

показаны стрелкой на рис.5. Атомы самария замещают лежащие в соседней плоскости атомы бария и компенсирующий их кислород, образуя ассоциаты ($\text{Sm}_{\text{Ba}}\text{O}_b$), занимает позиции вдоль оси c . Этим он перекрывает пути быстрой диффузии для ближайших атомов кислорода. Видимо, существенное значение имеют микронеоднородности в распределении примесных атомов. Образование достаточно протяженных кластеров Sm_{Ba} и связанных с ними атомов O_b создает области, в которых каналы интеркаляции перекрываются практически полностью. Именно в этих микрообластях занимает узлы вдоль осей a решетки компенсирующий примесные центры "медленный" кислород. В то же время значительные участки между кластерами примесных атомов сохраняют каналы легкой диффузии и обеспечивают диффузию "быстрого" кислорода.

Литература

1. Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989. Т. 34. № 4. С. 458.
2. Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М., Сухаревский Б.Я., Шаталова Г.Е., Гусакова Л.Г., Малышев Е.Н., Ройзенблат Е.М., Сухорукова И.Э., Удодов И.А., Климов В.В. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Физ. низких температур, 1989. Т. 15. № 1. С. 8.
3. Prisedsky V.V., Vinogradov V.M. Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // Solid State Chem., 2004. V. 177. No. 11. P. 4258–4268.
4. Удодов И.А., Приседский В.В., Волкова Е.И. Влияние ионного радиуса РЗЭ на кислородную стехиометрию купратов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, (R – РЗЭ) // Тез. докл. II Междунар. конф. Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. Харьков, 1995. С. 81.
5. Maeno Y., Kato S., Aoki Y. a.o. Superconductivity in impurity-induced tetragonal $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_\delta$ // pn. Appl.Phys., Pt.2, 1987. Vol. 26. No 12. P. 1982–1984.
6. Li S., ayri E.A., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. Ortorombic to tetragonal transition in $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ // Phys.Rev.B., 1988. Vol. 38. No 4. P. 2450–2453.
7. Liang R., Iton M., Nakamura T., Aoki R. The effect of La substitution on the superconductivity of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ // Physica C., 1989. Vol. 157. No 1. P. 83–88.
8. Strobel P., Paulsen C., Tholence J.L. a.o. Superconducting properties of substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{O}_{7-\delta}$ // Solid St.Comm., 1988. Vol. 65. No 7. P. 585–593.
9. Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Приседский В.В. Аномальная релаксация кислорода в структуре купрата бария-иттрия с частично замещением бария и меди // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2003. Вип. 61. С. 45–48.

Приседский В В Удодов И А Волкова Е И Чумакова Т В Власенко Н Н

УДК 546'881

Розанцев Г.М., Сазонова О.И. (ДонНУ)

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗОПОЛИАНИОНОВ ВОЛЬФРАМА I

Для оценки термодинамических констант и стандартных энергий Гиббса образования изополианионов вольфрама были использованы данные рН потенциометрического титрования в диапазоне концентраций C М в пределах Предложены математические модели адекватно описывающие процессы поликонденсации в водных растворах которые включают следующие изополианионы

Рассчитаны

концентрационные константы образования и построены диаграммы распределения изополианионов в растворах в интервале рН Для изучения зависимостей концентрационных констант изополианионов от ионной силы раствора использован метод Питцера позволяющий рассчитать термодинамические константы и энергии Гиббса образования изополивольфраматов из мономерного аниона Справочные данные по Δ мономерного аниона позволили вычислить стандартные энергии Гиббса для всех изополианионов

В водных растворах для вольфрама (VI) характерно образование изополисоединений, представляющих собой полимерные оксоанионы. Равновесие в растворе и строение этих ионов обсуждается в литературе в течение нескольких десятков лет. В общепринятом состоянии ионов вольфрама(VI) до настоящего времени остаётся нерешённым вопрос о протяжённости зон существования отдельных форм изополианионов при различных концентрациях растворов, о степени поликонденсации, о существовании промежуточных ионных форм в зонах между достоверно известными. Необходимость решения этих вопросов диктуется интересами практики. В первую очередь имеется в виду разработка оптимальных условий синтеза и предварительное прогнозирование состава соединений, которое невозможно без знания термодинамических характеристик протекающих процессов комплексообразования, а именно, величин термодинамических констант равновесия и величин стандартных энергий Гиббса образования изополианионов, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть Для решения этих вопросов и расчёта термодинамических констант и стандартных энергий Гиббса образования изополианионов вольфрама (VI) в водном растворе были использованы данные рН-потенциометрического титрования в интервале концентраций $C_W = 8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ М. В растворах варьировалась концентрация фонового электролита (NaNO_3) в пределах $=0,10-0,50$, а титрование азотной кислотой проводили при величине кислотности $=C(\text{H}^+)/C(X)$, где $C(\text{H}^+)$ — общая концентрация H^+ в растворе, $C(X)$ — исходная концентрация компонента (вольфрама (VI)), с шагом $\Delta = 0,05$ в интервале $=0 - 2,50$. Исследование проводили при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ на иономере И-160 с использованием водных растворов Na_2WO_4 (ч. д. а.), HNO_3 (х. ч.), NaNO_3 (х. ч.), которые готовили на дистиллированной воде, очищенной от CO_2 по ГОСТ 4517-87 (СТ СЭВ 435-86). Точные концентрации растворов устанавливали химическим анализом: содержание вольфрама гравиметрическим методом (весовая форма WO_3 , $\delta = 0,5$), азотной кислоты титрованием навески буры ($\delta = 0,8$).

Обсуждение результатов Предложены математические модели, рассчитанные по программе CLINP [1], адекватно описывающие процессы поликонденсации в водных растворах [2], которые включают следующие изополианионы $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$.

Рассчитаны концентрационные константы образования и построены диаграммы распределения изополианионов в растворах в интервале рН=1-12. На рис. 1 для примера представлена диаграмма распределения поливольфраматов в водном растворе для одной из концентраций [2].

Для аппроксимации зависимостей концентрационных констант образования изополианионов от ионной силы раствора был использован метод Питцера [3], позволивший рассчитать термодинамические константы. Результаты расчетов \lg^0 по методу Питцера, описывающих зависимости $\lg c$

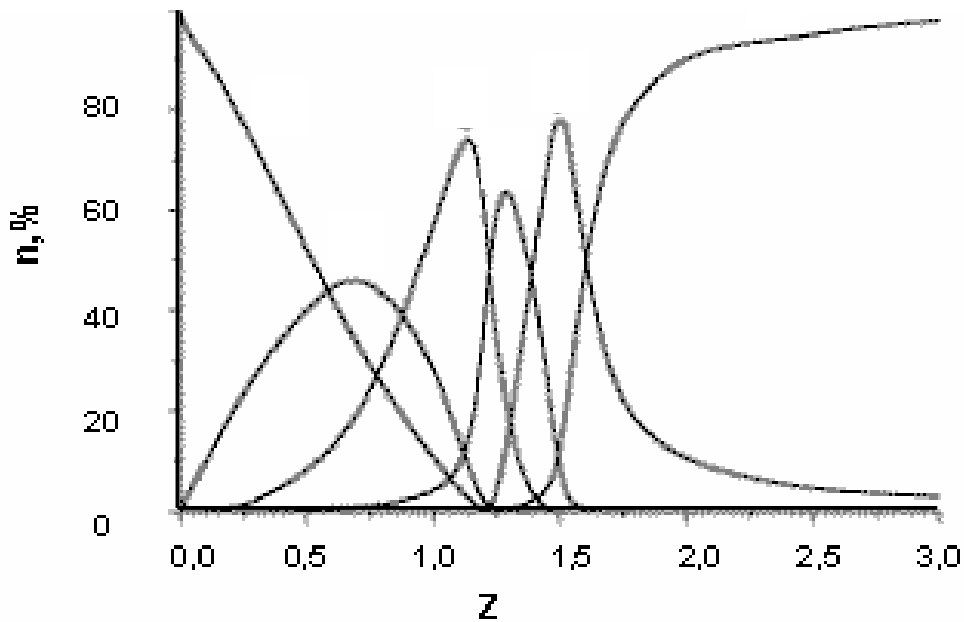


Рис. . Диаграммы распределения поливольфраматов в водных растворах $C^0_W=0,019M$: 1 WO_4^{2-} , 2 $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, 3 $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, 4 $HW_7O_{24}^{5-}$, 5 $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, 6 $W_{10}O_{32}^{4-}$

анионов вольфрама (VI) в водных растворах от концентрации фонового электролита, приведены в таблице 1 [4]. Оказалось, что значения lg^0 при разных концентрациях растворов для каждой конкретной частицы примерно одинаковы. Рассчитаны средневзвешенные значения $lg^0_{срв}$ и их дисперсии $\sigma^2_{срв}$, которые также представлены в табл. 1. Для примера на рис. 2 представлены зависимости $lg c_c()$ для реакций образования анионов вольфрама (VI) в водном растворе на фоне $NaNO_3$ [4].

Таблица . Термодинамические константы изополивольфраматов

Ионная Форма	lg^0			$lg^0_{срв}$	$\sigma^2_{срв}$
	$C=0,008M$	$C=0,012M$	$C=0,019M$		
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	53,11	53,68	53,83	53,68	$5 \cdot 10^{-4}$
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	123,01	123,59	123,64	123,38	0,01
$HW_7O_{24}^{5-}$	76,09	76,84	76,54	76,59	$3 \cdot 10^{-3}$
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	148,28	149,75	149,78	149,59	$3 \cdot 10^{-3}$
$W_{10}O_{32}^{4-}$		129,40	129,76	129,63	$6 \cdot 10^{-3}$

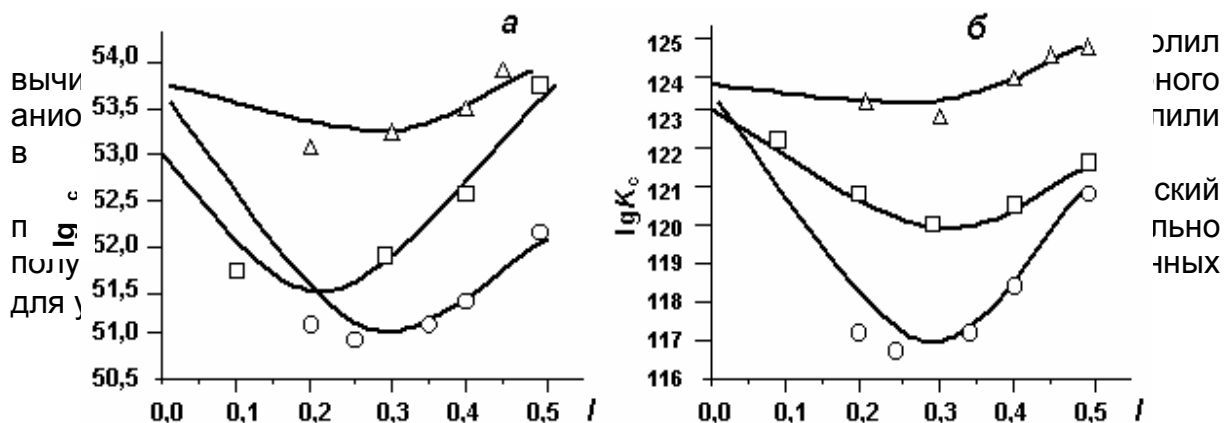


Рис. . Зависимость констант образования анионов от ионной силы раствора (точки - эксперимент, кривые - расчёт по методу Питцера):

а $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ б $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$
 (□ $C^0(W)=0.008M$ $C^0(W)=0.012M$ Δ $C^0(W)=0.019M$)

Исходя из того, что $\Delta^0 = - \ln^0$, $\Delta^0(\text{H}_2\text{O}) = -237$ кДж/моль, а $\Delta^0(\text{WO}_4^{2-}) = -931$ кДж/моль [5], можно получить формулу для расчёта Δ^0_f :

$$\Delta^0_f(\text{H}_a\text{W}_b\text{O}_c^{(2c-6b-a)-}) = - \ln^0(\text{H}_a\text{W}_b\text{O}_c^{(2c-6b-a)-}) + \Delta^0(\text{WO}_4^{2-}) - (4 -)\Delta^0(\text{H}_2\text{O}).$$

Результаты расчёта Δ^0_f образования вольфрамовых анионов в водных растворах представлены в таблице 2. Если в составе аниона есть ОН-группы, то среднюю величину Δ^0 связи О-Н можно оценить по разнице величин $\Delta^0(\text{WO}_4^{2-})$ и $\Delta^0(\text{HWO}_4^-)$, известных из литературных данных [6]:

$$\Delta^0(\text{WO}_4^{2-}) = -931,0 \text{ кДж/моль}, \Delta^0(\text{HWO}_4^-) = -939,7 \text{ кДж/моль},$$

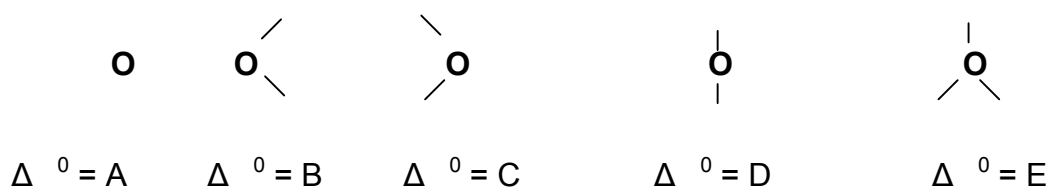
$$\Delta^0_{\text{ОН}} = -939,7 + 931,0 = -8,7 \text{ кДж/моль}.$$

Значения $\Delta^0_f - \Delta^0_{\text{ОН}}$ указаны в табл. 2 и использовались для расчётов ΔG^0 образования ионов вольфрама (VI).

Таблица 2. Изобарно-изотермический потенциал образования анионов вольфрама (VI).

Анион	\lg^0	Δ^0 , кДж/моль	Δ^0_f , кДж/моль	$\Delta^0_f - \Delta^0_{\text{ОН}}$
$\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$	53,68	-305,9	-5417,9	-5400,5
$\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$	123,38	-703,1	-10453,1	-10435,7
$\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$	76,59	-436,5	-6005,5	-5996,8
$\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$	149,59	-852,4	-10128,4	-10111,0
$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$	129,63	-738,8	-8152,8	-8152,8
$\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$	26,00	-148,1	-3872,1	-3854,7

Интересно было соразмерить величину ΔG^0_f с наличием в составе вольфрамовых изополианионов пяти типов связей:



На рис. 3 представлены известные структуры поливольфраматов, основанные на октаэдре WO_6 . При подсчёте в каждом анионе количества связей разных типов, оказалось, что в гексавольфрамат-анионе имеется 12 связей типа (А), 6 связей типа (В) и 4 связи типа (С) (рис. 3а) паравольфрамате-Б 12 связей типа (А), 24 связи типа (В) и 4 связи типа (С) (рис. 3б) в протонированном гептавольфрамат-анионе 12 связей типа (А), 8 связей типа (В), 2 связи типа (С) и 2 связи типа (D) (рис. 3в) в метавольфрамат-анионе 18 связей типа (А), 18 связей типа (В) и 6 связей типа (С) (рис. 3г) и в декавольфрамат-анионе 10 связей типа (А), 20 связей типа (В) и 2 связи типа (E) (рис. 3д). Значение lg^0_{cp} 26 для аниона $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$, присутствующего в смешанных ванадатовольфраматных растворах [7], также было включено в расчёт А, В и С: у тетравольфрамат-аниона 10 связей типа (А), 4 связи типа (В) и 2 связи типа (С) (рис. 3е).

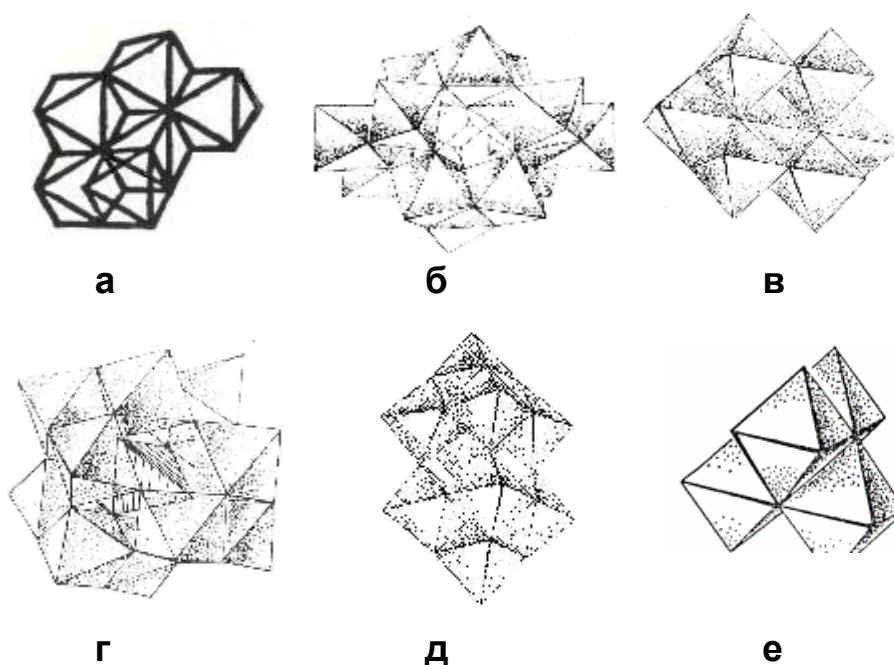


Рис. 3. Структуры анионов: а) гексавольфрамат-анион $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$
 б) паравольфрамат-Б в) гептавольфрамат-анион $W_7O_{24}^{6-}$
 г) метавольфрамат-анион д) $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ декавольфрамат-ион е) $[W_4O_{16}]^{8-}$

Решением системы уравнений:

$$\begin{cases} 12A + 24B + 4C = -10111,0 \\ 18A + 18B + 6C = -10435,7 \\ 10A + 4B + 2C = -3854,7 \end{cases}$$

были получены средние значения ΔG^0 связей:

$$A=-225,4 \text{ кДж/моль}, B=-262,8 \text{ кДж/моль} \text{ и } C=-274,5 \text{ кДж/моль}.$$

Из уравнения для декавольфрамат-аниона: $10A+20B+2E = -8152,8$ было получено значение $E = -321,0$ кДж/моль. А из уравнения для протонированного гептавольфрамат-аниона: $12A + 8B + 2C + 2D = -5996,8$ было получено значение $D=-320,0$ кДж/моль.

Как уже указывалось выше, добиться доминирования аниона $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ невозможно ни при каких концентрациях. Соли с таким анионом не были синтезированы и структурно охарактеризованы. Поэтому, среди 15-ти теоретических анионов, предложенных Порай-Кошицем [8] для этого состава, были выбраны в начале те девять, которые содержали только по две группировки WO_3 . Из этих девяти только три имеют такие группировки, расположенные достаточно близко друг от друга, для того, чтобы их можно было соединить ещё через одну группировку WO_3 с образованием W_7O_{24} . Один из этих трёх анионов содержит 12 связей типа (A), 7 связей типа (B), 2 связи типа (C) и одну связь типа (D). В этом случае вычисленное значение Δ_f^0 по уравнению: $\Delta_f^0 = 12A + 7B + 2C + D = -5413,4$ кДж/моль хорошо совпадает с экспериментально полученным и отличается от последнего приблизительно на 0,24. В случае расчётов по другим теоретически возможным структурам аниона $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, расчётные и экспериментальные значения Δ_f^0 отличаются более, чем на 7. Поэтому, можно предположить, что образующийся в растворах анион $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, может иметь структуру (рис. 3а), близкую к предложенной Порай-Кошицем [8], но содержащую два протона (H^+), связанных с кислородом группировок WO_3 . В этом случае выполняется условие о невозможности существования в структуре изополисоединений трёх концевых атомов кислорода.

Таким образом, использование величин A, B, C, D и E позволяет прогнозировать значения термодинамических констант образования изополианионов. Однако, эти величины могут быть использованы только в случае анионов, образованных сочленением октаэдров вершинами или рёбрами.

Литература

1. **Холин Ю.В.** Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
2. **Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В.** Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе // Журн. неорг. химии, 1998. Т. 43. № 11. С. 1894–1899.
3. **Pitzer K.S., Mayorga G.** Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent // Phys. Chem., 1973. Vol. 77. № 19. P. 2300–2308.
4. **Розанцев Г.М., Сазонова О.И.** Термодинамические характеристики вероятности взаимных переходов изополианионов в растворах вольфрама (VI) // Журн. коорд. химии, 2005. Т. 31. № 8. С. 583–589.
5. **Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.** Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
6. **Поуп М.С.** Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Под ред. Э.Н. Юрченко. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 232 с.
7. **Розанцев Г.М., Сазонова О.И., Холин Ю.В.** Математическое моделирование результатов рН-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах // Журн. физич. химии, 2002. Т. 76. № 3. С. 459–465.
8. **Порай Кошиц М.А., Автомян Л.О.** Стереохимия изополи- и гетерополисоединений. Часть I. Изополисоединения // Итоги науки и техники: Сер. Кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1984. Т. 18. С. 3–63.

© Розанцев Г.М. Сазонова О.И.

УДК 546:661.49:543.22:662.611

Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В., Шибико М.М. (ДонНТУ)