

УДК 546(78+882):544.341.2.001.24

Г.М. Розанцев, С.М. Вавілова, Є.Ю. Дробішев, К.О. Семенова (ДонНУ)

**ПРОЦЕСИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНАХ
 $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ СПІВВІДНОШЕННІ $C_{\text{Nb}}:C_{\text{W}}=1:5$**

Методом рН-потенціометричного титрування досліджено можливість утворення аніонів $\text{H}_x\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{(7-x)-}$ при підкисленні розведених розчинів $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$. Інтерпретацію експериментального матеріалу проведено методом математичного моделювання за допомогою комп'ютерної програми CLINP 2.1. На основі отриманих концентрацій усіх присутніх в розчині іонів побудовано їх діаграми розподілу, розраховано концентраційні та термодинамічні константи і запропоновано схему аніонних переходів при підкисленні розчинів у досліджуваних системах.

Ключові слова: ізополіметалати, ізополініобовольфрамат-аніони, математичне моделювання.

Ізополініобовольфрамат-аніони (ІПНВА) 6-го ряду представлені п'ятьма групами аніонів складу $\text{H}_x\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n-x)-}$, $n=1-5$. Вперше методики синтезу тетраметиламонієвих солей цих аніонів розробили Dabbabi M. та Boyer M. у 1971 році [1]. Згідно проведених ними досліджень у залежності від кількості доданої кислоти до нестехіометричної суміші калію гексаніобату та натрію ортовольфрамату можна виділити ІПНВА з різним співвідношенням Nb:W у складі аніону. В якості агенту, що стабілізує нестійкий до підкислення вихідний аніон $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ виступає гідрогену пероксид. Проте автори створених методик так і не змогли виділити солей аніону з $n=5$, і питання про можливість їх утворення в розчині до сих пір не розв'язане. Складність аналізу й розшифровки експериментальних даних при аніонних взаємодіях у розчинах такого типу систем довгий час не дозволяли описати процеси комплексоутворення. Ситуація значно покращилась із появою сучасної комп'ютерної техніки та спеціалізованих програм для розрахунку якісних та кількісних характеристик процесів, що відбуваються в таких розчинах. Але системних досліджень процесів поліконденсації в ніобовольфраматних системах так і не було зроблено, тоді як це дозволило б розв'язати ряд питань стосовно оптимізації описаних методик синтезу солей ІПНВА та визначитись із можливістю існування всіх представників ІПНВА 6-го ряду. Наукові ж дослідження останніх років щодо ІПНВА, присвячені або детальному вивченню властивостей їх солей, або можливості використання їх в якості вихідних компонентів при синтезі нових координаційних сполук [2-3]. Є повідомлення про використання ІПНВА в матрицях для синтезу нових матеріалів на основі кремнезему [4], або завдяки наявності в них противірусної активності [5] в складі нових медичних препаратів.

Експериментальна частина

Аніонні взаємодії при підкисленні систем $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ було досліджено методом рН-потенціометричного титрування на іонометрі «И-500»

за температури $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. В якості індикаторного електрода використано селективний по відношенню до іонів Гідрогену скляний електрод марки «ЭСЛ 63–07 Ср» із координатами ізопотенціальної точки $\text{pH}_i=7,00$ та $E_i=-25 \pm 10\text{мВ}$; допоміжним — хлоридсрібний електрод (Ag/AgCl , нас. р-н KCl) марки «ЭВЛ-1МЗ» із потенціалом $202 \pm 2\text{ мВ}$ відносно до нормального водневого електрода. Калібрування та контроль правильності показань приладу здійснювали за допомогою стандартних буферних розчинів, які готувались згідно [6]. Співвідношення вихідних компонентів $C_{\text{Nb}}:C_{\text{W}}=5:1$ було задано згідно стехіометрії реакції утворення ІПНВА з $n=5$:



Загальна концентрація досліджуваних систем складала $C_{\text{Nb+W}}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

а кислотність $Z = \frac{C_{\text{H}^+}^0}{C_{\text{Nb+W}}^0}$ ($C_{\text{H}^+}^0$ — загальна концентрація кислоти в розчині,

$C_{\text{Nb+W}}^0$ — сумарна концентрація Ніобію та Вольфраму в розчині) визначалась кількістю доданої в систему кислоти під час титрування з шагом $\Delta Z = 0,02$ в інтервалі $Z = 0 \div 1,0$. Для створення постійної іонної сили в досліджувані розчини вводили інертний фоновий електроліт NaCl , концентрація якого змінювалась у межах $I = 0,01 \div 0,10$ моль/л.

Вихідні розчини для досліджень готували з твердих речовин або концентрованих розчинів на дистильованій воді, яку було очищено від CO_2 . Розчин калію гексаніобату отримували розчиненням солі складу $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, яку одержували спіканням Nb_2O_5 (ч.д.а.) із надлишком KOH (ч.д.а.) та розчиненням пеку в воді з подальшою подвійною перекристалізацією солі. Розчини Na_2WO_4 (ч.д.а.) та NaCl (х.ч.) готували розчиненням у воді твердих солей, а розчин HCl (х.ч.) — розведенням концентрованого розчину. Робочі розчини стандартизували методом хімічного аналізу: вміст Вольфраму та Ніобію — гравіметричним методом (гравіметричні форми WO_3 та Nb_2O_5 відповідно, $\delta \leq \pm 0,5\%$), хлоридної кислоти — методом кислотно-основного титрування (титрування точної наважки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кислотою, індикатор — метиловий червоний, $\delta \leq \pm 0,8\%$).

Інтерпретація експериментального матеріалу проводилась методом математичного моделювання за допомогою комп'ютерної програми CLINP 2.1 [7]. У результаті було отримано набір аніонних форм (якісна характеристика системи), які присутні та взаємодіють у досліджуваних розчинах, та розраховано їх концентрації в кожній точці експериментальної кривої. Було розраховано концентраційні константи $\lg K_C$ утворення ІПНВА (кількісна характеристика системи). Відповідність розрахованих даних експериментальним перевірялась виконанням умови: $|\text{ДрН}| \leq 0,12$, де $|\text{ДрН}| = \text{pH}^{\text{роз}} - \text{pH}^{\text{екс}}$, та набором статистичних параметрів (критеріальна функція, χ^2 -критерій, коефіцієнт асиметрії \tilde{A} та ексцес γ_2 , коваріаційна матриця та матриця Якобі), що передбачені в CLINP 2.1.

Отримані концентраційні константи утворення ІПНВА дали можливість визначити їх термодинамічні ($\lg K^0$) значення. Розрахунок проводився методом Пітцера [8–10] апроксимацією $\lg K_C(I)$ до $I \rightarrow 0$ з використанням розширеного рівняння Дебая-Гюкеля, яке доповнено введенням коефіцієнтів, що враховують вплив іонів різних сортів один на один, тобто з урахуванням природи фонового електроліту.

Результати та їх обговорення

Дані рН-потенціометричного титрування систем $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ з загальною концентрацією $C_{\text{Nb+W}}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, із співвідношенням вихідних

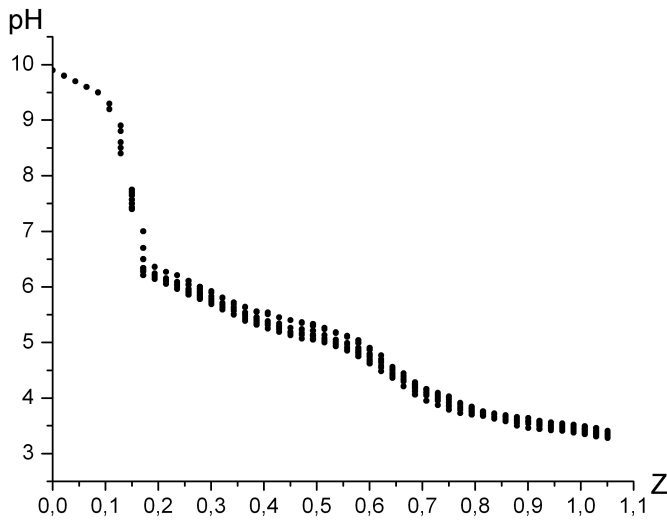
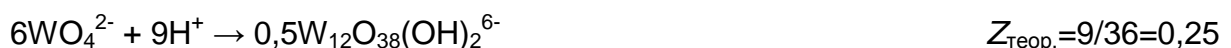
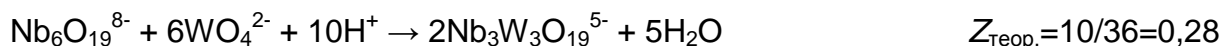
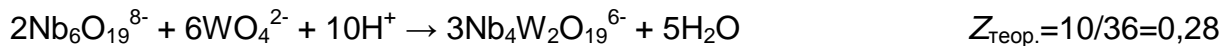
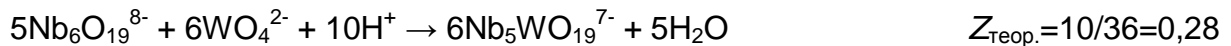


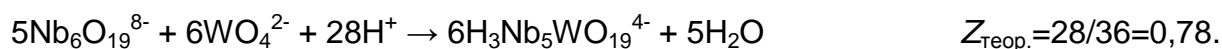
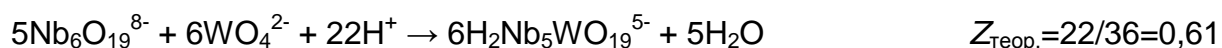
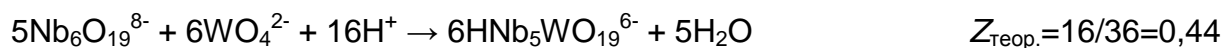
Рис. 1. рН-потенціометричне дослідження системи $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Nb+W}}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при різних іонних силах ($I = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$)

компонентів $C_{\text{Nb}}:C_{\text{W}}=5:1$ та зміною іонної сили в діапазоні $I = 0,01 \div 0,10$ представлено на рис. 1. На залежність зміни рН систем при додаванні кислоти майже не впливає концентрація фонового електроліту, тому на всіх кривих титрування наявні два характерних перегини в області кислотності $Z \approx 0,10-0,30$ та $Z \approx 0,40-0,75$. Відповідно розшифровку процесів, що відбуваються в цих системах при підкисленні, можна проілюструвати для однієї кривої титрування за будь-

якої іонній сили. Аналіз теоретичних Z утворення аніонів ($Z_{\text{теор}}$) свідчить, що в області першого перегину можуть відбуватись наступні процеси:



А в зоні другого перегину можуть відбуватись процеси протонування:



Слід відзначити, що менш різка зміна величини рН в межах другого перегину добре узгоджується за величиною Z з первинним аналізом $Z_{\text{теор.}}$, а за ΔpH з ходом кривих титрування, характерних для процесів протонування [11, 12], хоча й не дає відповіді наскільки повно відбувається протонування. Стосовно першого перегину взагалі неможливо віддати пріоритет будь-якій із реакцій. У цій ситуації лише математичне моделювання процесів, що відбуваються в розчинах досліджуваних систем, може надати вичерпну інформацію про кількісний та якісний склад аніонних форм, присутніх у розчині.

Можливість утворення аніонних форм $\text{H}_x\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{(7-x)-}$ було перевірено моделлю 1, що складалась лише з ІПНВА відповідного складу (рис. 2а).

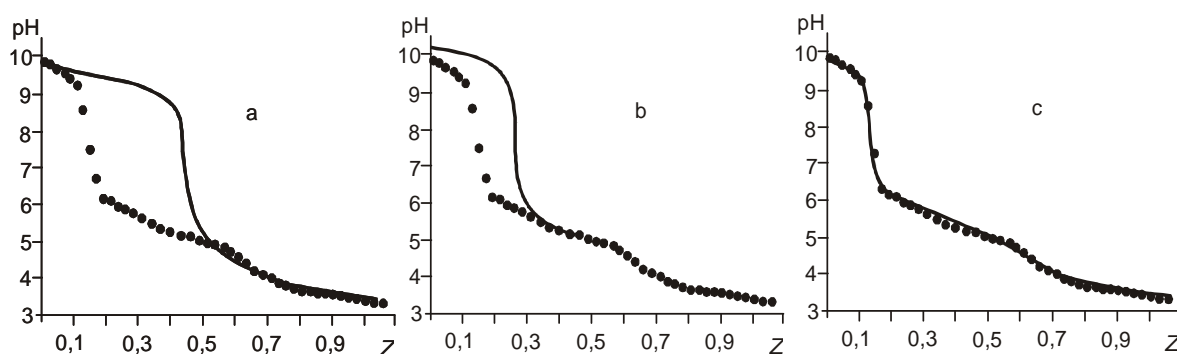


Рис. 2. Результати математичного моделювання для системи $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ з $C_{\text{Nb+W}}^0=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та $I=0,05$. (а) – модель 1: $\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{7-}$, $\text{HNb}_5\text{WO}_{19}^{6-}$, $\text{H}_2\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$, $\text{H}_3\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$; (в) – модель 2: $\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{7-}$, $\text{HNb}_5\text{WO}_{19}^{6-}$, $\text{H}_2\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$, $\text{H}_3\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$; (с) – модель 3: $\text{HNb}_5\text{WO}_{19}^{6-}$, $\text{H}_2\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$

Збіжність теоретичної й експериментальної кривих відбувається лише в зоні $0,5 < Z < 1$, що свідчить про утворення протонуваних форм ІПНВА із співвідношенням $\text{Nb}:\text{W}=5:1$ саме в цій області кислотності. Введення індивідуальних полівольфрамат-аніонів $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ та $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ до моделі (модель 2, рис. 2в) покращує відповідність між теоретичними та експериментальними даними до $Z=0,35$. Початок експериментальної кривої, що не описується моделлю 2, може відповідати процесам остаточного протонування вихідного $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, що й було враховано в моделі 3. Всі інші робочі моделі, які включали ІПНВА з різним співвідношенням $\text{Nb}:\text{W}$ ($\text{Nb}:\text{W}=4:2$; $3:3$; $2:4$; $1:5$), індивідуальні поліформи Ніобію та Вольфраму, було перевірено на адекватність та надлишковість, що дозволило зупинитися на моделі 3 (рис. 2с), яка забезпечує повну відповідність розрахованих даних результатам експерименту.

Хімічний склад моделі 3 представлено як процесами протонування та поліконденсації, описаними в літературі: $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ ($\lg K_C=11,90$), $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ ($\lg K_C=50,41$), $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ($\lg K_C=70,40$), так і процесами утворення ІПНВА з невідомими константами. Тому відомі значення $\lg K_C$ було використано як

фіксовані величини, а у випадку ІПНВА із співвідношенням Nb:W=5:1 концентраційні константи їх утворення було розраховано для всіх *l* (табл. 1).

Таблиця 1. Логарифми концентраційних $\lg K_C$ та термодинамічних $\lg K^0$ констант утворення ІПНВА при $C_{Nb+W}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та різних іонних силах *l*. В дужках наведено значення *S* — середньоквадратичного відхилення логарифмів констант утворення

| Іони | $\lg K_C$ (S) при іонних силах <i>l</i> , моль/л | | | | | | | | $\lg K^0$ |
|--|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | $C_{Nb+W}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л | | | | | | | | |
| | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,10 | |
| $\text{HNb}_5\text{WO}_{19}^{6-}$ | 23,54 (0,11) | 23,91 (0,06) | 23,60 (0,06) | 23,75 (0,05) | 23,62 (0,04) | 23,64 (0,05) | 23,58 (0,04) | 23,53 (0,04) | 27,63 ±0,06 |
| $\text{H}_2\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$ | 29,49 (0,05) | 29,58 (0,05) | 29,13 (0,05) | 29,20 (0,05) | 29,14 (0,05) | 29,34 (0,04) | 29,13 (0,04) | 29,02 (0,04) | 36,95 ±0,17 |

Повний набір концентраційних констант дозволив розрахувати значення термодинамічних констант утворення ІПНВА (табл. 1), а також концентрації всіх аніонних форм, присутніх в розчині, і побудувати діаграми їх розподілу (мольна

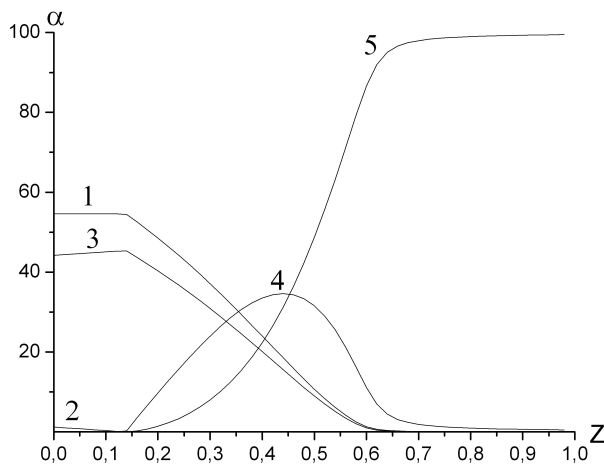


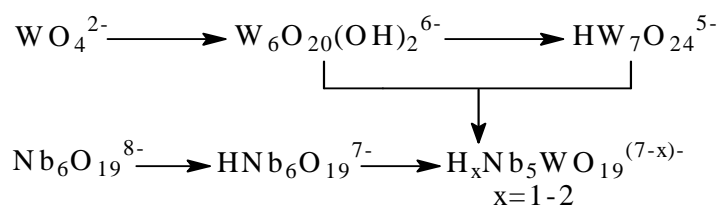
Рис. 3. Діаграма розподілу іонів в системі $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C_{Nb+W}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$, *l*=0,05 (модель 3), де 1 – WO_4^{2-} , 2 – $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, 3 – $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, 4 – $\text{HNb}_5\text{WO}_{19}^{6-}$, 5 – $\text{H}_2\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-}$. Іони $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ і $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ мають $\alpha < 0,5\%$, тому на діаграмі не наведені

частка аніону α від кислотності *Z*). В межах однієї концентрації розподіл іонів індиферентний до зміни *l*, тому загальну закономірність можна проілюструвати на системі з *l*=0,5 (рис. 3).

Вихідний $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ взаємодіє з поліформами Вольфраму лише в тому випадку, якщо останні мають відповідну октаедричну координацію Вольфраму Оксигеном. Тому за низьких значень *Z* відбувається поліконденсація вихідного WO_4^{2-} з утворенням $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ та $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, які за значного надлишку реакційноздатних протонованих форм Ніобію не встигають накопичитися в розчині (не відображено на діаграмі розподілу іонів), а одразу витрачаються на

утворення ІПНВА в інтервалі $Z \leq 0,2$. Подальше підкислення розчину до $Z > 0,2$ призводить до протонування аніону $\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{7-}$.

Таким чином, проведені дослідження дозволили запропонувати схему послідовно-паралельних процесів, які відбуваються при підкисленні розчинів у системі $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ із співвідношенням $C_{\text{Nb}}:C_{\text{W}}=5:1$:



Література

1. Dabbabi M. Syntheses et proprietes d'hexaniobo(V)-tungstates (IV) / Dabbabi M., Boyer M. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1976. — V. 38, № 5. — С. 1011–1014.
2. Besecker C.J. Polyoxoanion supported metal carbonyls: syntheses of the $[(OC)_3M(Nb_2W_4O_{19})]^{3-}$ anions (M=Rhenium and Manganese) / Besecker C.J., Klemperer W.G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — V. 102, № 25. — С. 7598–7600.
3. Day V.W. Polyoxoanion-supported organoactinides: the $[(C_5H_5)_3U(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ anions (M=Nb, Ta) and their thorium analogues $[(C_5H_5)_3Th(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ / Day V.W., Klemperer W.G., Maltbie D.J. // Organometallics. — 1985. — V. 4, № 1. — С. 104–111.
4. Stein A. Salt-gel synthesis of porous transition-metal oxides / Stein A., Fendorf M., Jarvie T.P. et al. // Chem. Mater. — 1995. — V. 7, № 2. — С. 304–313.
5. Rhule J.T. Polyoxometalates in medicine / Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., Schinazi R.F. // Chemical Reviews. — 1998. — С. 327–359.
6. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Бейтс Р. — Л.: Химия, 1968. — С. 94–124.
7. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Холин Ю.В. — Харьков: Фолио, 2000. — 288 с.
8. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / Pitzer K.S., Mayorga G. // J.Phys.Chem. — 1973. — V. 77, № 19. — С. 2300–2308.
9. 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, Д.С. Коняев, А.В. Красовицкий // Журн. общей химии. — 1998. — Т. 68, № 5. — С. 753–757.
10. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations / Meinrath G. // Anal.Bioanal.Chem. — 2002. — V. 374. — С. 796–805.
11. Розанцев Г.М. Моделирование равновесий и изучение состояния ионов гетерополивольфрамов гольмия / Г.М. Розанцев, В.В. Игнатьева // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 9. — С. 1602–1609.
12. Розанцев Г.М. Моделирование равновесий при изучении состояния ионов гетерополивольфрамов неодима 10-го ряда / Г.М. Розанцев, В.В. Игнатьева // Коорд. химия. — 2007. — Т. 33, № 9. — С. 653–659.

© Розанцев Г.М., Вавилова С.М., Дробишев Е.Ю., Семенова К.О., 2011

Надійшла до редколегії 25.06.2010 г.

УДК 546.732+541.49'122

Ю.Н. Ганнова, В.В. Шаповалов, Е.В. Фурман (ДонНТУ)

**ОКСИГЕНАЦИЯ В СМЕШАННОЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЕ
КОБАЛЬТ(II)-ФЕНАНТРОЛИН-АЛАНИЛАЛАНИН**

рН-Метрически и манометрически изучен процесс комплексообразования и оксигенации в смешаннолигандной системе кобальт(II)-фенантролин-аланилаланин-кислород в атмосфере воздуха при 25°C и ионной силе 0,1 (0,1M KNO₃). Предложена обоснованная схема равновесий, включающая как образование смешаннолигандных, так и однородных комплексов, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия всех стадий процесса.

Ключевые слова: комплексообразование, лиганды, оксигенация, математическая модель, константа равновесия.