

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕКАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ В ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОЙ СРЕДЕ

*Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, Е. Е. Белоусова*

Методами рН-потенциометрического титрования и математического моделирования исследовано взаимодействие в водном и водно-диметилформамидном подкисленных растворах Натрия вольфрамата при  $C_W = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Подобраны модели равновесных процессов образования частиц, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости  $pH = f(Z)$ . Рассчитаны концентрационные константы образования вольфрамсодержащих форм в водном и водно-диметилформамидном растворе. Проведен сравнительный анализ состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе с состоянием в водно-диметилформамидном растворе. Синтезирован декавольфрамат тетрабутиламмония. Методом ИК-спектроскопии в составе солей идентифицирован декавольфрамат-анион.

*Ключевые слова:* рН-потенциометрия, моделирование, равновесие, водно-диметилформамидная среда, декавольфрамат-анион.

**Введение.** Большинство работ в области изополивольфрамат-анионов (ИПВА) посвящено изучению их состояния в водных растворах. В зависимости от рН, концентрации  $W(VI)$  и температуры раствора такие исследования однозначно показали наличие в водном растворе пара- и метавольфрамат-анионов, что позволило на их основе синтезировать ряд солей с двухзарядными катионами. Равновесия изополивольфраматов в неводных средах до настоящего времени изучены мало, однако известно, что в водно-органических системах присутствуют анионы  $[W_6O_{19}]^{2-}$ ,  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ , для которых были выделены соли [1 – 4]. Следует отметить, что получение декавольфраматов возможно как из водного раствора [5, 6], так и из водно-органической среды - вода/ацетонитрил [7], вода/диметилформамид [4, 7 – 9]. В работе [10] подчеркивалось, что декавольфрамат-анион  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  является неограниченно стабильным в неводных растворах. Несмотря на ограниченное число данных о синтезе и свойствах, кристаллосольваты декавольфраматов, полученные из водно-органической среды, нашли практическое применение в фотокатализе реакций окисления органических соединений [11 – 14]. В связи с изложенным выше, в настоящей работе изучено состояние ионов вольфрама в водно-диметилформамидной среде с целью определения влияния присутствия органического растворителя на образование различных форм ИПВА, в частности, декавольфрамат-аниона.

**Экспериментальная часть.** При проведении исследований были использованы водные растворы, приготовленные из  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (ч.д.а.) и  $HCl$  (х.ч.) в дистиллированной воде, и органический растворитель диметилформамид (ч.д.а.). Постоянная ионная сила  $I(NaCl) = 0.3$  моль/л создавалась введением раствора  $NaCl$  (х.ч.). Установление точных концентраций растворов проводилось по описанным в литературе методикам: вольфрамат натрия – гравиметрически, гравиметрическая форма  $WO_3$  ( $\sigma = \pm 0.5\%$ ) [15]; соляной кислоты – кислотно-основным титрованием точной навески тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (индикатор метиловый красный) ( $\sigma = \pm 0.5\%$ ) [16].

Изучение взаимодействий в водном растворе  $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$  при  $C_W = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л проводили рН-потенциометрическим титрованием в интервале кислотности  $Z = m/n = v(H^+)/v(WO_4^{2-})$ . Значения рН (погрешность 0.04 ед.рН) измеряли на иономере “И-160” в термостатированных при  $298.15 \pm 0.1K$  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-1М3”; контроль температуры осуществляли погружным термокомпенсатором ТКА-7.1. Калибровку электродов проводили буферными растворами в широком интервале рН.

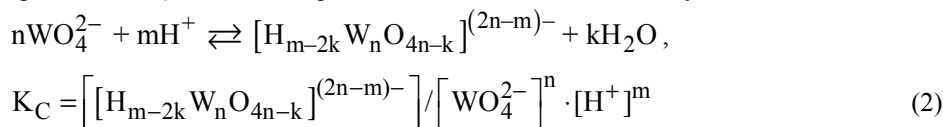
Значения рН в системах с соответствующим содержанием диметилформамида (ДМФ) были получены исходя из измеренных значений  $pH_{в-д}$  с учетом поправки  $\Delta$ , согласно уравнению [17]:

$$pH = pH_{в-д} - \Delta \quad (1)$$

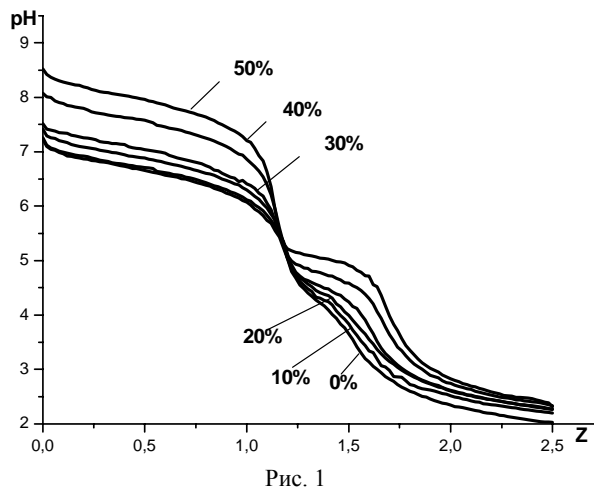
Поправки при расчете рН водно-диметилформамидных растворов в зависимости от содержания ДМФ равны соответственно: 0.02 (10%), 0.12 (20%), 0.22 (30%), 0.32 (40%), 0.42 (50%) [17]. Полученные при титровании зависимости  $pH = f(Z)$  использовали для проведения моделирования взаимодействий в растворах.

Для построения модели равновесных химических процессов в системе  $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - ДМФ$  ( $C_W = 1.0 \cdot 10^{-2}$  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 [18]. Для математического воспроизведения экспериментальных данных (зависимости  $pH = f(Z)$ ) формировали модель из наиболее вероятных реакций образования ИПВА на основе теоретиче-

ских 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 ( $\chi^2$ -критерий, критериальная функция  $U = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2$  ( $w_k$  – статистический вес,  $\Delta_k = [H^+]^{(pac)} - [H^+]^{(экс)}$ ), математическое ожидание, сумма квадратов отклонений между рассчитанными и экспериментальными значениями  $pH$   $Q = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k^{(pac)} - pH_k^{(экс)})^2$  для числа  $N$  точек кривой титрования  $pH = f(Z)$ ) 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:



**Обсуждение результатов.** Для получения информации о частицах, которые присутствуют в водно-диметилформамидном растворе  $Na_2WO_4$  при разной кислотности  $Z = m/n = v(H^+)/v(WO_4^{2-})$  и в зависимости от содержания диметилформамида, с помощью pH-потенциометрического титрования были получены зависимости  $pH = f(Z)$  при  $298.15 \pm 0.1$  К (рис. 1). Для этого в растворах  $Na_2WO_4$  с концентрацией  $C_w = 0.01$  моль/л с содержанием диметилформамида от 0 об.% до 50 об.% и ионной силой  $I = 0.30$  моль/л создавали необходимую кислотность  $Z$  и проводили измерения pH. Зависимости pH от  $Z$  в растворах систем  $Na_2WO_4 - HCl - NaCl$  ( $I=0.3$  моль/л) – ДМФ –  $H_2O$  (ДМФ/ $H_2O = 0-50$  об.%) представлены на рис. 1.



Характер зависимостей для растворов с содержанием ДМФ от 10 до 30 объемных % очень похож на поведение системы без ДМФ, тогда как на кривых для растворов с 40 и 50%-м содержанием диметилформамида наблюдается значительное увеличение второго скачка pH в области  $Z = 1.4 \div 1.7$ .

В результате обработки полученных данных, была предложена оптимальная модель, включающая следующие ИПВА, рассчитанные для них концентрационные константы равновесий образования представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Значения концентрационных констант  $lgK_C$  образования ИПВА (с доверительной вероятностью 95 %)

Частица	Z	$lgK_C$ ( $I=0.3$ моль/л) при содержании ДМФ, об. %					
		0%	10%	20%	30%	40%	50%
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	1.00	50.23	51.65	52.38	54.05	56.09	58.30
$W_7O_{24}^{6-}$	1.14	–	–	–	–	72.85	76.63
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	1.17	117.52	120.28	122.12	125.71	129.93	134.73
$HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$	1.25	120.93	–	–	130.63	134.88	–
$HW_7O_{24}^{5-}$	1.29	71.63	73.03	74.14	75.91	78.96	81.94
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	1.33	–	–	131.11	–	–	–
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	1.42	–	134.08	–	–	–	–
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	1.50	135.91	138.49	140.58	144.61	–	–
$HW_{12}O_{38}(OH)_2^{5-}$	1.58	139.02	–	–	–	–	–
$W_{10}O_{32}^{4-}$	1.60	–	118.54	120.58	124.13	128.37	133.88
$HW_{10}O_{32}^{3-}$	1.70	–	–	123.53	127.73	131.56	138.24
$H_2W_{10}O_{32}^{3-}$	1.80	–	–	–	–	135.91	142.32

Исходя из данных, приведенных в таблице можно заметить, что гидрогептавольфрамат-анион присутствует в системе при любых концентрациях диметилформамида, а также в 40% и 50%-м растворе, появляется не протонированный гептавольфрамат-анион. Метавольфрамат-анион ( $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ ) и исчезает при высоком содержании ДМФ (40 и 50 об.%). Паравольфрамат-анион ( $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ ) присутству-

ет при любом содержании органического растворителя в системе наряду с протонированными формами ( $\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$ ,  $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$ ). Декавольфрамат-анион  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  присутствует в модели, начиная с системы с 10%-м содержанием ДМФ. А при дальнейшем увеличении доли диметилформамида в растворе образуются еще и протонированные формы декавольфрамат-аниона.

Для того чтобы выяснить влияние присутствия органического растворителя в системе на образование тех или иных форм изополианионов было рассчитано содержание частиц (молярная доля,  $\alpha$ , %) в широком интервале кислотностей. С использованием концентрационных констант, полученных при моделировании (программа CLINP 2.1) построены диаграммы распределения ионов в системах  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{ДМФ} - \text{H}_2\text{O}$  ( $C_w = 0.01$  моль/л;  $I = 0.5$  моль/л) с содержанием ДМФ 0, 10, 20, 30, 40 и 50 объемных % (рис. 2-7 соответственно).

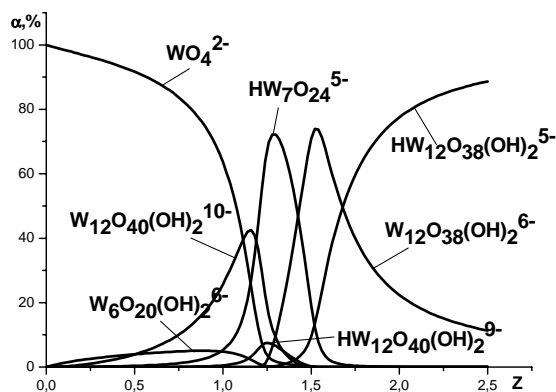


Рис. 2

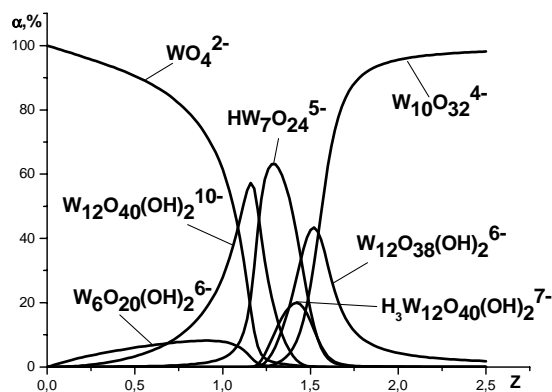


Рис. 3

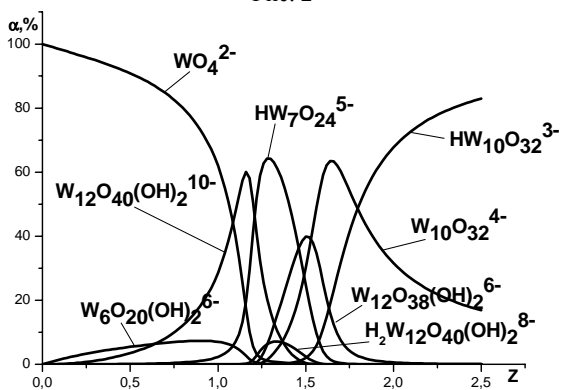


Рис. 4

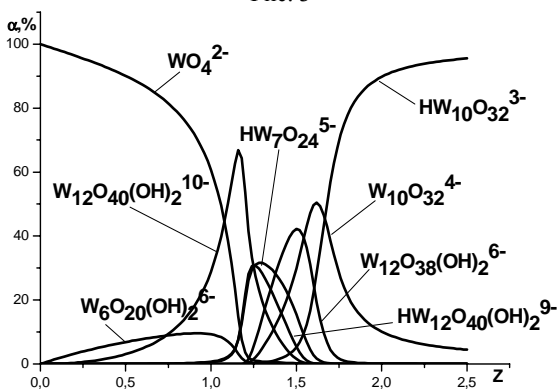


Рис. 5

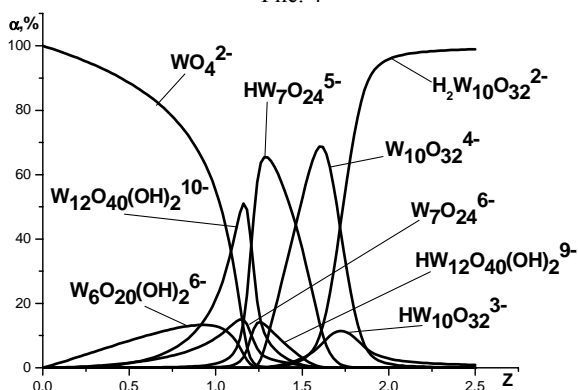


Рис. 6

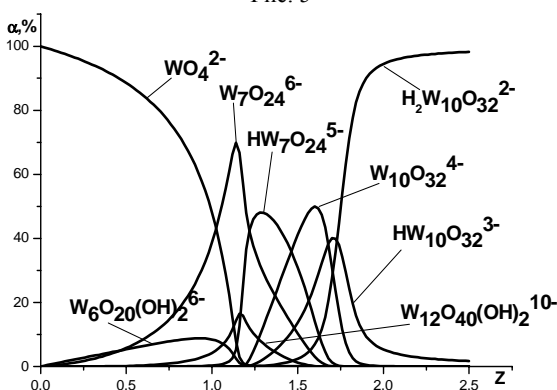


Рис. 7

Полученные диаграммы распределения ионов в растворах свидетельствуют о том, что с увеличением содержания органического растворителя повышается содержание частиц  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$  при  $Z = 1.14$ , соответствующей теоретической кислотности образования данного иона, а в 40% и 50%-м растворе, т.е. при уменьшении полярности среды, появляется не протонированный гептавольфрамат-анион. Метавольфрамат-анион ( $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ ) хуже образуется в среде с высоким содержанием органического растворителя в системе и исчезает в растворах с объемной долей ДМФ 40% и 50%. Содержание паравольфрамат-аниона ( $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ ) уменьшается с увеличением доли органического растворителя в системе.

Протонированные формы паравольфрамата существуют при всех соотношениях воды и диметилформамида, но степень протонированности уменьшается с уменьшением полярности среды. При любых концентрациях органического растворителя при кислотности 1.60 образуется декавольфрамат-анион причем его содержание тем больше, чем больше диметилформамида в растворе. При подкислении раствора Натрия вольфрамата выше кислотности 1.70 также с повышением содержания ДМФ в растворе растет доля протонированных форм декавольфрамата -  $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-}$ .

Исходя из диаграмм распределения, следует отметить, что наибольшее количество декавольфрамат-аниона при кислотности 1.60 образуется при 40-процентном содержании диметилформамида. Поэтому наиболее удобным является выделение солей декавольфрамата с таким содержанием органического компонента. В связи с этим был проведен синтез соли тетрабутиламмония с декавольфрамат-анионом. ИК-спектр полученного соединения подобен спектрам известных декавольфраматов [4, 8, 9, 19], что позволяет считать полосы в области вольфрам-кислородных колебаний характеристичными и использовать их для идентификации аниона в составе декавольфраматов (табл. 2). В спектре наблюдается одна полоса, отвечающая колебанию концевой связи  $\text{W} = \text{O}$  ( $930\text{--}950\text{ см}^{-1}$ ), и полосы поглощения в области  $400\text{--}890\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями разного типа мостиковых групп  $\text{W} - \text{O} - \text{W}$ .

Таблица 2

Идентификация декавольфрамат-аниона на основе ИК-спектроскопических литературных данных

образец	$\nu, \text{см}^{-1}$				
	$\text{W} = \text{O}$	$\text{W} - \text{O} - \text{W}$			
полученный в данной работе [(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> · mC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON	959	889	802	584	436
(C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NH) <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> · 3C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON [5]	950	890	800	580	430
(YOH) <sub>2</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> · 18H <sub>2</sub> O [9]	930	890	820	580	430
3Na <sub>2</sub> O · 1.5[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O · 10WO <sub>3</sub> · 8.5H <sub>2</sub> O [10]	–	870	780	590	420
Na <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> [20]	959	891	800	582	435

**Выводы.** Методом pH-потенциометрического титрования при  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  на иономере «И-160» проведено исследование состояния изополианионов в водном и водно-диметилформамидном растворах.

Полученные зависимости pH от кислотности растворов, в которых содержание ДМФ составляло от 10 до 50% по объему (ионная сила  $I=0.5$  моль/л), использованы для математической обработки с помощью программы CLINP 2.1. Рассчитанные кривые титрования адекватно описывают экспериментальные кривые.

На основе рассчитанных концентрационных констант построены диаграммы распределения изополивольфрамат-анионов.

При сравнении диаграмм распределения в водной и водно-диметилформамидной средах следует обратить внимание, что декавольфрамат-анионы появляются в среде с содержанием ДМФ от 20 об.%. а также образуются протонированные формы декавольфрамат-анионов. Таким образом, можно сделать вывод, что диметилформамид оказывает стабилизирующее воздействие на декавольфрамат-анион ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ), получение которого из водных растворов вызывает определенные трудности.

Из подкисленного до кислотности 1.60 раствора Натрия вольфрамата с 40-процентным содержанием диметилформамида выделен декавольфрамат тетрабутиламмония. Методом ИК-спектроскопии в составе соли идентифицирован декавольфрамат-анион.

## РЕЗЮМЕ

Методами pH-потенціометричного титрування та математичного моделювання досліджено взаємодію у водному та водно-диметилформамідному підкислених розчинах Натрію вольфрамату при  $C_w = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Підібрано моделі рівноважних процесів утворення частинок, які адекватно описують експериментальні залежності  $\text{pH} = f(Z)$ . Розраховано концентраційні константи утворення вольфрамвмісних форм у водному та водно-диметилформамідному розчинах. Проведено порівняльний аналіз стану іонів вольфраму (VI) у водному розчині із станом у водно-диметилформамідному розчині. Синтезовано декавольфрамат тетрабутиламонію. Методом ІЧ-спектроскопії у складі солей ідентифіковано декавольфрамат-аніон.

*Ключові слова:* pH-потенціометрія, моделювання, рівновага, водно-диметилформамідне середовище, декавольфрамат-аніон.

## SUMMARY

The methods of the pH-potentiometric titration and mathematical simulation were used to investigate the interaction in aqueous and aqueous-dimethylformamide acidified solutions of sodium tungstate at  $C_w = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L. The chosen model of equilibrium processes of formation of particles adequately describe the experimental curves  $\text{pH} = f(Z)$ . Concentration formation constants of tungsten anion forms were calculated in aqueous and aqueous-DMF solutions. A comparative analysis of the state of tungsten ions (VI) in aqueous solution with the state in aqueous-DMF solution was completed. Tetrabutylammonium decatungstate was synthesized. IR-spectroscopy was used to identify decatungstate-anion in the salts.

*Keywords:* pH-potentiometric investigation, simulation, equilibrium, aqueous-DMF media, decatungstate-anion.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Li Z.-F. Bis[bis(1,10-phenanthroline-2N,N')copper(I)] 6-oxido-dodecakis-2-oxido-hexaoxidohexatungsten(VI) / Z.-F. Li, B.-S. Zhang, C.-S. Wu // *Acta Crystallografica*. – 2009. – Vol. E65. – P. m741-m742.
- Hexatungstate subunit as building block in the hydrothermal synthesis of organic–inorganic hybrid materials: synthesis structure and optical properties of  $\text{Co}_2(\text{bpy})_6(\text{W}_6\text{O}_{19})_2$  (bpy=4,4'-bipyridine) / L. Zhang, Y. Wei, C. Wang [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – P. 3433-3438.
- Hydronium  $\mu$ -chloro-bis[bis(1,10-phenanthroline)copper(I)] hexatungstate monohydrate / P.-T. Ma, F.-X. Hu, M.-X. Li [et al.] // *Acta Crystallografica*. – 2006. – Vol. E62. – P. m2241–m2243.
- Розанцев Г.М. Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде / Г.М. Розанцев, О.Н. Лысенко, Е.Е. Белоусова // *Журнал неорганической химии*. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1761-1767.
- Розанцев Г.М. Декавольфраматы редкоземельных элементов цериевой подгруппы / Г.М. Розанцев, В.И. Кривобок, В.Г. Пицюга // *Журнал неорганической химии*. – 1986. – Т. 31, № 10. – С. 2542-2545.
- Условия синтеза декавольфраматов некоторых элементов третьей группы / Е.Е. Белоусова, В.И. Кривобок, Г.М. Розанцев и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т. 50, № 8. – С. 1371-1376.
- Terms S. Reduction of the decatungstate anion in nonaqueous solution and its confirmation as “polytungstate-Y” / S. Terms, M.T. Pope // *Inorganic Chemistry*. – 1978. – Vol. 17, No 2. – P. 500-501.
- Synthesis and properties of the decatungstate ion / L. Lorente, M.A. Martinez, J.M. Arieta [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 1986. – Vol. 98. – P. 89-97.
- Das polywolframation Y, ein dekawolframation / E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller [et al.] // *Z. Naturforsch.* – 1971. – Vol. 26b, No 4. – P. 365-366.
- Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates / M.T. Pope. – Berlin: Springer-Verlag. 1983. – 285 p.
- Duncan D.C. 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  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  in acetonitrile / D.C. Duncan, T.L. Netzel, C.L. Hill // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – Vol. 34, No 18. – P. 4640-4646.
- Texier I. Reactivity of the charge transfer excited state of sodium decatungstate at the nanosecond time scale / I. Texier, J.A. Delaire, C. Giannotti // *Physical Chemistry Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2. – P. 1205-1212.
- Tanielian C. Acetone, a substrate and a new solvent in decatungstate photocatalysis / C. Tanielian, F. Cougnon, R. Seghrouchni // *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 262. – P. 164-169.
- Maldotti A. Selective photooxidation of diols with silica bound  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  / A. Maldotti, A. Molinari, F. Bigi // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 253. – P. 312-317.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Л.: Химия, 1965. – С. 597-602.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 227-230.
- Papanastasiou G. Determination of hydrogen ion activity in various binary dimethylformamide/water and ternary dimethylformamide/dioxane/water solvent systems / G. Papanastasiou, I. Ziogas // *Analytica Chimica Acta*. – 1989. – No 221. – P. 295-303.
- Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
- Microporous decatungstates: synthesis and photochemical behavior / Y. Guo, C. Hu, X. Wang [et al.] // *Chemical Materials*. – 2001. – No 13. – P. 4058-4064.

*Поступила в редакцию 30.01.2012 г.*