

Г.М. Розанцев

Структурні фрагменти ізополівольфрамат-аніонів та енергії Гіббса їх утворення

Донецький національний університет, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21, rector@donnu.edu.ua

За даними рН-потенціометричного титрування, використовуючи метод математичного моделювання (програма CLINP 2.1, метод Ньютона), знайдені концентраційні константи за різних іонних силах $I=0,01 - 0,5$ М, оброблені методом Пітцера, які дозволили отримати значення логарифмів термодинамічних констант утворення ізополівольфрамат-аніонів. Розраховано стандартні енергії Гіббса утворення ізополівольфрамат-аніонів, що дозволяють оцінити термодинамічну ймовірність реакцій, які можна використовувати при синтезі солей, що містять ці аніони. Аналіз відомих ізополіаніонів дозволив виділити п'ять фрагментів: WO , W_2O , W_3O , W_4O і W_5O , з яких можна побудувати їх структури. Розраховані величини стандартних енергій Гіббса утворення цих фрагментів, використання яких дозволило запропонувати неохарактеризовану будову гексавольфрамат-аніону $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, що не містить трьох кінцевих атомів кисню. Запропоновано енергії Гіббса фрагментів для прогнозування значень констант рівноваги в процесі математичного моделювання.

Ключові слова: ізополівольфрамат-аніони, стандартна енергія Гіббса утворення.

Стаття постуила до редакції 12.01.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

У кристалографічному відношенні будова кисневмісних сполук вольфраму (+6), які входять до класу поліоксометалатів є однією з найбільш складних. Слід зазначити, що в першу чергу мова йде про ізо- та гетерополіаніони, різноманітність яких викликає складнощі не тільки при вивченні структур, а навіть і при їх класифікації. Відомо, що при утворенні ізополі- та гетерополівольфраматів мономерні структурні поліедри WO_n можуть поєднуватися вершинами, ребрами та рідше гранями, що пояснюється дією електростатичних принципів та принципів співвідношення радіусів. Дія останнього для W^{6+} , який має іонний радіус у поліаніонах за Шенном-Прюїтом [1] $\sim 0,74$ Å, виявляється в тому, що структурним поліедром майже завжди є октаедр WO_6 . Навіть у випадку ортовольфраматів, поряд з невеликим числом відомих острівних структур, наприклад типу шееліта, реалізуються полігонно-сітчасті та блочні структури. У блочних поліаніонів подальше поєднання октаедрів підкоряється загальним правилам, які запропонував Ліпскомб [2], а далі розвинули Поуп [3] та Порай-Кошиц [4]. Згідно цим правилам в октаедричних комплексах з d^0 конфігурацією вольфраму зв'язки металу з кінцевими атомами кисню завжди знаходяться в *цис*-положеннях одна до одної. З урахуванням правил заборони симетрії для утворення π -зв'язку у

фрагменті $W=O$ використовуються t_{2g} орбіталі вольфраму, тому таких *цис*-орієнтованих кінцевих групіровок не може бути більше трьох. Експериментальні дані свідчать про те, що в реальних полімерних кисневмісних структурах частіше зустрічаються один або два ніж три кінцеві атоми кисню. Кінцеві атоми кисню утворюють в структурі поліаніону фрагменти $O-W=O$. У такому фрагменті незважаючи на делокалізацію π -зв'язку має місце зменшення енергій зв'язку з киснем, що знаходиться у *транс*-положенні до кінцевого. Слід зазначити, що такий кисень поводить себе як «псевдокінцевий» і для нього виконується правило підвищеного координаційного числа. В реальних будовах полівольфрамат-аніонів такий кисень може бути зв'язаний з двома, трьома, чотирма або п'ятьма атомами вольфраму. Все це призводить до того, що поліаніони не можуть бути центросиметричними по відношенню до атомів вольфраму в будові, а при зв'язуванні тільки ребрами не можуть мати внутрішні порожнини. Тому у кожному випадку вольфрам не знаходиться у центрі свого поліедру з атомів кисню, а сильно зміщений до зовнішньої частини структури поліаніону, тобто до вершини чи ребра власного поліедру. Відомо, що найбільш різноманітними за типами структури виявилися аніони, що утворюються при підкисленні водних розчинів WO_4^{2-} , при чому, при підвищенні кислотності $Z = v(H^+) / v(WO_4^{2-})$ збільшується ступінь конденсації, який досягає 12 у випадку пара- та

метавольфрамат-аніонів. Саме такі структури, які іноді називають акваполіаніонами, будуть об'єктами подальшого аналізу.

I. Експериментальна частина

Дослідження процесів поліконденсації проводили методом рН-потенціометрії на іономері «И-160» у водних розчинах ортовольфрамат-аніонів з $C_w = 10^{-3} - 0,1$ моль/л при $298 \pm 0,5$ К з іонною силою $I(KNO_3) = 0,05 - 0,50$ моль/л в діапазоні $Z = 0,0 - 2,5$. Отримані результати використовувалися для подальшого математичного моделювання рівноваг у розчині за програмою CLINP 2.1 [5] і розрахунку логарифмів концентраційних lgK_C (метод Ньютона (quasi-Newton)) та термодинамічних lgK^0 (метод Пітцера (Pitzer)) констант утворення ізополівольфраматів (ІПВА). Достовірність отриманих даних контролювали різницею в вимірних і розрахованих значеннях рН ($\Delta pH \leq 0,15$ од. рН), величинами середньоквадратичних відхилень (S) lgK_C ,

значеннями залишкової дисперсії (S_0^2) та порівнянням розрахованих статистичних критеріїв (χ^2 , коефіцієнт асиметрії \tilde{A} , ексцес γ_2) із табличними даними.

II. Результати та їх обговорення

В результаті моделювання були підібрані моделі, які адекватно описували процеси, що відбуваються у розчині і містили наступні іони: $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, $W_{10}O_{32}^{4-}$, для яких було розраховано концентраційні константи K_C та термодинамічні K^0 .

Термодинамічні характеристики (середньозважені термодинамічні константи lgK^0 , та стандартні енергії Гіббса утворення ΔG_f^0 , кДж/моль) наведено у табл. 1. Стандартну енергію Гіббса утворення $\Delta G_{f,298}^0$ для $H_{m-2k}W_nO_{4n-k}$ розраховували за наступним алгоритмом з використанням довідкових значень для H_2O та WO_4^{2-} [6]:

$$\Delta G_f^0 \left[H_{m-2k}W_nO_{4n-k} \right]^{(2n-m)-} = \Delta G_f^0 - k\Delta G_f^0(H_2O) + n\Delta G_f^0(WO_4^{2-})$$

де $\Delta G_f^0 = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot lgK^0$.

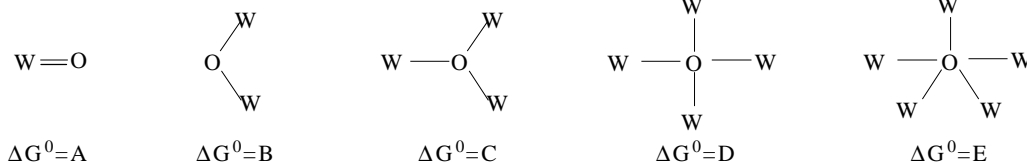
Таблиця 1
Термодинамічні характеристики ізополівольфрамат-аніонів

Аніон	lgK^0 (S)	ΔG_f^0 , кДж/моль
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	$53,54 \pm 0,43$	-5420
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	$123,39 \pm 0,60$	-10457
$HW_7O_{24}^{5-}$	$76,44 \pm 0,63$	-6008
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	$149,20 \pm 0,74$	-10132
$W_{10}O_{32}^{4-}$	$129,60 \pm 0,74$	-8153
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	$130,02 \pm 0,71$	-10495

Аналіз отриманих даних свідчить про зростання значення енергії Гіббса утворення ізополівольфрамат-аніонів із збільшенням ступеню конденсації при переході від гекса- до гепта-, а далі до декамерів та зі збільшенням об'єднання вершинами пакетів з трьох октаедрів, що утворилися при конденсації октаедрів WO_6 ребрами, при переході від пара- до метавольфрамат-аніонів.

Як відомо, енергіями окремих зв'язків або сумарних зв'язків в окремих групах можна скористатися для оцінки значень стандартних ентальпій утворення та ентальпій реакцій.

Структурний аналіз синтезованих кристалічних поліоксовольфраматів свідчить про обмежене число фрагментів, з яких побудована структура їх аніонів. Тому в такому сенсі можна було співставити величину ΔG_f^0 з наявністю у складі вольфрамових ізополіаніонів (рис. 1, 2, 3) п'яти таких типів зв'язків, які є найбільш характерними фрагментами будови поліоксометалатних аніонів з октаедричною координацією металу за киснем:



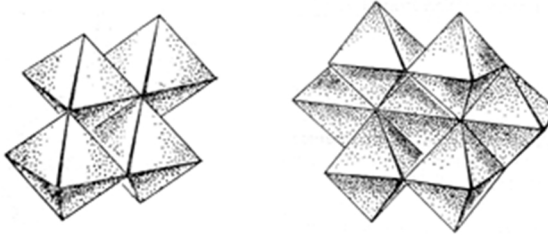


Рис. 1. Будова аніонів: а) $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$; б) $HW_7O_{24}^{5-}$.

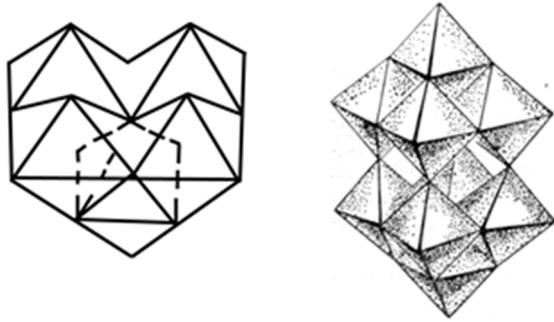


Рис. 2. Будова аніонів: а) $W_5O_{18}^{6-}$; б) $W_{10}O_{32}^{4-}$.

Найменшому ступеню конденсації відповідає тетрамерна форма $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ (рис. 1 а), яка не зважаючи на наявність трьох кінцевих атомів оксигену, є єдиною з можливих будов тетрамерів, що не порушує структурні правила, про які йшла мова раніше (правила Ліпскомба, Попа, Порай-Кошиця). Цей аніон можна побудувати з наступного набору фрагментів: 10 зв'язків типу (А), 4 – типу (В) та 3 – типу (С). Слід зазначити, що таке співвідношення не є оптимальним, тому тетрамерні аніони нерозповсюджені. Якщо до фрагменту $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ додати ланцюжок з трьох октаєдрів, можна утворити одну з можливих гептамерних будов, яка відповідає аніону $HW_7O_{24}^{5-}$ (рис. 1 б). В такому аніоні маємо 12 зв'язків типу (А), 8 зв'язків типу (В), 2 зв'язків типу (С) і 2 зв'язків типу (D). З іншого боку гептамерний аніон можна розглядати як структуру з трьох паралельних ланцюжків: димер–тример–димер. Така аніонна форма відома не лише у складі твердих солей [7], але й у водному розчині.

З пентамерів, незважаючи на високий заряд, найбільш вигідним є похідний від $W_6O_{19}^{2-}$ лакунарний аніон $W_5O_{18}^{6-}$ (рис. 2 а). Разом з тим, публікація про синтез солей з цим аніоном не була структурно підкріплена [8], тому будову аніону не було встановлено незважаючи на те, що цей аніон виявляє собою дуже зручну форму для подальшої полімеризації з утворенням декавольфрамат-аніону $W_{10}O_{32}^{4-}$ (рис. 2 б), який було структурно охарактеризовано в [9, 10]. В ньому наявні 10 зв'язків типу (А), 20 зв'язків типу (В) та 2 зв'язків типу (Е).

При подальшому збільшенні ступеню поліконденсації основні принципи побудови стійких ізополіаніонів можна реалізувати за рахунок сполучення октаєдрів не тільки ребрами, а й вершинами. В такому випадку у ізополіаніонів утворюється внутрішня порожнина, в якій розміщується додатньо заряджені частинки, в першу чергу – H^+ . В паравольфрамат-аніоні $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ [11, 12] дві вигнуті триади W_4O_{13} утворюють бокові стінки, а дві трикутні триади прикривають їх зверху та знизу (рис. 3 а). В такому випадку в аніоні присутні 12 зв'язків типу (А), 24 зв'язків типу (В) та 4 зв'язків типу (С). Для метавольфрамтів $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ [13, 14] чотири еквівалентні тримерні трикутні групування зв'язані вершинами так, що утворюється тетраєдрична внутрішня порожнина (рис. 3 б). Такий аніон можна побудувати з фрагментів 18 зв'язків типу (А), 18 зв'язків типу (В) та 6 зв'язків типу (С).

Якщо у складі ізополіаніонів є ОН-групи, то середнє значення ΔG_f^0 зв'язків О–Н можна оцінити по різниці ΔG_f^0 протонного та апротонного аніонів:

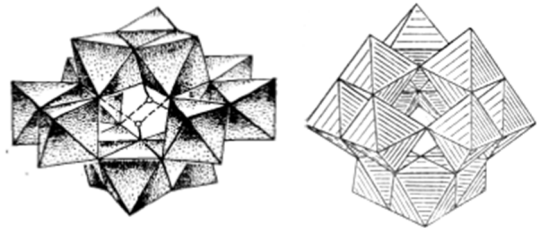


Рис. 3. Будова аніонів: а) $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$; б) $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$.

$$\Delta G_f^0(O-H) = \Delta G_f^0(HWO_4^-) - \Delta G_f^0(WO_4^{2-}) = -952,696 + 931,358 = 21,338 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_f^0(O-H) = (\Delta G_f^0(H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}) - \Delta G_f^0(W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-})) / 2 = (10495 + 10457) / 2 = 19 \text{ кДж/моль та ін}$$

Тому далі використовувалося середнє значення $\Delta G_f^0(O-H) = 20 \text{ кДж/моль}$. Таке середнє значення ΔG_f^0 утворення зв'язку О–Н можна відняти від ΔG_f^0 утворення ізополіаніона і одержати значення ΔG_f^0 , що відповідає сумі ΔG_f^0 всіх зв'язків за участю тільки вольфраму та оксигену. Наприклад в паравольфрамат-аніоні два зв'язки О–Н тому ΔG_f^0 всіх зв'язків W–O дорівнює: $-10132 + 2 \cdot 20 = -10092 \text{ кДж/моль}$. Враховуюче це,

можна скласти систему рівнянь, розв'язок яких дозволяє отримати величини А – Е.

$$\begin{cases} 12A + 24B + 4C = -10132 + 40 = -10092 \\ 18A + 18B + 6C = -10457 + 40 = -10417 \\ 10A + 4B + 2C = -3872 + 40 = -3832 \\ 12A + 8B + 2C + 2D = -6008 + 40 = -5988 \\ 10A + 20B + 2E = -8153 \end{cases}$$

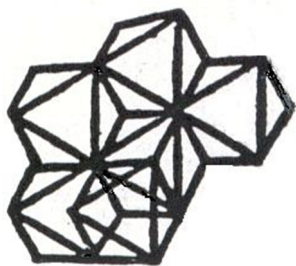


Рис. 4. Будова аніону $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$.

В результаті були розраховані значення ΔG^0 для фрагментів: $A = -221$ кДж/моль, $B = -262$ кДж/моль, $C = -287$ кДж/моль, $D = -333$ кДж/моль та $E = -352$ кДж/моль. Як вже вказувалося аніони $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ не були структурно охарактеризовані, тому серед 15-ти теоретично можливих аніонів, запропонованих Порай-Кошицем [4] для цього складу, були обрані три, що мали два групування WO_3 , розташовані достатньо близько один до одного, для того, щоб їх можна було з'єднати ще через один октаедр з утворенням W_7O_{24} . Для одного з таких аніонів $\Delta G_f^0 = 12A + 7B + 2C + D + 2OH =$

-5433 кДж/моль, що добре співпадає з експериментально отриманим -5420 (табл. 1) і відрізняється від останнього приблизно на 0,24 %. У випадку двох інших структур, розраховані та експериментальні значення ΔG_f^0 відрізняються більше ніж на 7 %. Можна припустити, що $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ має структуру (рис. 4), близьку до запропонованою Порай-Кошицем [4], але з двома протонами, зв'язаних з киснем групвань WO_3 . В цьому випадку виконується умова про неможливість існування в структурі ізополісполук трьох кінцевих атомів кисню.

Величини A, B, C, D та E можна використовувати не тільки для аналізу ще не розшифрованих сполук, але й для прогнозування значень термодинамічних констант утворення ізополівольфрамат-аніонів. Такий підхід є доволі корисним у процесі моделювання і дозволяє суттєво зекономити час на стартовий підбір невідомих констант. Слід зазначити, що величини A, B, C, D та E можна використовувати тільки у разі аніонів, утворених сполученням октаедрів вершинами або ребрами.

- [1] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- [2] W.N. Lipscomb, Inorg. Chem. 4, 132 (1965).
- [3] M.T. Pope, Heteropolyand Isopoly Oxometallates (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [4] M.A. Poraj-Koshic, L.O. Avtomjan, Stereohimija izopoli- i geteropolisoedinenij. Chast' I. Izopolisoedinenija (Izd-vo AN SSSR, Moskva, 1984).
- [5] Ju.V. Holin, Kolichestvennyj fiziko-himicheskij analiz kompleksobrazovanija v rastvorah i na poverhnostihimicheskimodificirovannykh kremnezemov: soderzhatel'nyemodeli, matematicheskiemetody i ihprilozhenija (Folio, Har'kov, 2000).
- [6] Jelektronnaja baza dannyh «TermicheskieKonstantyVeshhestv», rezhim dostupa k bazedannyh: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>.
- [7] E.O. Tolkacheva, V.S. Sergienko, A.B. Iljuhin, Zhurn. neorgan. himii 42(5), 752 (1997).
- [8] J. Fuchs, R. Palm, H. Hartl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35(22), 2651 (1996).
- [9] O.Yu. Poimanova, S.V. Radio, K.Ye. Bilousova, V.N. Baumer, G.M. Rozantsev, J. Coord. Chem. 68(1), 1 (2015).
- [10] J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller, Acta Cryst. B32(3), 740 (1976).
- [11] S.V. Radio, G.M. Rozantsev, V.N. Baumer, O.V. Shishkin, J. Struct. Chem. 52(1), 111 (2011).
- [12] H.T. Evans, O.W. Rollins, Acta Cryst. B 32(5), 1565 (1976).
- [13] H. Pang, Y. Chen, F. Meng, Inorg. Chim. Acta. 361, 2508 (2008).
- [14] C.-J. Zhang, Y.-G. Chen, H.-J. Pang, Inorg. Chem. Comm. 11, 765 (2008).

G.M.Rozantsev

Structural Fragments Izopolivolfamat–Anions and Gibbs Energy of Formation

Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

The method of mathematical modeling (program CLINP 2.1, Newton's method) on the basis of the pH-potentiometric titration data allowed to calculate concentration constants of isopolytungstate anions (IPTA) formation at different ionic forces ($I = 0,01 - 0,5$ M). Thermodynamic constants of IPTA formation were obtained as a result of processing by Pitzer method using the concentration constants. The standard Gibbs energy of isopolytungstate anions formation were calculated. The last ones allowed to estimate the thermodynamic probability of the reactions, that can be used in the synthesis of salts containing these anions. The structure of known isopolytungstates can be built from the combination of such fragments: WO , W_2O , W_3O , W_4O and W_5O . The calculation of standard Gibbs energy of these fragments formation allowed to characterize the structure of hexatungstate-anion $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, which does not contain three terminal oxygen atoms. Such approach of using Gibbs energy of building blocks was recommended for prediction of equilibrium constants values in the mathematical modeling.

Keywords: isopolytungstate anions, standard Gibbs energy of formation.