначена як базова для ілюстрації процесів, що протікають в досліджуваній системі:

- кислотний діапазон ( $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0 \div 4,5$ ):  $\text{HLaW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ;  $\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ ;  $\text{H}_3\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ ;  $\text{H}_4\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ ;
- лужний діапазон ( $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,2 \div 0$ ):  $\text{H}_2\text{LaW}_5\text{O}_{18}^-$ ;  $\text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ ;  $\text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{La}^{3+}$ .

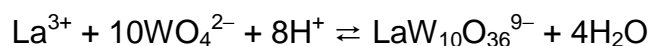
Аналіз даних рН-потенціометричного титрування досліджуваних систем з іонними силами  $I=0,1 \div 1,2$  свідчить про те, що криві титрування мають схожий S-подібний характер, а точки еквівалентності лежать при практично однакових значеннях  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ . Характерними відмінностями є зменшення області гомогенності з ростом іонної сили в лужному діапазоні ( $I=0,1$  до  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,3$ ;  $I=1,2$  до  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -3,5$ ) та збільшення — в кислому ( $I=0,1$  до  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 4,5$ ;  $I=1,2$  до  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 6,2$ ), а також відсутність перегину при  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 4,0$  в розчинах із  $I=1,0$ ;  $1,2$ . Разом з тим ці відмінності не мають принципового характеру, тому що базова модель 3 була використана для описання процесів у всіх системах із певними уточненнями для розчинів з великими іонними силами.

В результаті математичного моделювання було розраховано набір концентраційних констант процесів, що відбуваються у розчинах ГПВА лантану ( $\lg K_c$ ). Отримані величини було оброблено за допомогою методу Пітцера, що дозволяє визначити значення термодинамічних констант ( $\lg K_T$ ) (табл.1). Достовірність отриманих значень оцінювали величинами остаточних дисперсій ( $S^2$ ) та значеннями похибок ( $\delta$ ).

**Таблиця 1.** Величини концентраційних та термодинамічних констант перетворення ГПВА лантану ( $C_{\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ )

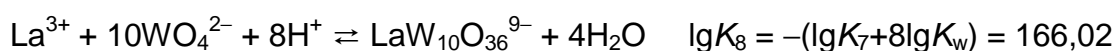
№	ГПВА	$\lg K_c$								$\lg K_T$ ( $\pm \delta$ )	$S^2$
		$I=0,1$	$I=0,2$	$I=0,3$	$I=0,4$	$I=0,5$	$I=0,8$	$I=1,0$	$I=1,2$		
1	$\text{HLaW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	5,86	5,99	5,86	5,95	5,85	5,84	5,71	5,82	7,39 (0,12)	$9,7 \cdot 10^{-4}$
2	$\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	10,19	10,27	10,08	9,99	9,86	9,71	9,43	9,44	13,31 (0,20)	$1,5 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{H}_3\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	14,20	14,13	12,87	13,75	12,33	12,87	12,21	13,05	19,12 (0,21)	$4,0 \cdot 10^{-2}$
4	$\text{H}_4\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	16,61	17,48	16,86	17,08	15,91	16,17	–	–	21,87 (0,30)	$5,7 \cdot 10^{-2}$
5	$\text{H}_2\text{LaW}_5\text{O}_{18}^- + 5\text{WO}_4^{2-}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–7,96 (0,08)	$6,4 \cdot 10^{-4}$
6	$\text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–21,59 (0,41)	$8,1 \cdot 10^{-3}$
7	$\text{La}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–52,49 (0,46)	$2,6 \cdot 10^{-2}$

Отримана величина  $\lg K_{T7}$  дозволила визначити константу утворення ГПВА лантану 10-го ряду із мономерних іонів ( $K_8$ ) за реакцією:



$$K_8 = \frac{[\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}]}{[\text{La}^{3+}] \cdot [\text{WO}_4^{2-}]^{10} \cdot [\text{H}^+]^8}$$

Завдяки адитивності термодинамічних функцій величина  $\lg K_8$  була розрахована із величин  $\lg K_{T1}$  та іонного добутку води  $K_{TW}$  ( $1,27 \cdot 10^{-14}$ ):



Величини констант утворення гетерополіаніонів 5-го ряду та протонованих аніонів 10-го ряду було розраховано з використанням даних таблиці 1 та величини  $\lg K_8$  (табл.2).

**Таблиця 2.** Константи утворення ГПВА лантану з мономерних іонів

№	Рівняння реакції	Розрахунок $\lg K$	Величина $\lg K$
9	$\text{La}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_9 = \lg K_8 + \lg K_6$	144,43
10	$\text{La}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	$\lg K_{10} = \lg K_8 + \lg K_5$	158,06
11	$\text{La}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLaW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_{11} = \lg K_8 + \lg K_1$	173,41
12	$\text{La}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_{12} = \lg K_8 + \lg K_2$	179,33
13	$\text{La}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_{13} = \lg K_8 + \lg K_3$	185,14
14	$\text{La}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_{14} = \lg K_8 + \lg K_4$	187,89

Надалі розраховані величини  $\lg K_8 - \lg K_{14}$  можуть бути використані як довідниковий матеріал, для подальшого розрахунку термодинамічних функцій (вільної енергії Гіббса, ентальпії, ін.) та оцінювання вмісту аніонних форм у розчині при розробці методик синтезу кристалічних сполук, у структурі яких присутні ГПВА лантану 10-го та 5-го ряду.

### Література

1. Baker L.C.W. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation / L.C.W. Baker, D.C. Glick // Chem. Rev. — 1998. — V. 98. — P. 3–49.
2. Hill C.L. Anti-HIV-1 activity, toxicity and stability studies of representative structural families of polyoxometalates / C.L. Hill, M.S. Weeks, R.F. Schinazi // J. Med. Chem. — 1990. — V. 33. — P. 2767–2772.
3. Kishore P. S. Synthesis and characterization of metal nanoparticle embedded conducting polymer–polyoxometalate composites / P. S. Kishore, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan // Nanoscale Res Lett. — 2008. — V. 3. — P. 14–20.

4. Розанцев Г.М. Изучение образования гетерополивольфрамат-анионов лантанидов иттриевой подгруппы / Г.М. Розанцев, В.И. Кривобок, Т.И. Банникова, О.И. Шелест // Журн. неорг. химии. — 1988. — Т. 33, № 6. — С. 1460–1465.

5. Розанцев Г.М. Математическое моделирование результатов pH-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах / Г.М. Розанцев, О.И. Сазонова, Ю.В. Холин // Журн. физ. химии. — 2002. — Т. 76, № 3. — С. 459–465.

6. Бугаевский А.А. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин // Журн. общей химии. — 1998. — Т. 68, № 5. — С. 753–757.

7. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations / G. Meinrath // Anal Bioanal Chem. — 2002. — V. 374. — P. 796–805.

8. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K.S. Pitzer, G. Mayorga // J. Phys. Chem. — 1973. — V. 77, № 19. — P. 2300–2308.

9. Кривобок В.И. Таллиевые соли гетерополивольфраматов гольмия / В.И. Кривобок, Т.И. Пупейко, Г.М. Розанцев // Журн. неорг. химии. — 1986. — Т. 31, № 10. — С. 2567–2572.

© Розанцев Г.М., Ігнат'єва В.В., 2011

Надійшла до редколегії 21.06.2010.

УДК 546.05'64'657'661'881+ 54-165.2

**С.Л. Щур, К.Є. Левицька, С.А. Неділько** (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка)

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕНТГЕНОГРАФІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ В СИСТЕМІ $R_{1-x}R'_xVO_4$ ( $R=Y,La$ ; $R'=Nd, Eu$ ; $0 \leq x \leq 0,5$ )

*Досліджено вплив гомовалентного заміщення на параметри елементарної комірки в твердих розчинах заміщення складу  $R_{1-x}R'_xVO_4$  ( $R=Y,La$ ;  $R'=Nd, Eu$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ).*

*Ключові слова: ортованадати РЗЕ, рентгенофазовий аналіз, тверді розчини.*

#### Вступ

Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів завдяки своїм цікавим оптичним, магнітним, електрофізичним властивостям використовуються в різних галузях науки та техніки. Завдяки широкому інтервалу ступенів окиснення іону ванадію на його основі побудовано велику кількість різноманітних солей, що важливі своїми електрофізичними та хімічними властивостями. У зв'язку з цим неорганічні матеріали на основі сполук з комплексними кисневмісними аніонами, що є хімічно інертні та прозорі в широкому оптичному діапазоні, цікаві для дослідників. Перспективним та багатообіцяючим напрямом використання ортованадатів лантаноїдів є їх застосування в якості матриць для люмінесцентних матеріалів, а також в лазерній техніці. Деякі сполуки (наприклад,  $GdVO_4:Eu^{3+}$  та  $YVO_4:Eu^{3+}$ ) вже знайшли своє застосування при виготовленні катодних трубок, ламп, а також детекторів рентгенівського випромінювання [1,2].