

15. Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. Адсорбционное поведение и реологические характеристики поверхностных слоев гумата натрия на границе раздела жидкость-газ // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія, 2009. — В. 12 (144), — С. 131–139.

16. Файнерман В.Б., Миллер Р. Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость-газ: теория и эксперимент // Коллоид. журн., 2005. — Т. 67. — № 4. — С. 437–449.

17. Fainerman V.B., Kovalchuk V.I., Aksenenko E.V., Michel M., Leser M.E., Miller R. Models of two-dimensional solution assuming the internal compressibility of adsorbed molecules: a comparative analysis // J. Phys. Chem. B., 2004. — V. 108. — P. 13700–13705.

18. Fainerman V.B., Zholob S.A., Leser M.E., Michel M., Miller R. Adsorption from Mixed Ionic Surfactant/Protein Solutions: Analysis of Ion Binding // J. Phys. Chem. B, 2004. — V. 108. — 16780–16785.

19. Программы и примеры расчетов доступны через Интернет: <http://www.sinterface.com>.

© Хилько С.Л., Ковтун А.И., Семенова Р.Г., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 23.12.2009 г.

УДК 546.786:544.341.2.001.24

Загальська Е.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. (Донецкий национальный университет)

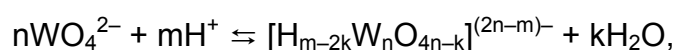
АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА (VI) В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНОМ И АЦЕТОНИТРИЛЬНОМ РАСТВОРАХ

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и УФ-Вид. спектроскопии исследовано взаимодействие в водном растворе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подобраны модели равновесных процессов образования частиц HWO_4^- , H_2WO_4 , $W_4O_{14}(OH)_2^{4-}$, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости $pH = f(Z)$. Рассчитаны концентрационные константы образования вольфрамсодержащих форм в водном растворе. Проведен сравнительный анализ состояния ионов вольфрама (VI) в разбавленном водном растворе с состоянием в ацетонитриле.

Ключевые слова: вольфрамат-анион, рН-потенциометрия, УФ-Вид. спектроскопия, моделирование, равновесие

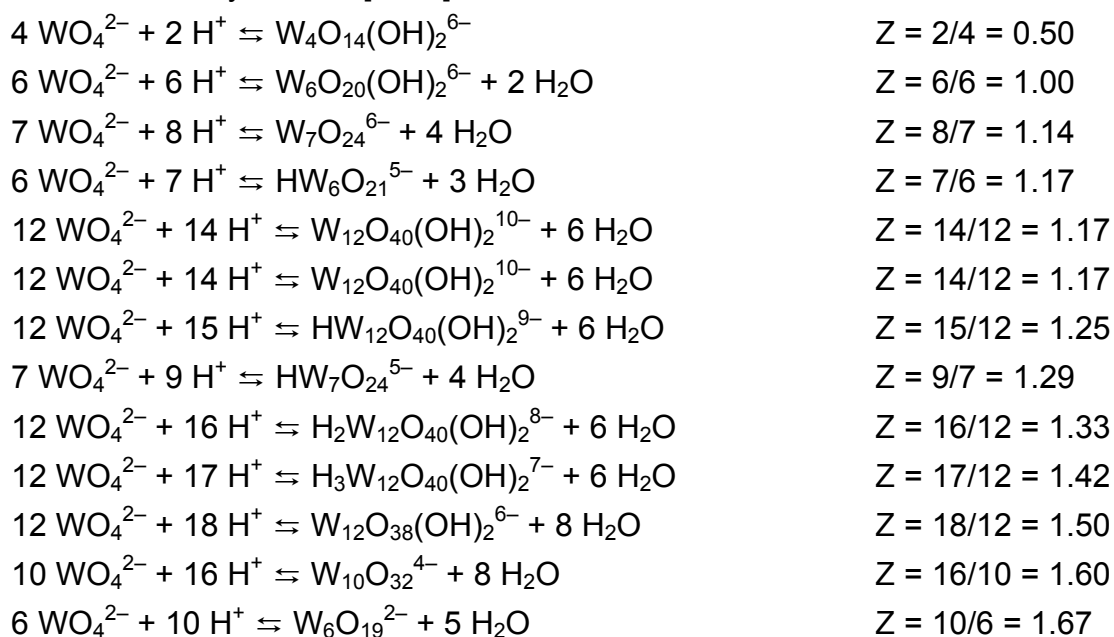
Введение

В подкисленных водных и водно-органических растворах для вольфрама (VI) характерно образование изополивольфрамат-анионов (ИПВА), являющихся полимерными оксоанионами [1-11]. Общее уравнение образования ИПВА при подкислении раствора может быть представлено в виде:



где в зависимости от мольного соотношения между H^+ и WO_4^{2-} , называемого либо фактором образования, либо кислотностью $Z = \frac{m}{n}$, возможно образование

различных по составу частиц [1–11]:



Было отмечено [1], что данные процессы протекают в водных растворах при $C_{\text{W}} > 10^{-5}$ моль/л, а при $C_{\text{W}} < 10^{-5}$ моль/л происходит только протонирование вольфрамат-аниона:



Однако, в работе Himeno S. с соавт. [9] методом УФ-Вид. спектроскопии было показано, что частицы $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ и $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{4-}$ существуют в ацетонитриле даже при $C_{\text{W}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, не подвергаясь деполимеризации. Эти данные вступают в некоторое противоречие с состоянием ионов вольфрама (VI) в водных растворах. Поэтому в данной работе методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и УФ.-Вид. спектроскопии было исследовано взаимодействие в водном растворе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{W}} = 3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в области $Z = 0.00 - 2.50$. Выбранная кислотность охватывает не только образование приведенных в [9] анионов, но и включает возможность образования других по составу частиц. Кроме того, полученные результаты позволили провести сравнительный анализ данных для водной среды с данными [9] для среды CH_3CN .

Экспериментальная часть

Исходные вещества и их стандартизация. При проведении исследований были использованы водные растворы, приготовленные из $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и HNO_3 (х.ч.) в дистиллированной воде. Установление точных концентраций растворов проводилось по описанным в литературе методикам: вольфрамат натрия — гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\sigma = \pm 0,5\%$) [12]; азотной кислоты — кислотно-основным титрованием точной навески тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\sigma = \pm 0,5\%$) [13].

Методика рН-потенциометрического исследования. Изучение взаимодействий в водном растворе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{W}} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л

проводили рН-потенциометрическим титрованием в интервале кислотности

$$Z = \frac{v(\text{H}^+)}{v(\text{WO}_4^{2-})} = 0,0 \div 2,5. \text{ Значения рН (погрешность } 0,04 \text{ ед.рН) измеряли на}$$

иономере марки “И-160” в термостатированных при $298 \pm 0,1\text{K}$ растворах с шагом титрования $\Delta Z = 0,02$. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к ионам водорода стеклянный электрод марки “ЭСЛ 63-07Ср”; вспомогательным — хлоридсеребряный электрод марки “ЭВЛ–1МЗ”; контроль температуры осуществляли погружным термокомпенсатором ТКА-7.1. Калибровку электродов проводили буферными растворами гидрофталата калия (рН 4,01) и тетрабората натрия (рН 9,18). Полученные при титровании зависимости $\text{рН} = f(Z)$ использовали для проведения моделирования взаимодействий в растворах.

Методика математического моделирования равновесий в растворе.

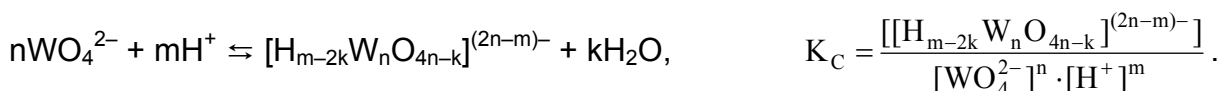
Для построения математической модели равновесных химических процессов в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) последовательным поиском адекватных моделей в форме закона действия масс и уравнений материального баланса использован метод Ньютона (quasi-Newton), реализованный в программе CLINP 2.1 [14]. Для математического воспроизведения экспериментальных данных (зависимости $\text{рН} = f(Z)$) формировали модель из наиболее вероятных реакций образования изополивольфрамат-анионов основе теоретических данных, что является эффективным способом ускорения сходимости результатов расчета и эксперимента. Далее проводили последовательную выбраковочную оптимизацию модели путем включения в ее состав реакций образования только тех комплексов, которые улучшали статистические характеристики модели (χ^2 -

критерий, критериальная функция $U = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2$ (w_k — статистический вес,

$\Delta_k = [\text{H}^+]^{(\text{рас})} - [\text{H}^+]^{(\text{экс})}$), математическое ожидание, сумма квадратов отклонений между рассчитанными и экспериментальными значениями рН

$Q = \sum_{k=1}^N (\Delta \text{рН}_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\text{рН}_k^{(\text{рас})} - \text{рН}_k^{(\text{экс})})^2$ для числа N точек кривой титрования

$\text{рН} = f(Z)$ по сравнению с полученными на предшествующих этапах моделирования. При таком подходе получали модели, учитывающие все наиболее весомые частицы. В ходе математического моделирования с доверительной вероятностью 95 % были рассчитаны концентрационные константы равновесия образования K_C полиоксвольфрамат-анионов, которые составляли химическую модель:



Методика изучения взаимодействия в растворе методом УФ-Вид. спектроскопии. Анализ состояния ионов в растворе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л проводили при помощи двулучевого спектрофотометра Genesys 10S в диапазоне $\lambda = 190-400$ нм. Растворы помещали в кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и записывали спектры поглощения относительно дистиллированной воды.

Обсуждение результатов

На рис. 1а приведены интегральная ($pH = f(Z)$) и дифференциальная ($\Delta pH/\Delta Z = \psi(Z)$) кривые pH-потенциометрического титрования в системе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в отсутствии индифферентного электролита. Полученные данные интересно сравнить с аналогичными для большей концентрации вольфрама(VI).

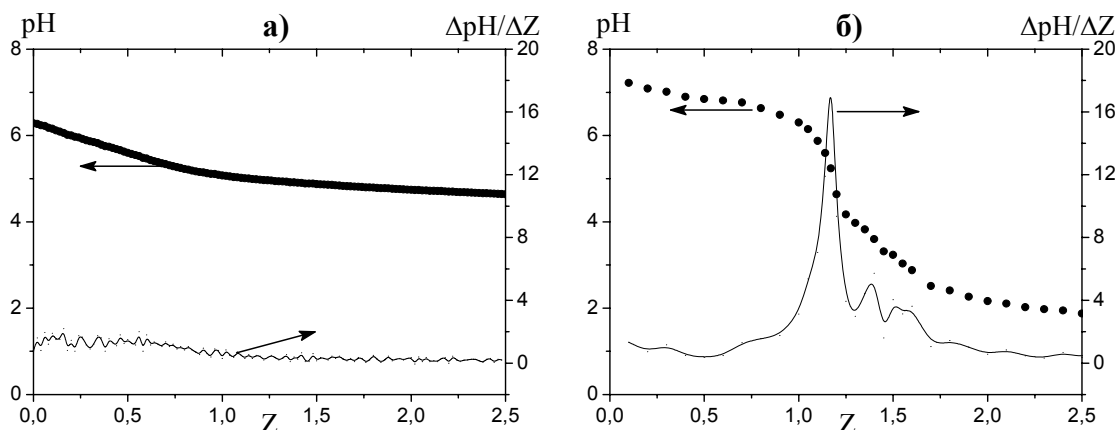
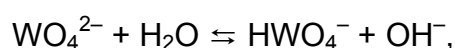


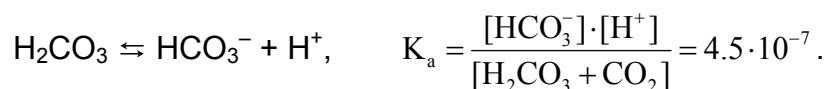
Рис. 1. Кривые титрования в системе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$: а) при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л без ионной силы; б) при $C_W = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при $I(KNO_3) = 0,4$ моль/л

На рис. 1б приведены зависимости $pH = f(Z)$ и $\Delta pH/\Delta Z = \psi(Z)$ для системы $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($C_W = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация фонового электролита $C(KNO_3) = 0,4$ моль/л), взятые из работы [11]. Обращает внимание отсутствие четко выраженных скачков титрования в случае раствора с $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и смещение рефлексов на дифференциальной кривой в область меньшей Z (рис. 1а).

Кроме того, нельзя не отметить низкое значение $pH = 6,28$ раствора системы с $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в исходной точке ($Z = 0,00$), которое может указывать на то, что помимо гидролиза вольфрамат-аниона в исходном растворе



протекает процесс диссоциации гидратированного CO_2 , растворенного в дистиллированной воде по формальной схеме



Зависимость $pH = f(Z)$ (рис. 1а) была взята в качестве исходной для проведения математического моделирования, целью которого было установить протекающие в растворе процессы. Построение математической модели химических процессов в системе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) сводилось к последовательному поиску такого набора реакций образования вольфрамсодержащих частиц, который в виде закона действия масс и уравнения материального балансу адекватно описал бы экспериментально полученную зависимость $pH = f(Z)$. Для этого сначала формировали модели — совокупности наиболее вероятных реакций, а далее проводили последовательную оптимизацию моделей с сохранением в их составе лишь тех реакций образования частиц, которые бы уменьшали отклонения между

рассчитанными и экспериментальными значениями pH по всей кривой титрования. В процессе моделирования старались добиться того, чтобы рассчитанные значения pH отличались от экспериментальных на величину не более $\pm 0,12$ ед. pH в каждой точке титрования.

Сопоставление экспериментально полученных (точки) и рассчитанных (линия) кривых титрования в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_W = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) для разных моделей приведено на рис. 2.

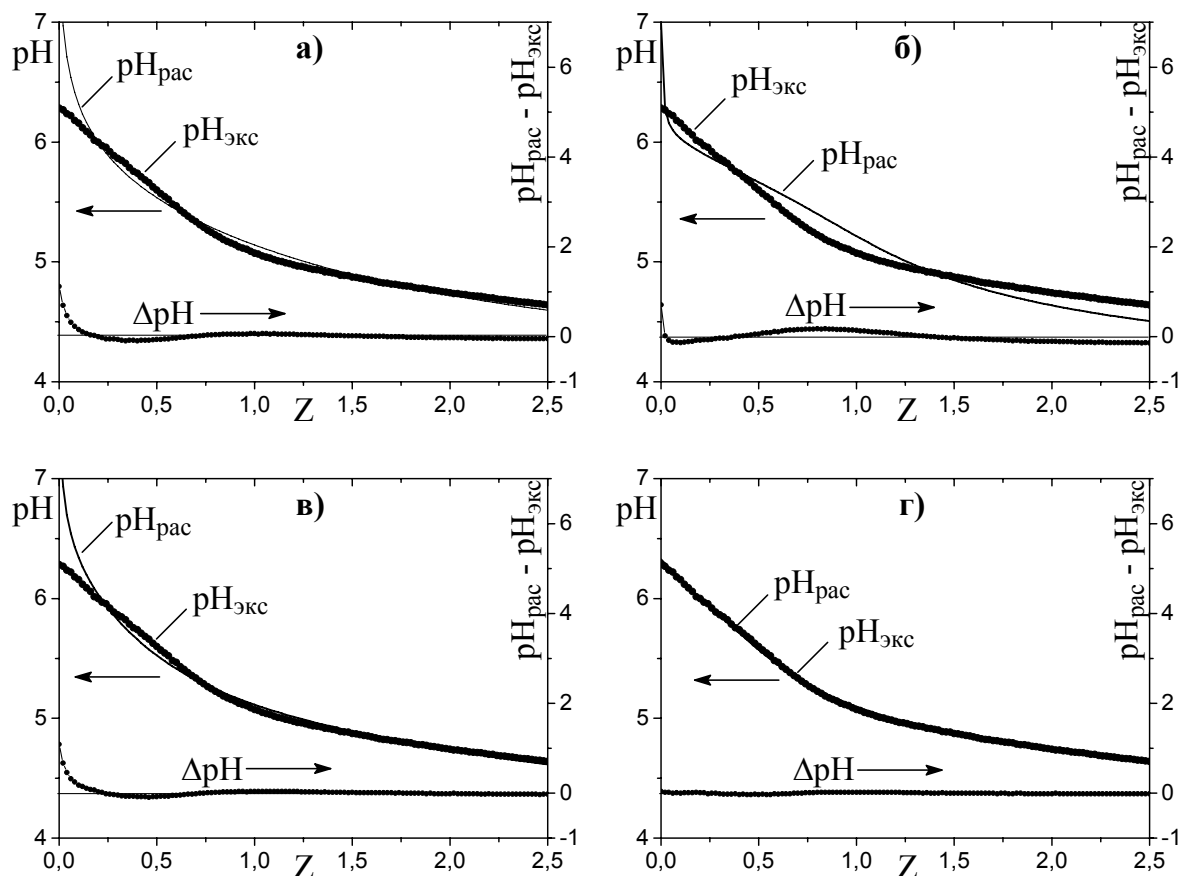


Рис. 2. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных кривых титрования в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л для разных моделей: а) модель 1; б) модель 2; в) модель 3; г) модель 4

Реакции, включенные в модели, статистические характеристики моделей и рассчитанные логарифмы концентрационных констант равновесия образования вольфрамсодержащих частиц приведены в табл. 1.

В состав модели 1, учитывая рабочую концентрацию $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, были включены только реакции протонирования исходного вольфрамат-аниона. Как видно из рис. 2а рассчитанная зависимость $\text{pH} = f(Z)$ не совпадает с экспериментальной на многих участках: $Z = 0,0-0,2$; $0,4-0,6$; $0,75-1,40$; $2,1-2,5$. Это может указывать на неполноту данной модели.

В состав модели 2 были включены реакции образования ИПВА, протекающие как в растворах с большей концентрацией вольфрама (VI) [11], так и частиц, обнаруженных в [9] при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в ацетонитриле. В этом случае рассчитанная зависимость $\text{pH} = f(Z)$ не совпадает с экспериментальной практически на всей области Z (рис. 2б). А вычисленные константы равновесия (табл. 1) имеют значительные расхождения с принятыми значениями [4,10–11]. Добавление к модели 2 реакций модели 1 приводило к результатам расчета, полученным просто для модели 1, что может указывать

на отсутствие частиц $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ в растворе.

Таблица 1. Модели взаимодействия в системе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$
($C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Мо- дель	Реакция	Z	lgK _c (S)	U Q Q/N
1	$WO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HWO_4^-$	1,00	5,27 (0,021)	216,3 2,399 0,019
	$WO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2WO_4$	2,00	9,68 (0,045)	
2	$7 WO_4^{2-} + 9 H^+ \rightleftharpoons HW_7O_{24}^{5-} + 4 H_2O$	1,29	67,43 (2383)	309,2 1,857 0,015
	$12 WO_4^{2-} + 14 H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6 H_2O$	1,17	113,3 ($3,2 \cdot 10^6$)	
	$6 WO_4^{2-} + 6 H^+ \rightleftharpoons W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2 H_2O$	1,00	57,08 (0,113)	
	$12 WO_4^{2-} + 18 H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8 H_2O$	1,50	130,5 ($6,8 \cdot 10^6$)	
3	$4 WO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$	0,50	24,56 (0,174)	204,6 2,211 0,018
	$WO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HWO_4^-$	1,00	5,16 (0,045)	
	$WO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2WO_4$	2,00	9,76 (0,045)	
4	$4 WO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$	0,50	26,92 (0,086)	32,04 0,016 0,000
	$WO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HWO_4^-$	1,00	5,20 (0,022)	
	$WO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2WO_4$	2,00	10,20 (0,022)	
	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	-1,00	-6,34	
	$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2 H^+$	-2,00	-12,06 (0,033)	

(В скобках приведены значения S – среднеквадратичных отклонений)

Поэтому предложенная модель 3, учитывая рефлексы дифференциальной кривой $\Delta pH/\Delta Z = \psi(Z)$ до $Z < 1,00$ (рис. 1а), была дополнена реакцией образования тетравольфрамат-аниона $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ ($Z = 0,50$). Как видно из рис. 2в рассчитанная зависимость $pH = f(Z)$ модели 3 улучшила совпадение с экспериментальной кривой в области $Z = 0,75-1,40$; $2,1-2,5$. Но различия при $Z = 0,0-0,2$; $0,4-0,6$ сохранились.

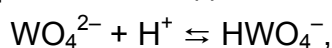
В связи с этим, в модель 4 были включены процессы диссоциации гидратированного CO_2 :



которые смогли бы объяснить выделение H^+ , приводящее к пониженным значениям pH в области $Z = 0,0-0,2$ по сравнению с вычисленной зависимостью $pH = f(Z)$. При этом, при моделировании принимали $C(H_2CO_3) = 6,68 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Данное значение было получено исходя из экспериментально определенного значения pH дистиллированной воды ($pH = 5,80$) и приведенного в [15] значения $K_1(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$.

В результате, предложенная модель 4 описала экспериментальную зависимость $pH = f(Z)$ во всей области кислотности Z (рис. 2г). Вычисленные для частиц модели 4 концентрационные константы равновесия (табл. 1) были использованы для построения диаграмм распределения частиц в растворе (рис. 3).

Анализ диаграммы (рис. 3) показывает, что при $Z = 0,00$ в растворе наряду с процессом протонирования исходного вольфрамат-аниона



происходит образование тетравольфрамат-аниона

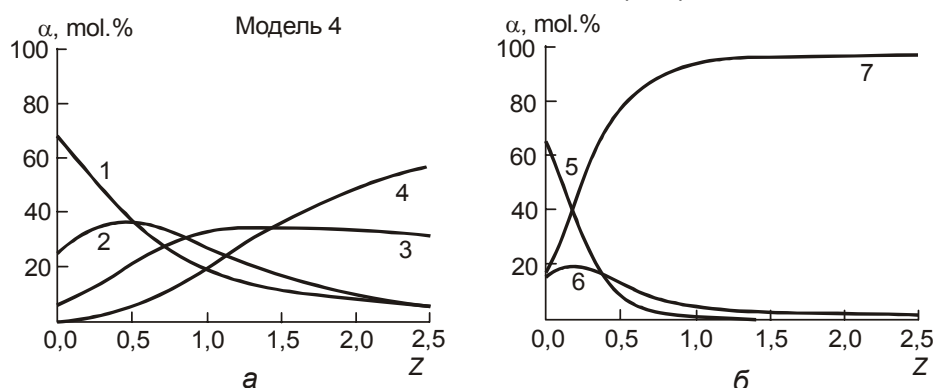
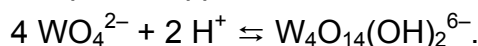


Рис. 3. Диаграмма распределения частиц в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л для модели 4: а — для вольфрамсодержащих частиц, б — для частиц с карбонат-анионом: 1– WO_4^{2-} ; 2– $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$; 3– HWO_4^- ; 4– H_2WO_4 ; 5– CO_3^{2-} ; 6– HCO_3^- ; 7– H_2CO_3

Кроме того, протекают процессы диссоциации растворенного в воде гидратированного CO_2 :



которые как раз и могут объяснить слабокислую среду исходного раствора ($\text{pH} = 6,28 < 7,00$).

Увеличение кислотности до $Z = 0,50$ приводит к увеличению доли $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$, который с дальнейшим ростом Z переходит в H_2WO_4 . В случае карбонат-содержащих частиц повышение кислотности приводит к накоплению H_2CO_3 в растворе. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в случае изучения взаимодействия в очень разбавленных растворах вольфрамата натрия ($C_W = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) необходимо учитывать наличие гидратированного CO_2 , присутствующего в соразмерной концентрации.

Анализ спектров поглощения водных растворов Na_2WO_4 ($C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л), подкисленных до разных значений кислотности ($Z = 0,00; 1,00; 1,17; 1,29; 1,50; 1,60$), показывает (рис. 4), что в водном растворе отсутствуют ИПВА, существование которых было обнаружено в среде ацетонитрила [9].

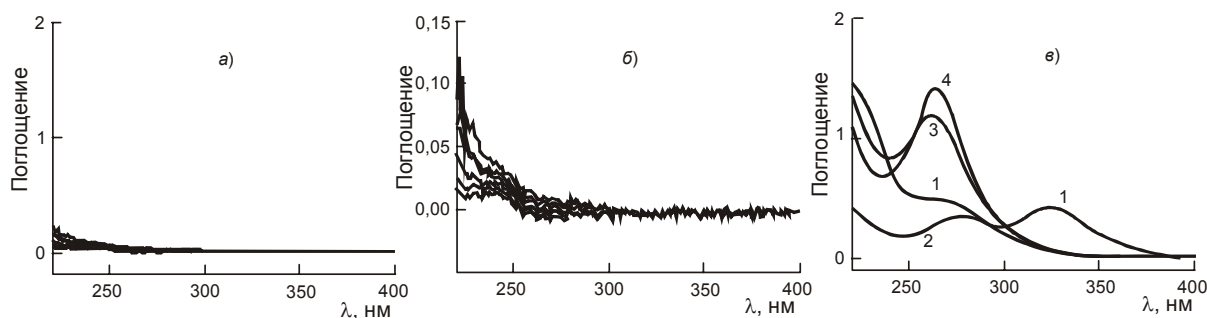


Рис. 4. Спектры поглощения растворов: а-б) для водных растворов системы $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л), подкисленных до $Z = 0,00; 1,00; 1,17; 1,29; 1,50; 1,60$ (б) – в увеличенном масштабе шкалы поглощения); в) по данным работы [9] для $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворов 1– $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, 2– $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, 3– $\alpha\text{-H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, 4– $\alpha\text{-H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ в CH_3CN . И в [9] и в настоящей работе толщина поглощающего слоя составляла 10 мм

Так, Nimeno S. с сотр. было показано [9], что некоторые ИПВА при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в среде CH_3CN характеризуются максимумами поглощения: $\lambda_{\text{max}}(\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}) = 264$ и 323 нм; $\lambda_{\text{max}}(\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}) = 278$ нм; $\lambda_{\text{max}}(\alpha\text{-H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}) = 323$ нм; $\lambda_{\text{max}}(\alpha\text{-H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{4-}) = 323$ нм.

$H_2W_{12}O_{40}^{6-}$) = 262 нм; $\lambda_{\max}(\alpha-H_4W_{12}O_{40}^{4-}) = 264$ нм (рис. 4в). В случае водного раствора (рис. 4а-б) при данных длинах волн поглощение отсутствует. Это с одной стороны указывает на отсутствие данных ИПВА в растворе, с другой — подтверждает правильность предложенных в работе моделей равновесных процессов.

Выводы

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и УФ.-Вид. спектроскопии исследовано взаимодействие в водном растворе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Подобраны модели равновесных процессов образования частиц HWO_4^- , H_2WO_4 , $W_4O_{14}(OH)_2^{4-}$, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости $pH = f(Z)$.

Рассчитанные значения концентрационных констант образования вольфрамсодержащих частиц в водном растворе из WO_4^{2-} и H^+ составляют: $\lg K_C(W_4O_{14}(OH)_2^{4-}) = 26,92$, $\lg K_C(HWO_4^-) = 5,20$, $\lg K_C(H_2WO_4) = 10,20$.

Сопоставлением электронных спектров поглощения растворов с $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л показано, что в отличие от среды ацетонитрила, в которой возможно существование ИПВА состава $W_{10}O_{32}^{4-}$, $W_6O_{19}^{2-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ и $H_2W_{12}O_{38}(OH)_2^{4-}$, в водной среде возможно присутствие только HWO_4^- , H_2WO_4 , $W_4O_{14}(OH)_2^{4-}$ частиц.

Литература

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. — Springer-Verlag. — Berlin, 1983.
2. Haufe P. Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems // Fresenius Z. Anal. Chem., 1982. — V. 310. — № 5. — С. 388–391.
3. Maksimovskaya R.I., Burtseva K.G. ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions // Polyhedron, 1985. — V.4. — № 9. — С. 1559–1562.
4. Cruywagen J.J., Merve F.I. Van der Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1987. — С. 1701–1705.
5. Hastings J.J., Howarth O.W. A ^{183}W , 1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1992. — С. 209–215.
6. Duncan D.C., Netzel T.L., Hill C.L. Early-time dynamics and reactivity of polyoxometalate excited states. Identification of a short-lived LMCT excited state and a reactive long-lived charge-transfer intermediate following picosecond flash excitation of $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ in acetonitrile. // Inorg. Chem., 1995. — V. 34. — № 18. — С. 4640–4646.
7. Розанцев Г.М., Лысенко О.Н., Белоусова Е.Е. Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде. // Журн. неорг. химии, 2000. — Т. 45. — № 10. — С. 1761–1767.
8. Иванов И.М. Химия и термодинамика анионообменной экстракции полиядерных вольфраматов // Журн. неорг. химии, 2002. — Т. 47. — № 10. — С. 1732–1739.
9. Himeno S., Kitazumi I. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous- CH_3CN media // Inorg. Chim. Acta, 2003. — V. 355. — С. 81–86.
10. Розанцев Г.М., Сазонова О.И. Термодинамические характеристики взаимных переходов изополианионов в растворах вольфрама (VI) // Коорд. химия, 2005. — Т. 31. — № 8. — С. 583–589.
11. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I. Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties // Polish J. Chem., 2008. — V. 82. — № 11. — С. 2067–2080.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — Л.: Химия, 1965. — С. 597–602.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — С. 227–230.

14. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. — Харьков: Фолио, 2000. — 288 с.

15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Госхимиздат, 1962. — С. 187.

©Загальская Е.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В., 2010

Поступила в редакцию 18.09.2009 г.

УДК 538.9+539.2

Погибко В.М. (НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ), **Приседский В.В.** (ДонНТУ), **Сидак И.Л.** (НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ), **Верещак В.Г.** (ГБУЗ «Государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск)

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНИЛОКСАЛАТА

Методами ДТА, ТГ и ИК-спектроскопии изучен механизм термического разложения титанилоксалата $TiOC_2O_4$ — промежуточного продукта высокотемпературной ветви механизма термического разложения титанилоксалатов щелочноземельных элементов. Показано, что при термодеструкции титанилоксалата образует ряд сложных карбонатов с различным содержанием карбоксильной группы.

Ключевые слова: титанилоксалат, гравиметрия, дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия, механизм термодеструкции.

Для получения высокочистых материалов на основе титанатов со структурой перовскита значительный интерес представляет использование в качестве прекурсоров титанилоксалатов. Исследования механизмов термического распада титанилоксалата бария $Ba[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$ (ТОБ) начались сразу же после того, как У.Клабо предложил оксалатный метод синтеза высокочистого $BaTiO_3$ [1].

Все авторы указывают на стадийный характер термического разложения ТОБ, однако результаты по характеру этих стадий и возможным промежуточным продуктам существенно различаются.

Схемы термического разложения ТОБ, предложенные в первоначальных исследованиях [2–4], предусматривали образование сложного оксида — титаната бария непосредственно после разложения оксалатных групп лигандов с выделением CO и CO_2 с сохранением эквимольного соотношения атомов бария и титана на атомно-молекулярном уровне. В качестве промежуточных продуктов разложения, кроме продукта дегидратации ТОБ $Ba[TiO(C_2O_4)_2]$, выделяли $Ba[TiO(C_2O_4)]$ и $Ba[TiO(CO)_2]$ [2], $BaTiO_5$ [3], $Ba[TiO_3(CO)]$ [4–6].

Все эти представления учитывали атомно-молекулярный уровень распределения атомов бария и титана в ТОБ, но не согласовывались с известными ранее сведениями об образовании карбонатов при термическом разложении оксалатов щелочноземельных элементов [7].

Фазовое разделение бария и титана показано в работах [9–12], согласно которым $Ba[TiO(C_2O_4)_2]$ разлагается на $TiOC_2O_4$, $Ba[TiO_2CO_3]$ и $BaCO_3$.

Противоречивость имеющихся данных объясняется аморфным состоянием большинства промежуточных продуктов разложения, что исключает возможность их однозначной идентификации методами структурного анализа.