

УДК 546.786:544.342

О. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, К. Є. Білоусова, Н. Н. Зайцева

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--DMSO(40об. \%)\text{--H}_2\text{O}$ ВІД ЧАСУ ВИТРИМУВАННЯ

Методом точкового рН-потенціометричного титрування досліджено стан системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--DMSO(40 об. \%)\text{--H}_2\text{O}$ в залежності від часу витримування. Запропоновано хімічну модель, що описує експериментальні залежності $\text{pH}=f(Z, \tau)$. Розраховано концентраційні константи рівноваг утворення та побудовано діаграми розподілу відповідних ізополіаніонів в області $Z=0,8\text{--}2,3$ для проміжку часу $\tau=0\text{--}28800$ хв. від початку взаємодії. Методом УФ-спектроскопії ідентифіковано наявність декавольфрамат-аніону у водно-диметилсульфоксидних розчинах з $\varphi=40$ об.%, витриманих 28800 хв.

Ключові слова: рН-потенціометрія, УФ-спектроскопія, моделювання, водно-диметилсульфоксидне середовище, декавольфрамат-аніон.

Вступ. Дослідженню рівноваг утворення та перетворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) у водно-органічних розчинах приділяється небагато уваги. Але інформації про поведінку ІПВА у водно-органічних розчинах в залежності від витримування їх у часі зовсім не знайдено. Між тим відомо, що з часом в підкислених рівноважних водних розчинах, які містять як орто-, так і поліаніони, рівновага зміщується із одночасною зміною і співвідношення між аніонами, і рН розчину. Вважається, що кінцевою точкою таких змін через великий, проте конкретно не встановлений час, стане утворення суміші орто- й метавольфрамат-аніонів (або декавольфраматів), співвідношення між якими буде залежати від кислотності розчину. При цьому всі інші форми, такі як гекса-, гепта- й додекавольфрамат, тобто ті, що відносяться до паравольфраматів, мають зникнути з розчину [1].

Згідно досліджень у водному середовищі [2] вміст метавольфрамат-аніонів $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ у розчині після витримування зростає, особливо помітно за низьких концентрацій вихідних розчинів. Проте зменшення концентрації орто- й паравольфраматів не помічено. З'ясовано, що вміст орто- й гексавольфраматів практично не змінюється, паравольфраматів $\text{B}_x[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$ – сумарно зростає, а гептавольфраматів – істотно зменшується. Серед паравольфраматів Б з часом зростає частка протонованих форм і зменшується частка апротонної форми. Та всупереч даним [1] у роботі [2] не підтверджено наявності диспропорціонування всіх форм Вольфраму (+6) до орто- й метавольфрамат-аніонів після витримування розчинів.

Експериментальна частина. Для дослідження поведінки ІПВА в системі $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--DMSO(40 об. \%)\text{--H}_2\text{O}$ готували серію розчинів, задаючи іонну силу ($I(\text{NaCl})=0,40$ моль/л), та різну кислотність в інтервалі 0,8–2,3. Даний інтервал кислотностей обрано на основі результатів рН-потенціометричного титрування, які показали що основні перетворення відбуваються в області $Z=1,00\text{--}1,70$. В роботі представлено часовий проміжок (до 28800 хв.) для детального простеження зміни значень рН ($25,0 \pm 0,1$ °C) у системі. Аналіз стану ізополівольфрамат-аніонів у розчинах проводили за допомогою двопробного спектрофотометра СФ-2000 у діапазоні $\lambda = 200\text{--}1000$ нм. Спектри записували відносно водно-диметилсульфоксидного розчину ($\varphi(\text{ДМСО})=40$ об. %).

Значення рН у системах із відповідним вмістом диметилсульфоксиду (ДМСО, DMSO) були отримані виходячи з вимірних даних $\text{pH}_{\text{в-д}}$ з урахуванням поправки Δ , згідно рівняння [3]:

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{в-д}} - \Delta. \quad (1)$$

Поправки при розрахунку рН водно-диметилсульфоксидних розчинів у залежності від вмісту ДМСО дорівнюють відповідно: -0,05 (10%), 0,08 (20%), 0,19 (30%), 0,29 (40%), 0,44 (50%) [3].

Полученные при титровании зависимости $\text{pH} = f(Z)$ использовали для проведения моделирования взаимодействий в растворах.

Для аналізу результатів рН-потенціометричних досліджень проведено математичне моделювання стану іонів методом Ньютона (quasi-Newton; програма CLINP 2.1) у розчинах із різним часом витримування (0–28800 хв.) від початку взаємодії. Детальне описання проведення математичного моделювання було наведено у попередній роботі [4].

Обговорення. Слід зазначити, що в усіх випадках було одержано залежності $\text{pH} = f(Z)$, на яких зі збільшенням часу витримування спостерігається зростання рН в області $Z = 1,0\text{--}1,7$, у той час як за $Z < 1,0$ та $Z > 1,7$ така зміна значно менша (рис. 1). Це може свідчити про те, що рівновага утворення деяких ІПВА з WO_4^{2-} та H^+ встановлюється дуже швидко, у той час, як рівновага взаємоперетворень між ІПВА встановлюється повільно. В роботі [2] визначено, що на встановлення рівноваги реакції утворення ІПВА із вихідних речовин (WO_4^{2-} та H^+) навіть не потрібно і запропонованого в роботі [1] часу (120–

180 хв.); із досить високою ймовірністю можна вважати, що рівновага встановлюється практично миттєво, одразу після змішування вихідних розчинів ортовольфрамату та кислоти.

Зростання рН із часом (рис. 1), особливо в діапазоні $1 < Z < 1,7$, можна пояснити наявністю переходів між окремими формами аніонів, які вже утворились. Такий перехід буде впливати на характер розподілу цих іонів та його зміну в залежності від часу витримування розчинів. Для підтвердження цього за допомогою програми CLINP 2.1 було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення індивідуальних ПВА (табл. 1), на основі яких побудовано діаграми розподілу частинок, що надають інформацію про їх стабільність у часі та взаємоперетворення між ними (рис. 2).

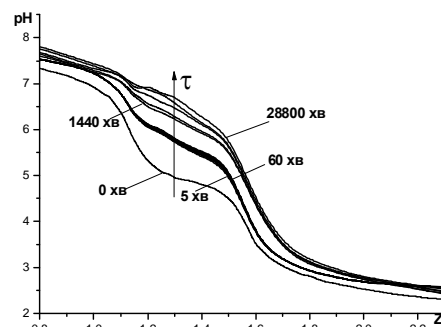


Рис. 1. Залежності рН = f(Z) для різних проміжків часу від початку взаємодії

Таблиця 1

Середні значення концентраційних констант lgK_c утворення ПВА в часі

Частинка	lgK _c (I=0,40 моль/л) φ(ДМСО)=40 об.%						
	5 хв.	60 хв.	1440 хв.	2880 хв.	8640 хв.	18720 хв.	28800 хв.
W ₇ O ₂₄ ⁶⁻	73,4	73,4	73,5	73,6	73,7	74,1	74,8
HW ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂ ⁹⁻	134,8	134,9	136,3	136,7	137,3	138,1	138,9
W ₁₂ O ₃₈ (OH) ₂ ⁶⁻	151,1	152,1	153,8	154,4	155,5	156,7	158,0
W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻	127,5	129,5	132,4	132,8	133,8	134,9	136,1

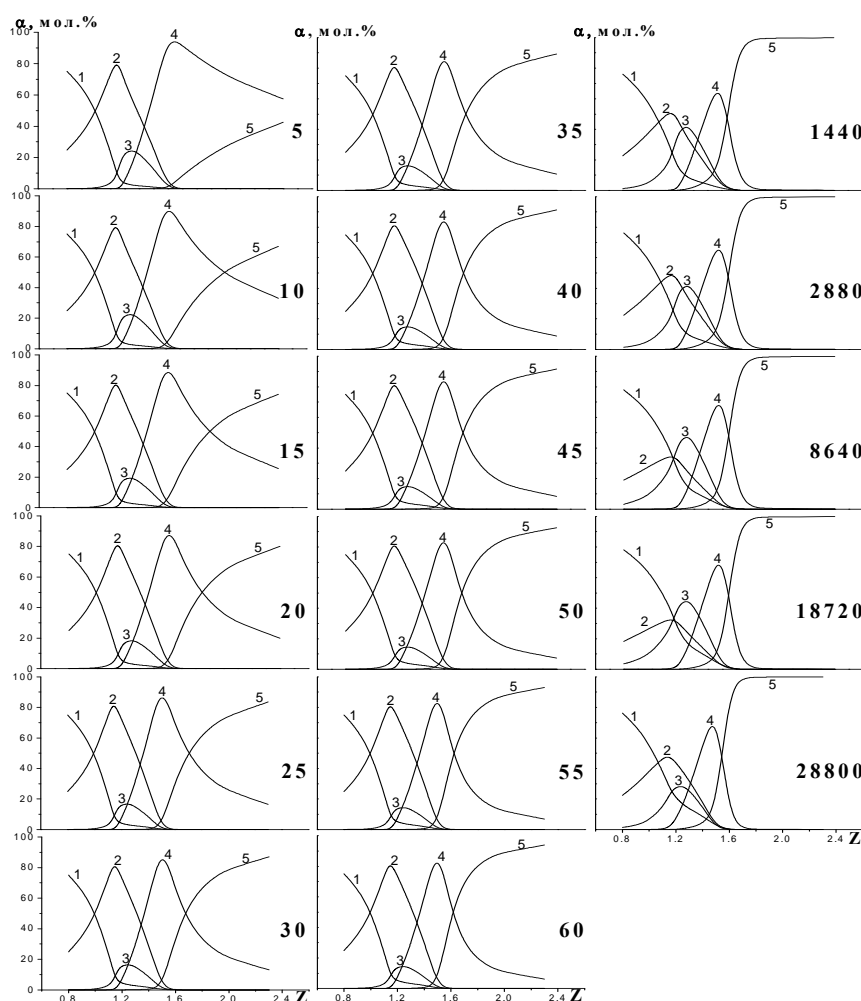


Рис. 2. Діаграми розподілу ПВА в розчині Na₂WO₄(C_w = 0,01 моль/л) – HCl – NaCl(I = 0,40 моль/л) – DMSO(φ=40 об.%) – H₂O (жирним позначено час від початку взаємодії, 1 – WO₄²⁻; 2 – W₇O₂₄⁶⁻; 3 – HW₁₂O₄₀(OH)₂⁹⁻; 4 – W₁₂O₃₈(OH)₂⁶⁻; 5 – W₁₀O₃₂⁴⁻)

Проведені дослідження дозволяють порівняти особливості поведінки ПВА у водно-диметилсульфоксидних із поведінкою у водних розчинах [2]. Висновок щодо відсутності загального диспропорціонування між аніонами можна зробити для водно-диметилсульфоксидних розчинів, витриманих у часі. Діаграми розподілу (рис. 2) свідчать про те, що набір частинок не змінюється, а змінюється лише їх вміст у розчині. Також як і у водних розчинах в даних системах вміст монопротонованої форми паравольфрамату Б ($\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$) збільшується із плином часу, а вміст гептавольфрамат-аніону ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) зменшується. Але всупереч змінам у водному середовищі у випадку водно-ДМСО розчинів вміст метавольфрамат-аніонів ($\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$) зменшується. Водночас декавольфрамат-аніон ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) накопичується в розчині (рис. 3).

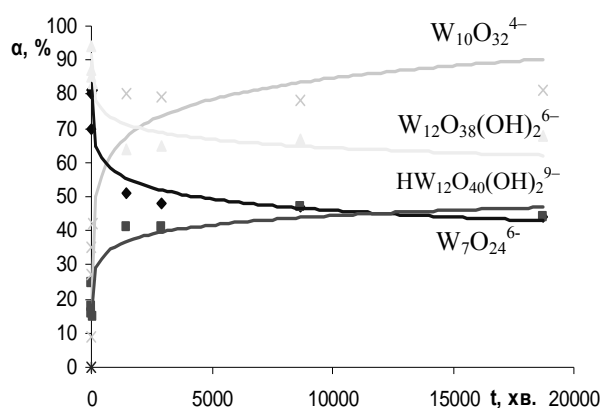


Рис. 3. Зміна вмісту ПВА від часу витримування при $\varphi(\text{ДМСО})=40$ об.%

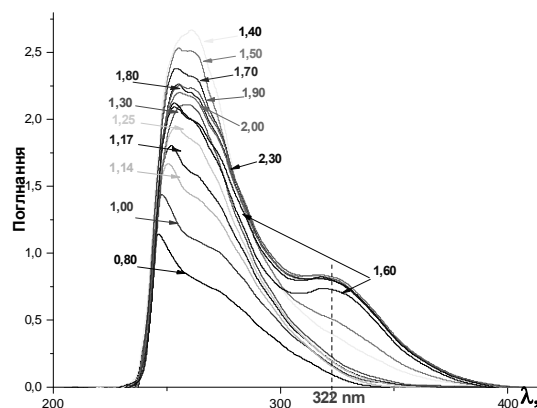


Рис. 4. УФ-спектри для систем $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMSO}$ (40 об.%) – H_2O , час витримування 28800 хв

Цікаво відзначити, що єдиний ізополівольфрамат-аніон, який дає сигнал в УФ-області, – декавольфрамат-аніон. Це обумовлено його будовою: аніон $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ утворений двома блоками W_5O_{18} , з'єднаними майже лінійними містками $\text{W} - \text{O} - \text{W}$ (448 К). Єдиними іншими полівольфраматами із групами переносу заряду (взагалі потрапляють в інтервал 240-270 нм), такими ж як 325 нм, є α - і β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, які також мають димерну структуру, поєднану майже лінійними (435 К) $\text{W} - \text{O} - \text{W}$ містками [5].

На УФ-спектрах досліджених підкислених, витриманих протягом 28800 хв. розчинів вольфрамату натрію з 40% вмістом ДМСО (рис. 4) з'являється пік при 322 нм, інтенсивність якого збільшується з ростом кислотності вихідних розчинів, що свідчить про збільшення концентрації декавольфрамат-аніону в них. Це узгоджується із запропонованими моделями згідно рН-потенціометричного титрування.

Висновки. Досліджено поведінку ПВА в підкислених водно-ДМСО розчинах ($\varphi=40$ об.%) у часі. Встановлено, що як і у водних розчинах в даних системах вміст монопротонованої форми паравольфрамату Б ($\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$) збільшується із плином часу, а вміст гептавольфрамат-аніону ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) зменшується. Але всупереч змінам у водному середовищі у випадку водно-ДМСО розчинів вміст метавольфрамат-аніонів ($\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$) зменшується. Водночас декавольфрамат-аніон ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) накопичується в розчині. Ідентифіковано методом УФ-спектроскопії наявність декавольфрамат-аніону у водно-ДМСО розчинах ($\varphi=40$ об.%), витриманих протягом місяця. Виявлено зростання його вмісту зі збільшенням кислотності розчинів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кабанов В. Я. Исследование механизма образования водных высокомолекулярных вольфраматов методом инфракрасной спектроскопии / В. Я. Кабанов, В. И. Спицын // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 148, № 1. – С. 109–112.
2. Розанцев Г. М. Изменение состояния изополивольфрамат-анионов в водных растворах по мере достижения равновесия / Г. М. Розанцев, С. В. Радио, Е. Е. Белоусова // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 32–36.
3. Александров В. В. Кислотность неводных растворов / В. В. Александров. – Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. – С. 32–90.
4. Пойманова Е. Ю. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде / Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, Е. Е. Белоусова // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 152–156.
5. Synthesis and properties of the decatungstate ion / L. Lorente, M. A. Martinez, J. M. Arrieta et al. // Termochimica Acta. – Vol. 98. – 1986. – P. 89–97.

Надійшло до редакції 16.10.2013 р.

РЕЗЮМЕ

Методом точечного рН-потенциометрического титрования исследовано состояние системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-NaCl-DMSO(40 об. \%)-H}_2\text{O}$ в зависимости от времени выдерживания. Предложена химическая модель, описывающая экспериментальные зависимости $\text{pH}=\text{f}(\text{Z},\tau)$. Рассчитаны концентрационные константы равновесий образования и построены диаграммы распределения соответствующих изополианионов в области $\text{Z}=0,8\text{-}2,3$ для промежутка времени $\tau=0\text{-}28800$ мин. от начала взаимодействия. Методом УФ-спектроскопии идентифицировано наличие декавольфрамат-аниона в водно-диметилсульфоксидных растворах с $\varphi=40$ об.%, выдержанных 28800 мин.

Ключевые слова: рН-потенциометрия, УФ-спектроскопия, моделирование, водно-диметилсульфоксидная среда, декавольфрамат-анион.

SUMMARY

The method of point pH--potentiometric titration was used to investigate the changes in the state of the system $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-NaCl-DMSO(40 Vol. \%)-H}_2\text{O}$ during aging. The chemical model The chosen model of equilibrium processes of formation of particles adequately describe the experimental curves $\text{pH} = \text{f}(\text{Z } \tau)$. Concentration formation constants of tungsten anion forms were calculated and diagrams of ions distribution in the range $\text{Z}=0,8\text{-}2,3$ and $\tau=0\text{-}28800$ min from the beginning of interaction. UV-spectroscopy has shown the presence of decatungstate-anion in aqueous-dimethylsulfoxide solutions $\varphi=40$ Vol.% after 28800 min of aging.

Keywords: pH-potentiometric investigation, UV-spectroscopy, simulation, aqueous-dimethylsulfoxide media, decatungstate-anion.