

УДК 546.244.786-32

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

ДЕЙКОВА З. Е., МИГУНОВА Л. Т., ПОЛОТЕБНОВА Н. А.

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Гетерополикислоты благодаря ряду ценных свойств нашли широкое применение в различных областях неорганической и аналитической химии. Достаточно сказать, что около трети элементов периодической системы Д. И. Менделеева определяется с помощью методов, основанных на использовании свойств этих кислот. И если в области строения гетерополикислот имеется определенная ясность, то их кислотно-основные свойства исследованы недостаточно, что связано прежде всего со сложностью изучения данного вопроса у комплексных соединений.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений определяются 4 основными факторами [1]:

- силой поля центрального иона, зависящей от его заряда, радиуса, структуры электронной оболочки и поляризационных свойств,
- степенью кислотной диссоциации молекул, взятых в свободном состоянии,
- зарядом комплексного иона,
- степенью деформации молекул, зависящей от сочетания с центральным ионом.

Основной характеристикой кислотно-основных свойств гетерополикислот являются константы ионизации. Однако при их определении имеются некоторые трудности, связанные со сложностью строения гетерополикислот. Изучение электропроводности гетерополикислот кремния и фосфора показало [6], что их константы ионизации должны находиться в интервале  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$ .

При исследовании изменений концентрации ионов водорода с разбавлением насыщенной кремневольфрамовой кислоты было высказано предположение, что гетерополикислоты диссоциируют по ступенчато, а одновременно, отделяя ионы водорода [8]. По мнению А. А. Гринберга [1], это связано с небольшим различием в константах ионизации гетерополикислот.

Для определения констант ионизации фосфорновольфрамовых гетерополикислот рядом авторов [7] была использована формула

$$K = \frac{C_{H^+} + (C_{H^+}X - K_w)}{K_w + C_{H^+}(C - X)}, \quad (1)$$

где  $C_{H^+}$  — концентрация ионов водорода в момент титрования;  $X$  — общая концентрация щелочи, пересчитанная на объем раствора при титровании;  $C$  — первоначальная концентрация кислоты, пересчитанная на объем раствора при титровании.

Поскольку  $K$  в гетерополикислотах больше  $10^{-10}$ , то  $K_w$  можно пренебречь и тогда получаем

$$K = \frac{C_{H^+}X}{C - X}. \quad (2)$$

Так как коэффициенты активности фосфорновольфрамованадиевых гетерополикислот близки 1, то, по мнению авторов, концентрационные константы могут быть приравнены к термодинамическим [7]. Для определения констант ионизации вольфрамотеллурических гетерополикислот Е. Ш. Ганелина [2—4] использовала метод Бьеррума, исходя из предположения о неравновесности атомов водорода в гетерополикислотах и о наличии не рассчитываемых и рассчитываемых этим методом водородов. Иными словами, метод Ганелиной дает возможность оценить силу гетерополикислот по последним ступеням ионизации. Для  $n$ -основной кислоты можно написать:

$$h = \frac{\frac{K_1}{C_{H^+}} + \frac{2K_1K_2}{C_{H^+}^2} + \dots + \frac{nK_{n-1}K_n}{C_{H^+}^n}}{1 + \frac{K_1}{C_{H^+}} + \frac{K_1K_2}{C_{H^+}^2} + \dots + \frac{K_{n-1}K_n}{C_{H^+}^n}}, \quad (3)$$

где  $h$  — число протонов, удаленных из молекул кислоты при прибавлении щелочи;  $C$  — концентрация кислоты, г · моль/л.

Или

$$\nu K_1 K_2 \dots K_n + RC_{H^+}^{n-2} K_1 K_2 + UC_{H^+}^{n-1} \cdot K_1 = TC_{H^+}^2, \quad (4)$$

где

$$\nu = (n - h) C - C_{H^+} + C_{OH^-}$$

.....

$$R = (2 - h) C - C_{H^+} + C_{OH^-}$$

$$U = (1 - h) C - C_{H^+} + C_{OH^-}$$

$$T = hC + C_{H^+} - C_{OH^-}.$$

В случае четырехосновной кислоты для участка кривой, где происходит нейтрализация 3-го и 4-го водорода, справедливо уравнение

$$\nu K_4 \cdot K_3 - UC_{H^+} \cdot K_3 - TC_{H^+}^2 = 0. \quad (5)$$

Однако  $TC_{H^+}^2$  можно пренебречь из-за уменьшения  $C_{H^+}$  вблизи точки эквивалентности.

Рассчитав  $K_4$ , можно определить  $K_3$  и т. д. Значения концентрационных констант водородов, определенные Е. Ш. Ганелиной по методу Бьеррума, для вольфрамотеллурических гетерополикислот оказались равными  $n \cdot 10^{-3}$  [2—4].

В настоящей работе определены смешанные концентрационные константы фосфорнованадиевых гетерополикислот и экстраполяцией на нулевую ионную силу получены термодинамические константы.

Аналогично методом Ганелиной [2—4] рассчитаны термодинамические константы ионизации последних водородов фосфорнованадомолибденовых гетерополикислот.

### Экспериментальная часть

Фосфорнованадомолибденовые гетерополикислоты синтезировали эфиратным методом [6]. Контролировали содержание фосфора, молибдена, ванадия и кристаллизационной воды, входящих в состав изучаемых кислот [6, 7]. Основность определяли потенциометрическим методом.

Потенциометрическое титрование водных растворов всех кислот проводили раствором КОН на потенциометре рН-340 со стеклянным и насыщенным каломельными электродами. Растворы кислот готовили непосредственно перед титрованием из отдельных навесок, которые вносили в ячейку для титрования и растворяли в 10 мл воды.

## Константы ионизации молибдованадофосфорных гетерополиоксидов

Концентрация, моль/л $10^{-3}$	$pK_{\text{конц}}$ определена по методу		$pK_{\text{терм}}$ определена по методу	
	Ганелиной	Никольского	Ганелиной	Никольского
11-молибдо-1-ванадофосфорная (основность 4)				
1,53	$pK_3=2,92$ $pK_4=3,62$	$pK=260$	$pK_3=2,95$ $pK_4=3,65$	
7,69	$pK_3=2,75$ $pK_4=3,45$	$pK=1,83$		$pK=2,68$
15,38	$pK_3=2,41$ $pK_4=3,17$ $pK_1, pK_2$ не рассчитываются	$pK=1,10$		
10-молибдо-2-ванадофосфорная (основность 5)				
2,32	$pK_4=3,25$ $pK_5=3,44$	$pK=2,70$		
4,95	$pK_4=2,89$ $pK_5=3,21$	$pK=2,25$	$pK_4=3,30$ $pK_5=3,76$	$pK=2,90$
9,91	$pK_4=2,68$ $pK_5=2,89$ $pK_1, pK_2, pK_3$ не рассчитываются	$pK=1,90$		
9-молибдо-3-ванадофосфорная (основность 6)				
1,16	$pK_5=3,05$ $pK_6=3,34$	$pK=3,17$		
2,89	$pK_5=2,86$ $pK_6=3,11$	$pK=2,90$	$pK_5=3,40$ $pK_6=3,56$	$pK=3,10$
6,04	$pK_5=2,12$ $pK_6=2,52$ $pK_1, pK_2, pK_3, pK_4$ не рассчитываются	$pK=2,56$		
8-молибдо-4-ванадофосфорная (основность 7)				
1,02	$pK_5=3,25$ $pK_6=3,62$	$pK=3,24$		
5,10	$pK_7=3,85$ $pK_6=2,96$ $pK_6=3,46$		$pK_5=3,23$	$pK=3,25$
10,20	$pK_7=3,64$ $pK_5=2,74$ $pK_6=3,12$ $pK_7=3,34$ $pK_1, pK_2, pK_3, pK_4$ не рассчитываются	$pK=2,62$ $pK=2,27$	$pK_6=3,46$ $pK_7=3,92$	

Концентрационные константы ионизации, определенные по формуле Никольского [1], и термодинамические константы, полученные экстраполяцией на нулевую ионную силу, приведены в табл. 1. На рисунке и в табл. 1 также приведены аналогичные значения  $pK$  концентрационных и термодинамических констант, рассчитанных по методу Ганелиной.

Смешанные гетерополиоксиды фосфора, имеющие в своем составе ванадий, действительно содержат неравноценные атомы водорода. Как и гетерополиоксиды фосфора, они являются кислотами средней силы.

С введением атомов ванадия в комплекс и увеличением их числа

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов  $a$  для расчета концентрационных констант

Гетерополиоксид	$pK_{\text{конц}}$	$a$
11-молибдо-1-ванадофосфорная	$pK_3$	33,3
	$pK_4$	31,2
10-молибдо-2-ванадофосфорная	$pK_4$	74,0
	$pK_5$	58,0
9-молибдо-3-ванадофосфорная	$pK_5$	106,8
	$pK_6$	122,6
8-молибдо-4-ванадофосфорная	$pK_5$	55,5
	$pK_6$	54,5
	$pK_7$	55,8

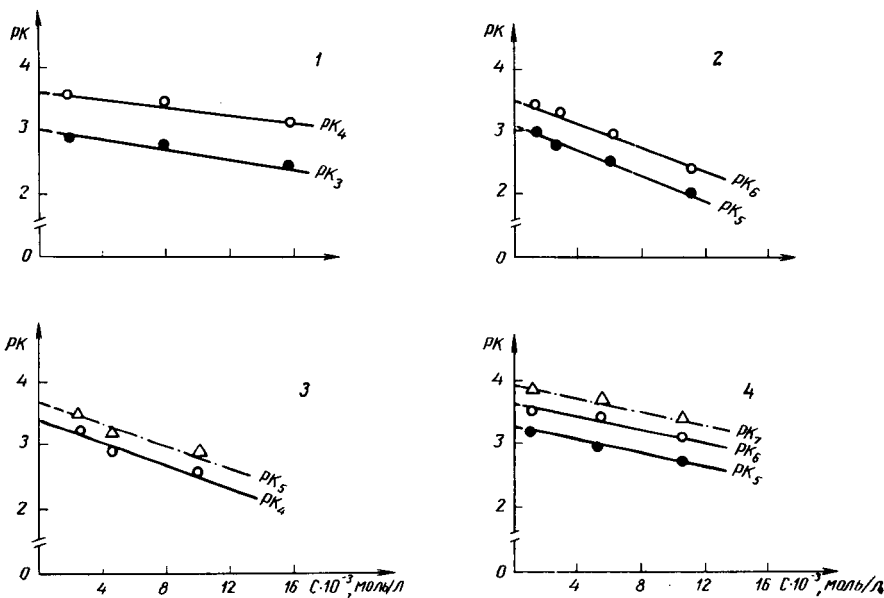
возрастают значения  $pK$ , что согласуется с литературными данными [8].

Зависимость между концентрационными термодинамическими константами, найденными по методу Ганелиной, определяется уравнением

$$pK_{\text{терм}} = pK_{\text{конц}} + aC. \quad (6)$$

Значения коэффициентов  $a$  для данного уравнения приведены в табл. 2.

Значения коэффициента  $a$  позволяют рассчитывать концентрационные константы при любых концентрациях исследуемых гетерополи-



Зависимость констант ионизации гетерополиокислот фосфора от концентрации. 1 — 11-молибдо-1-ванадофосфорная кислота; 2 — 10-молибдо-2-ванадофосфорная; 3 — 9-молибдо-3-ванадофосфорная; 4 — 8-молибдованадофосфорная кислота.

кислот, что особенно важно в аналитической химии при выборе условий кислотно-основного титрования.

### Выводы

В настоящей работе методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные свойства смешанных гетерополиокислот фосфора, содержащих атомы молибдена и ванадия. Установлена взаимосвязь между концентрационными и термодинамическими константами. Показано, что смешанные гетерополиокислоты фосфора относятся к кислотам средней силы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., «Химия», 1971. — 2. Бирюков В. П., Ганелина Е. Ш. «Журн. аналит. химии», 25, 1037 (1970). — 3. Ганелина Е. Ш., Боргонков В. А. «Журн. неорг. химии», 16, 214 (1971). — 4. Ганелина Е. Ш., Краснопольская М. Б. «Журн. неорг. химии», 14, 3057 (1969). — 5. Нгуен Ван Чеу. «Журн. неорг. химии», 2, 413 (1973). — 6. Никитина Е. А. Гетерополиокислоты. М., Госхимиздат, 1962. — 7. Полотебнова Н. А., Козленко А. А., Фуртунэ Л. А. «Журн. неорг. химии», 21, 2745 (1976). — 8. Ripan R., Duca A., Stanescu D. "Bull. Soc. chim. France", 765, 773 (1961).

Статья поступила 28 декабря 1977 г.

### SUMMARY

Acidic and basic properties of phosphoric heteropolyacids which contain, besides atoms of molybdenum, also vanadium as ligands have been studied by means of potentiometric titration technique. Correlation between the concentration and thermodynamic constants has been noted. It has been found that mixed phosphoric heteropolyacids belong to the acids of medium power.