

УДК 546(786+544+342)

Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, А.С. Божий

СОСТОЯНИЕ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОЙ СРЕДЕ

Донецкий национальный университет

С помощью методов рН-потенциометрического титрования и математического моделирования проведен сравнительный анализ состояния изополивольфрамат-анионов в подкисленных водном и водно-диметилсульфоксидном растворах. Установлено стабилизирующее действие диметилсульфоксида на декавольфрамат-анион. Из растворов при кислотности 1,60 выделен декавольфрамат тетрабутиламмония. Анион в синтезированной соли идентифицирован на основе метода ИК-спектроскопии.

Введение

Для характеристики полиоксометаллатов в растворах используются различные экспериментальные методы [1]: физико-химический анализ равновесий, полярография, вольтамперометрия, солевая криоскопия, диффузия, диализ, ультрацентрифугирование, рентгеноструктурный анализ, электронная и колебательная спектроскопии, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс. В данной работе было использовано рН-потенциометрическое титрование, так как условия образования изополивольфрамат-анионов зависят от рН раствора.

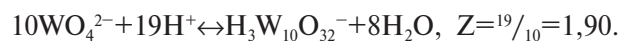
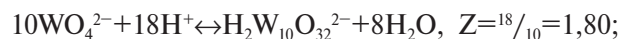
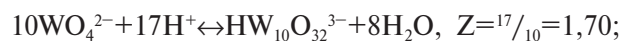
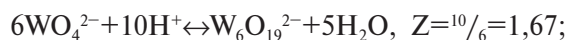
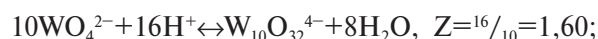
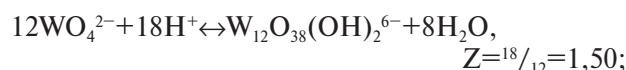
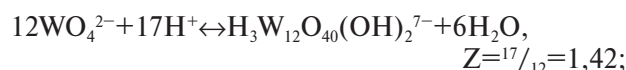
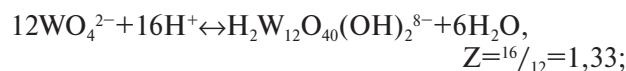
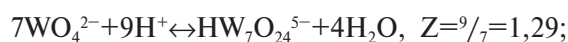
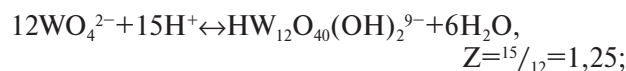
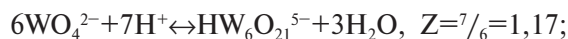
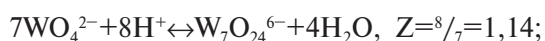
В подкисленных водных растворах для вольфрама(VI) характерно образование изополивольфрамат-анионов (ИПВА), являющихся полимерными оксоанионами [1–11]. Общее уравнение образования ИПВА при подкислении раствора может быть представлено в виде:



где в зависимости от мольного соотношения между H^+ и WO_4^{2-} , называемого либо фактором

образования, либо кислотностью $Z = \frac{\nu(\text{H}^+)}{\nu(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{m}{n}$,

возможно образование различных по составу частиц:



Равновесия изополивольфрамат-анионов в неводных средах до настоящего времени изучены мало, однако известно, что в водно-органических системах в отличие от водной среды в заметных количествах присутствуют анионы $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ [1,7,12,13]. Ранее проведенные исследования показали стабилизирующее действие диметилформамида (ДМФА) на дека-

вольфрамат-анион [7,8]. Эти сведения были положены в основу при данном изучении процессов образования и превращения изополивольфрамат-анионов в водно-диметилсульфоксидной среде.

В данной работе в качестве органического растворителя был выбран диметилсульфоксид (ДМСО), простейший дизамещенный сульфоксид, который считается сверхрастворителем и интенсивно используется как в промышленных процессах, так и в фармакологии и медицине. ДМСО также как и ДМФА – это апротонный, но в отличие от него – биполярный растворитель.

Соли полиоксометаллатов могут быть получены различными способами: золь-гель методом, интеркалированием, темплатным синтезом, гидротермальным синтезом, а в некоторых случаях – синтезом из расплава [9]. Но все-таки основным методом получения, обеспечивающим однородность продукта, высокую дисперсность и большую активную поверхность полиоксвольфраматов, является осаждение из растворов [1]. Поэтому на основе данных о состоянии ионов в водно-диметилсульфоксидном растворе и для подтверждения их достоверности был проведен синтез соли с декавольфрамат-анионом с катионом тетрабутиламмония.

Экспериментальная часть

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 HCl “х.ч.” в дистиллированной воде, и органический растворитель диметилсульфоксид (ч.д.а.). Постоянная ионная сила $I=0,4$ моль/л создавалась введением раствора NaCl “х.ч.”. Установление точных концентраций исходных растворов проводилось по описанному в литературе методикам: вольфрамат натрия – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\sigma=\pm 0,5\%$) [14]; соляной 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) ($\sigma=\pm 0,5\%$) [15].

Изучение взаимодействий в системе $\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ в водно-диметилсульфоксидном растворе при $C_w=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л проводили рН-потенциометрическим титрованием в интервале кислотности 0,0–2,5 при постоянной ионной силе $I(\text{NaCl})=0,4$ моль/л. Ранее состояние поливольфрамат-анионов как правило исследовали в среде разбавленной нитратной кислоты, которой отдавали предпочтение вследствие того, что большинство поливольфраматов синтезируют из растворов нитратов соответствующих металлов. Однако для исследования состояния изополивольфрамат-анионов в водно-органической среде не следует использовать нитратную кислоту, так как она может вступать в реакции, в том числе окислительно-восстановительные, с

органическими аминами [7]. В связи с этим в качестве поставщика протонов была выбрана хлоридная кислота.

Значения рН (погрешность 0,05 ед. рН) измеряли на иономере “И-160” в термостатированных при $298,15 \pm 0,10$ К 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 водными буферными растворами: гидрофталата калия (рН 4,01), тетрабората натрия (рН 9,18) и тетраоксалата калия (рН 1,68). Затем, выдержав индикаторный электрод (стеклянный) в исследуемой смеси растворителей, согласно требованиям измерения рН в неводных растворах [16], приступали к измерениям. Значения рН в системах с соответствующим содержанием ДМСО были получены исходя из измеренных значений $\text{pH}_{\text{в-д}}$ с учетом поправки Д, согласно уравнению $\text{pH}=\text{pH}_{\text{в-д}}-\Delta$ [15,16]. Поправки при расчете рН водно-диметилсульфоксидных растворов в зависимости от содержания диметилсульфоксида равны соответственно: – 0,05 (10%), 0,08 (20%), 0,19 (30%), 0,29 (40%), 0,44 (50%) [17].

Полученные при титровании зависимости $\text{pH}=f(Z)$ использовали для проведения моделирования взаимодействий в растворах. При построении моделей равновесных химических процессов в системе $\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}$ последовательным поиском адекватных моделей в форме закона действия масс и уравнений материального баланса использован метод Ньютона (quasi-Newton), реализованный в программе CLINP 2.1 [18]. Для математического воспроизведения экспериментальных данных (зависимости $\text{pH}=f(Z)$) формировали модель из наиболее вероятных реакций образования ИПВА на 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,

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

$Q = \sum_{k=1}^N (\Delta \text{pH}_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\Delta \text{pH}_k^{(\text{pac})} - \text{pH}_k^{(\text{экс})})^2$ для числа N точек кривой титрования $\text{pH}=f(Z)$ 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 ИПВА, которые были включены в химическую модель:



$$K_C = \frac{[\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}]^{(2n-m)-}}{[\text{WO}_4^{2-}]^n \cdot [\text{H}^+]^m}.$$

Инфракрасные спектры (ИК) воздушно-сухих образцов синтезированных солей, спрессованных в тонкие диски с KBr, записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR "Spectrum BXII" (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $\bar{\nu} = 400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

При разной кислотности, $Z=0,0 \div 2,5$, с помощью рН-потенциометрического титрования были получены зависимости $\text{pH} = f(Z)$ при $298,15 \pm 0,10 \text{ К}$ (рис. 1).

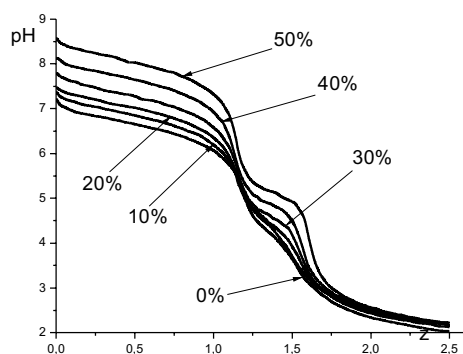


Рис. 1. Зависимости $\text{pH} = f(Z)$ для растворов с $\phi(\text{ДМСО}) = 0 \div 50\%$

В качестве растворителя была использована смесь диметилсульфоксид-вода с объемными отношениями $\phi = V(\text{ДМСО})/V(\text{H}_2\text{O}) = 0 \div$

$50 \text{ об.}\%$, выбор которых был ограничен максимально возможной концентрацией WO_4^{2-} в водно-органических растворах (рис. 2).

На кривых титрования, как и в случае водной среды [4], наблюдаются два перегиба при $Z=1,05 \div 1,30$ и $1,40 \div 1,80$, причем образование соответствующих ИПВА происходит при более высоких значениях Z по сравнению с водным раствором, что можно объяснить уменьшением степени диссоциации хлоридной кислоты в ДМСО. Попытка введения в модель аниона $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ($Z=1,67$), предложенного для органических сред в работе [14], привела к избыточности модели и была отвергнута. Таким образом, для систем с различным $\phi(\text{ДМСО})$ были подобраны математические модели и рассчитаны логарифмы концентрационных констант $\lg K_C$ (таблица).

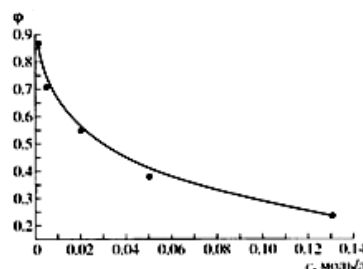


Рис. 2. Максимальная концентрация WO_4^{2-} в водно-органических растворах [7]

На основе таблицы отметим следующее: с увеличением объемной доли диметилсульфоксида наблюдается переход протонированных частиц $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ в гептавольфрамат-анион $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Паравольфрамат-анион ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$) в 30% растворе ДМСО исчезает из моделей. В то же время существование протонированных форм паравольфрамата также зависит от объемной доли диметилсульфоксида – при ее увеличении степень протонированности этих частиц уменьшается. Метавольфрамат-анион ($\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$) существует в моделях при любом содержании ДМСО. Декавольфрамат-анион ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) тоже присутствует в системе при любой концентрации органического растворителя при кислотности 1,60. А также в растворе с $\phi=50 \text{ об.}\%$ в мо-

Значения концентрационных констант $\lg K_C$ образования ИПВА (с доверительной вероятностью 95%)

Частица	Z	$\lg K_C$ ($I=0,40 \text{ моль/л}$) с содержанием ДМСО, об.%					
		0%	10%	20%	30%	40%	50%
$\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$	1,00	50,2	51,6	52,5	53,8	56,2	58,5
$\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$	1,14	–	–	–	70,9	73,7	76,90
$\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$	1,29	71,1	72,3	72,8	75,7	–	–
$\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$	1,17	117,1	119,6	121,9	–	–	–
$\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$	1,25	–	–	–	130,0	135,1	141,0
$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$	1,33	–	–	131,3	–	–	–
$\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$	1,42	130,6	133,2	–	–	–	–
$\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$	1,50	135,9	137,1	140,0	144,1	150,0	156,3
$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$	1,60	–	116,7	119,1	122,9	128,3	134,8
$\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$	1,70	–	–	–	–	–	137,1

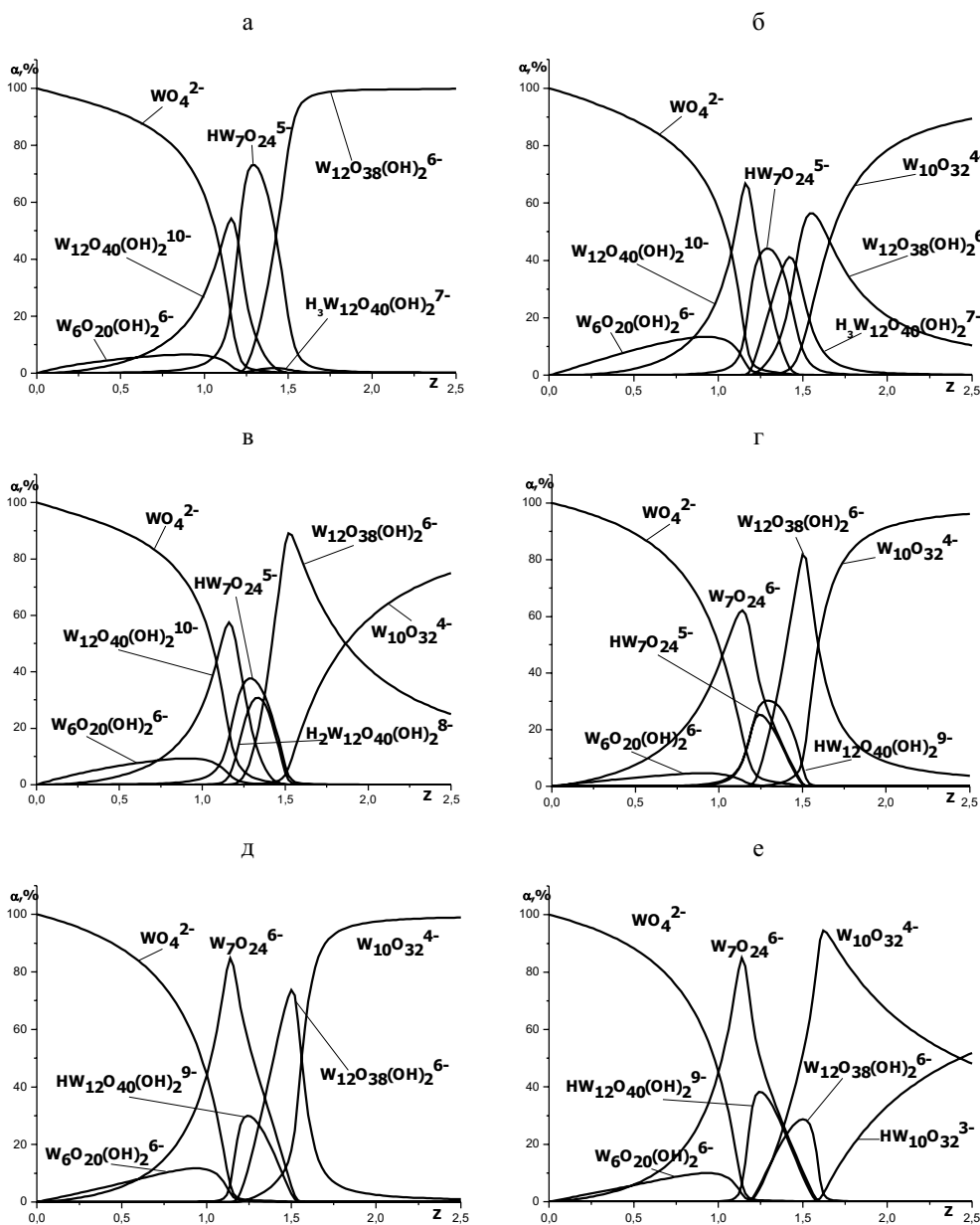


Рис. 3. Диаграмма распределения ионов в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-NaCl-DMSO-H}_2\text{O}$: а – $\varphi(\text{ДМСО})=0$ об.%, б – $\varphi(\text{ДМСО})=10$ об.%, в – $\varphi(\text{ДМСО})=20$ об.%, г – $\varphi(\text{ДМСО})=30$ об.%, д – $\varphi(\text{ДМСО})=40$ об.%, е – $\varphi(\text{ДМСО})=50$ об.%

дели наблюдается образование протонированного декавольфрамат-аниона ($\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$).

На основе концентрационных констант были построены диаграммы распределения частиц ИПВА в системах (рис. 3,а – рис. 3,е).

Полученные диаграммы распределения ионов в растворах свидетельствуют о том, что с увеличением содержания органического растворителя содержание частиц $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ при $Z=1,14$

постепенно уменьшается и уже в 30% растворах, появляется непротонированный гептавольфрамат-анион (рис. 4,а).

Метавольфрамат-анион хуже образуется в среде с высоким содержанием органического растворителя в системе и наблюдается значительное уменьшение его количества в растворах с объемной долей ДМСО 40 и 50 об.% (рис. 4,б).

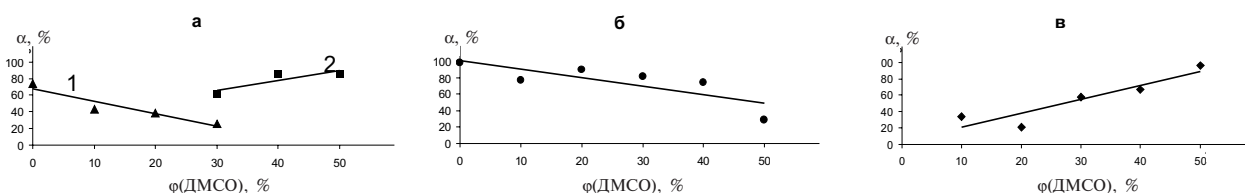
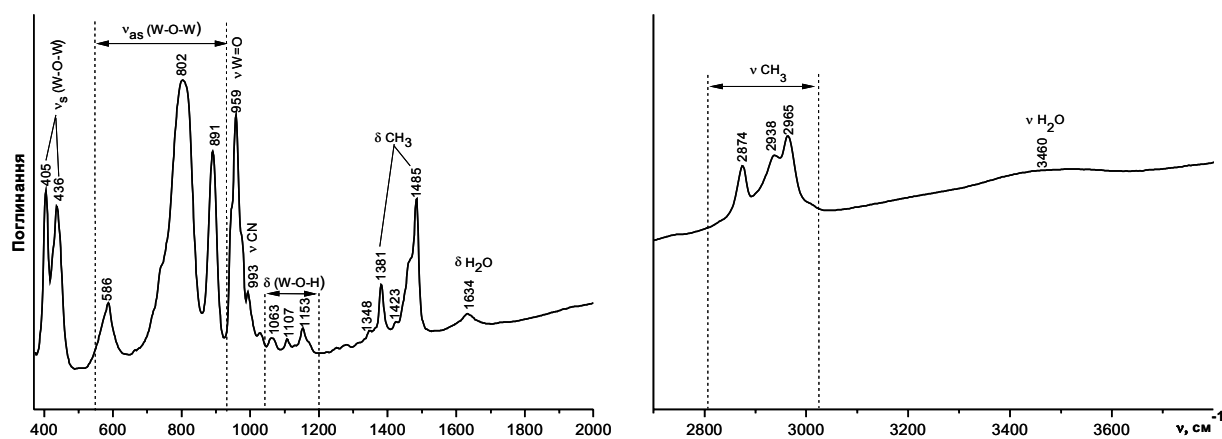


Рис. 4. Зміна вмісту ИПВА в залежності від $\varphi(\text{ДМСО})$: а – $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ (1) та $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (2); б – $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$; в – $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$

Рис. 5. ИК-спектр соли, синтезированной при $Z=1,60$, $\phi(\text{ДМСО})=50$ об.%

Содержание паравольфрамат-аниона уменьшается с увеличением содержания ДМСО в системе, а начиная с $\phi=30$ об.% он исчезает из модели. Протонированные формы паравольфрамата существуют при всех соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{ДМСО}$, но степень протонированности уменьшается с уменьшением полярности среды. При любых концентрациях органического растворителя при кислотности 1,60 образуется декавольфрамат-анион, его содержание увеличивается при увеличении содержания диметилсульфоксида в растворе (рис. 4,в).

Таким образом, для получения соли с декавольфрамат-анионом в растворах Na_2WO_4 с содержанием ДМСО 50 об.% при интенсивном перемешивании добавляли хлоридную кислоту для создания кислотности $Z=1,60$, что соответствовало $\text{pH}=3,5$, а затем добавляли избыток органического катиона, растворенного в минимальном количестве смеси растворителей. При добавлении катиона в растворе сразу образовывался светло-желтый осадок. Затем для идентификации аниона использовали ИК-спектроскопический анализ.

В спектре соли (рис. 5), синтезированной при содержании ДМСО при кислотности 1,60, соответствующей образованию декавольфрамат-аниона, наблюдается одна полоса, которая отвечает колебанию концевой связи $\text{W}=\text{O}$ (958 см^{-1}) и полосы поглощения в области $400\div 890 \text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями разного типа мостиковых групп $\text{W}-\text{O}-\text{W}$. Наличие почти линейных мостиковых связей $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ в декавольфрамат-анионе соответствует появлению полосы с интенсивностью при 890 см^{-1} . Более высокочастотные полосы в спектре ($588, 803, 890 \text{ см}^{-1}$) относятся к антисимметричным валентным, а низкочастотные (437 см^{-1}) — к симметричным валентным колебаниям этих мостиков [13].

Выводы

В результате pH -потенциометрического титрования получены зависимости pH от кислотности растворов, в которых содержание

ДМСО составляло от 0 до 50 об.% (ионная сила $I=0,4$ моль/л). На основе рассчитанных по программе CLINP 2.1 концентрационных констант построены диаграммы распределения ИПВА.

При сравнении диаграмм распределения в водной и водно-диметилсульфоксидной средах следует обратить внимание, что декавольфрамат-анионы появляются в среде с содержанием ДМСО от 10 об.%, а также образуются протонированные формы декавольфрамат-анионов. Таким образом, можно сделать вывод, что диметилсульфоксид так же как и ДМФА оказывает стабилизирующее воздействие на декавольфрамат-анион ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$), получение которого из водных растворов требует специальных условий.

Из подкисленного до кислотности 1,60 раствора Натрия вольфрамата с 50-процентным содержанием диметилформамида выделен декавольфрамат тетрабутиламмония. Методом ИК-спектроскопии в составе выделенной соли идентифицирован декавольфрамат-анион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. — Berlin: Springer-Verlag. — 1983. — 285 p.
2. Haufe P. Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems // Fresenius Z. Anal. Chem. — 1982. — Vol.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. — Vol.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-