

раствор ПАВ—воздух ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) и мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) в системах ХАП—ПАА показало, что адсорбция является наиболее термодинамически выгодным процессом в исследуемых системах, а упаковка “молекул” ПАВ в мицелле менее плотная, по сравнению с упаковкой в смешанном адсорбционном слое. Максимальные значения (по абсолютной величине) $\Delta G_{\text{адс}}^0$ и $\Delta G_{\text{миц}}^0$ отвечают соотношению ХАП : ПАА = 1:0.25.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии полиакриламида на ККМ, поверхностную активность и структуру адсорбционных слоев хлоридов алкилпиридиния, формирующихся в разбавленных водных растворах и позволяют предсказывать и контролировать поверхностную активность и растворимость в системах ПАВ—ПЭ с заданным составом, что имеет значение для целого ряда технологических процессов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси адсорбції та міцелюутворення катіонних ПАВ (хлоридів алкілпіридинію) у водних розчинах в присутності аніонного поліелектроліту — поліакриламід. Розраховано величини поверхневої активності, адсорбції на межі розділу фаз розчин ПАВ—повітря, стандартної вільної енергії Гіббса при адсорбції та міцелюутворенні хлоридів алкілпіридинію у присутності поліакриламід.

SUMMARY. The adsorption and micelle formation of cationic surfactants (chlorides alkylpyridinium) in the water solutions in presence of anionic polyacrylamide has

been studied. The surface activity, the adsorption, the values of the standard Gibbs free energy of the adsorption and the standard Gibbs free energy of the micelle formation in the presence of polyacrylamide were determined.

1. *Holmberd K., Jonson B., Kronberg B., Lindman B.* Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. -New York, 2004.
2. *Барань Ш.* // Коллоидн. журн. -2002. -**64**, № 5. -С. 591—595.
3. *Бабак В.Г., Анчиоловский М.А., Вихорева Г.А. и др.* // Там же. -1996. -**58**, № 2. -С. 155—162.
4. *Шабанова Н.А., Силос И.В.* // Там же. -1991. -**53**, № 5. -С. 164—167.
5. *Мусабеков К.Б., Лучкунец Р.Е., Пальмер В.Г.* // Там же. -1980. - **42**, № 6. -С. 1189—1192.
6. *Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Лукина И.Г.* // Там же. -1998. -**40**, № 2. -С. 345—349.
7. *Вейцер Ю.И., Миц Д.М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. -М.: Стройиздат, 1984.
8. *Мусабеков К.Б., Абилов Ж.А., Самсонов Г.В.* // Коллоидн. журн. -1978. -**40**, № 4. -С. 694—699.
9. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.
10. *Gu B., Rosen M.J.* // J. Colloid Interface Sci. -1989. -**81**, № 129. -P. 537—553.
11. *Rosen M.J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. 2-nd ed. -New York: J. Wiley, 1989.
12. *Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.* Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Л.: Химия, 1979.
13. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М.: Мир, 1966.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 11.09.2007

УДК 544.323.2:546.651'786

Г.М. Розанцев, В.В. Игнатъева

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ ЛАНТАНИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

По данным рН-потенциометрического титрования проведено математическое моделирование равновесных процессов в системах: $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}-\text{H}^+/\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$), с общей концентрацией $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Для разработанной модели в интервале ионных сил $I = 0.1—1.2$ рассчитаны концентрационные константы и построены диаграммы распределения ионов. Методом Питцера вычислены логарифмы термодинамических констант образования гетерополивольфраматов р.з.э. 5-го и 10-го рядов. Установлено, что с ростом ионного радиуса лантанидов в ряду Gd—La происходит увеличение значений констант образования анионов. Рассчитаны величины свободной энергии Гиббса для всех процессов, протекающих в растворе, и ΔG_f^0 образования индивидуальных гетерополивольфрамат-анионов.

© Г.М. Розанцев, В.В. Игнатъева, 2008

Полиоксометаллаты (ПОМ) по своей природе являются полиядерными соединениями оксидов металлов, структура которых может быть модифицирована введением в нее гетероатомов — ионов металлов переходных элементов. Высокая химическая устойчивость, большие заряды, окислительно-восстановительные свойства и хорошая растворимость данных соединений обеспечивают широкие возможности их практического применения в таких областях, как органический катализ, аналитические методы исследования, создание люминесцентных композиций, нанотехнология и медицина. Однако синтез оксометаллатов из водных растворов усложнен существованием сложных динамических равновесий, зависящих от pH, температуры, концентрации и природы ионов фонового электролита. Детальное изучение этих равновесий позволит не только разработать методики получения ПОМ, но и рассчитать термодинамические характеристики, учитывающие влияние гетероатомов на стабильность гетерополианионов (ГПА).

В настоящей работе изучено влияние природы катионов лантаноидов цериевой подгруппы и гадолиния на устойчивость гетерополивольфрамат-анионов р.з.э. 10-го ряда (ГПВА), рассчитаны логарифмы термодинамических констант и стандартные значения свободной энергии Гиббса образования этих ионов.

Изучение состояния ионов гетерополивольфраматов 10-го ряда (ГПВ) лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния в водном растворе было проведено методом pH-потенциометрического титрования при 25 ± 0.1 °C на иономере ЭВ-74. При этом были использованы водные растворы (х.ч.): Na_2WO_4 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , NaOH , NaNO_3 . Стандартизация растворов была проведена при помощи методов химического анализа. Вольфрам был осажден действием азотной кислоты в виде гидратированного желтого оксида и прокален при 750 °C до гравиметрической формы WO_3 (погрешность определения ± 0.5 %). Действием избытка щавелевой кислоты ионы р.з.э. были осаждены в виде оксалатов и прокалены при 900 °C до Ln_2O_3 (погрешность определения ± 0.5 %). Азотная кислота и гидроксид натрия анализировались кислотно-основным титрованием с использованием установочных веществ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и стандартного раствора HNO_3 соответственно (погрешность определения ± 0.8 %).

Исходные растворы гетерополивольфраматов р.з.э., с концентрациями ГПВА $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М приготовлены по методике, описанной в работе [1]. Для этого к исходному раствору ортоволь-

фрамата натрия медленно, при интенсивном перемешивании, добавляется раствор азотной кислоты, объем которой с учетом стехиометрии образования ГПВ 10-го ряда: $\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$ был рассчитан по формуле:

$$n_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot V_{\text{H}^+}}{C_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot V_{\text{WO}_4^{2-}}} = 0.8.$$

Затем по каплям был добавлен раствор нитрата р.з.э. до мольного соотношения $v_{\text{Ln}^{3+}} : v_{\text{WO}_4^{2-}} = 1:10$. Очередная порция нитрата приливалась только после растворения образующегося осадка в результате перемешивания в течение нескольких минут. Полученные растворы ГПВ были выдержаны перед началом титрования в течение 24 ч до установления состояния, близкого к равновесному (контроль — постоянство pH).

Ионную силу ($I=0.1-1.2$) в растворах поддерживали постоянным добавлением рассчитанного количества фонового электролита NaNO_3 необходимой концентрации. Количество добавляемой при титровании кислоты/щелочи было задано величиной $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (C_{\text{H}^+/\text{OH}^-}) / (C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}})$ (где $C_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ — общая концентрация ионов H^+/OH^- в растворе) с шагом $\Delta Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0.05-0.10$.

Математическое моделирование процессов в растворах ГПВА было проведено при помощи компьютерной программы *Clinp* 2.1, предназначенной для расчета констант равновесий и физико-химических параметров реагентов [2]. Критериальный параметр $F = \sum_{k=1}^n (\Delta \text{pH}_k)^2$ (n — число точек), при этом разность между вычисленным и экспериментальными значениями pH $\Delta \text{pH} \leq 0.12$.

Термодинамические константы были вычислены по методу Питцера, в основе которого лежит модель Дебая-Хюккеля, расширенная введением коэффициентов, позволяющих учесть зависимость ионной силы раствора от эффекта короткодействующих сил в системе бинарных взаимодействий [3]:

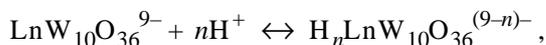
$$\begin{aligned} \lg K_C &= \lg K_T - \sum_{i=1}^s n_i \lg \gamma_i; \\ \lg \gamma_i &\approx \frac{1}{\ln 10} \left(z_i^2 \cdot f^\Gamma + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda_{jk}' \right); \\ f^\Gamma &= -A^\Phi \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln [1 + b\sqrt{I}] \right). \end{aligned}$$

В приведенных уравнениях A^Φ — коэффициент Дебая-Хюккеля для осмотической функции ($A^\Phi = 0.3921$ при $T=298$ K); b — параметр модели

Питцера; I — ионная сила раствора; m_j , m_k — молярности ионов солевого фона (индекс j относится к катионам; k — к анионам); NK , NA — числа катионов и анионов фона соответственно; N — суммарное количество ионов; z_l — заряд l -ионов. λ_{ij} и λ_{jk} — рассчитанные величины, включающие в себя параметры, описывающие взаимодействия ионов различных сортов (характеристики, необходимые для расчета этих величин, приведены в работе [4]).

Математическая модель, описывающая равновесные переходы в системах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), была создана на основе проведенного рН-потенциометрического титрования растворов гетерополивольфраматов р.з.э. 10-го ряда с общей концентрацией ГПВА $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, в присутствии фонового электролита нитрата натрия (диапазон $I=0.1$ — 1.2) растворами HNO_3 или NaOH . Все экспериментальные зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ в растворах ГПВ различных р.з.э. имеют сходный характер. При увеличении ионной силы в растворах ГПВА 10-го ряда лантанидов цериевой подгруппы наблюдается рост протяженности области гомогенности в кислом диапазоне и увеличение протяженности гетерогенной области в щелочном. Кроме того, граничные значения $Z_{\text{OH}^-, \text{max}}$ уменьшаются по мере роста порядкового номера элементов: -3.97 (La), -4.44 (Gd) при $I=0.1$ и -3.57 (La), -4.05 (Gd) при $I=1.2$, а граничные значения $Z_{\text{H}^+, \text{max}}$ увеличиваются: 4.32 (La), 5.76 (Gd) при $I=0.1$ и 6.17 (La), 8.02 (Gd) при $I=1.2$. Таким образом, протяженность области гомогенности растет с ростом заряда лантанида.

В качестве базовой химической модели была взята система равновесных переходов для раствора ГПВ неодима 10-го ряда с $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, создание которой подробно описано в работе [5]. Общая схема процессов, протекающих в кислом диапазоне ($Z_{\text{H}^+} > 0$) описывается протонированием исходных комплексных анионов по схеме:



где $n = 1, 2, 3, 4, 5$.

Щелочная область ($Z_{\text{OH}^-} < 0$) характеризуется наличием гетерогенной области при больших значениях Z_{OH^-} . Возможно, в составе осадков присутствуют трудно растворимые соединения $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3$, образующиеся из мономерных ионов в результате полного разрушения ГПВА. Учитывая, что вначале при значениях $Z_{\text{OH}^-} \approx -2, -4$ происходит образование ГПВ р.з.э. 5-го ряда [5] и только затем разрушение всех гетерополивольфрамат-анионов, для щелочного диапазона была предложена

схема, представленная далее, на с. 87.

Наличие подобных переходов ранее было подтверждено выделением кристаллических солей, состав и структура которых идентифицированы методами химического и ИК-спектроскопического анализа [5], что и позволило использовать предложенные равновесия в базовых химической и мате-

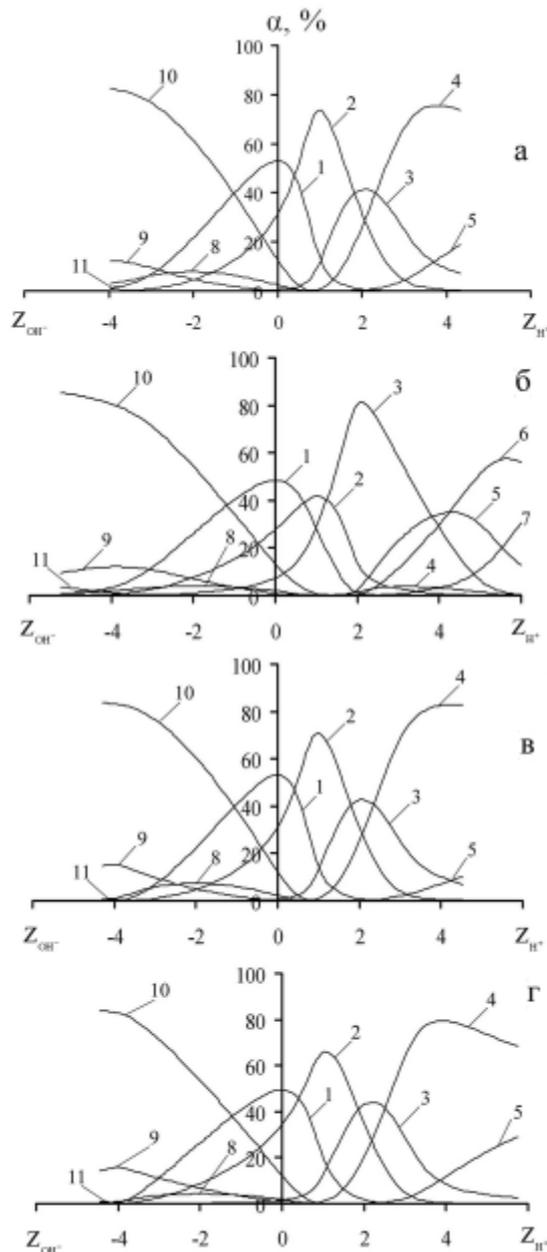
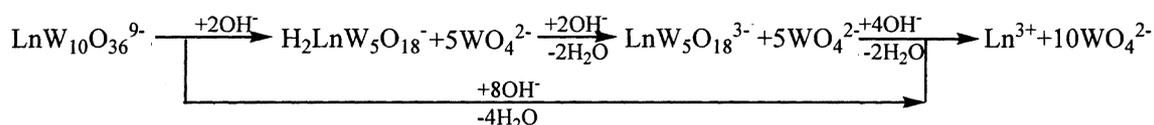


Рис. 1. Диаграмма распределения ионов в растворах ГПВ лантана (а), празеодима (б), самария (в), гадолиния (г): 1 — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; 2 — $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; 3 — $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; 4 — $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; 5 — $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; 6 — $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$; 7 — $\text{H}_6\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$; 8 — $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{4-}$; 9 — $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 10 — Ln^{3+} ; 11 — WO_4^{2-} .



матической моделях. Последняя была адаптирована для описания комплексных равновесий в растворах ГПВ 10-го ряда в случае легких лантаноидов — лантана, празеодима, самария и гадолиния.

Полученные в результате моделирования константы равновесий позволили построить диаграммы распределений ионов в растворах ГПВ 10-го ряда ($\alpha = f(Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-})$, где α — мольная доля ионов), которые имеют подобный характер для растворов различных р.з.э. (рис. 1). Следует отметить, что для всех растворов в начальной точке титрования ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$) характерно наличие смеси исходного комплексного аниона $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и монопротонированной формы $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ в мольном соотношении приблизительно 5:3. Кроме того, можно отметить некоторые моменты в поведении ГПВА в растворах:

- для всех лантанидов цериевой подгруппы при $I < 1.0$ фиксируется образование в заметных количествах моно-, ди-, три- и тетрапротонированных анионов ГПВ 10-го ряда;

- при $I \geq 1.0$ у лантана, самария и гадолиния в отличие от празеодима и неодима содержание тетрапротонированной формы составляет менее 10^{-4} % мол., все характеристики этого иона вычисляются с большой погрешностью, а он сам может быть

как сохранен, так и исключен из модели без ущерба для ее статистических параметров;

- у $\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, так же как и у $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [5], в интервале $I = 0.1—0.4$ увеличение Z_{H^+} приводит к образованию пентагидроанионов;

- образование ди- и апроtonных ГПВ 5-го ряда ($\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{7-}$ и $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$) с последующим параллельным процессом полного разрушения ГПВ 10-го ряда до мономерных ионов Ln^{3+} и WO_4^{2-} характерно для всех р.з.э.

В результате математического моделирования были получены концентрационные константы ($\lg K_C$) для различных анионных форм при значениях ионных сил $I = 0.1—1.2$ (рис. 2), которые были использованы для расчета по методу Питцера логарифмов термодинамических констант ($\lg K_T$), описывающих процессы, протекающие в растворах ГПВ лантанидов. Рассчитанные термодинамические константы равновесных процессов в изучаемой системе, величины остаточных дисперсий (S^2) и значения относительных ошибок (δ) приведены в табл. 1.

Величины $\lg K_T$ были использованы для расчета логарифмов констант образования гетерополианионов из мономерных ионов. Согласно рекомендациям IUPAC, константа образования ГПВ 10-го

Т а б л и ц а 1

Логарифмы термодинамических констант ($\lg K_{Tx}$) процессов, протекающих в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ -анионов

x	Реакция	$\lg K_T \pm \delta (S^2)$				
		La	Pr	Nd	Sm	Gd
1	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-54.02 ± 0.46 ($2.6 \cdot 10^{-2}$)	-51.69 ± 0.50 ($2.6 \cdot 10^{-1}$)	-51.96 ± 0.35 ($1.0 \cdot 10^{-2}$)	-51.74 ± 0.19 ($2.6 \cdot 10^{-2}$)	-50.11 ± 0.52 ($2.3 \cdot 10^{-2}$)
2	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-21.58 ± 0.41 ($8.1 \cdot 10^{-3}$)	-21.03 ± 0.06 ($3.6 \cdot 10^{-4}$)	-21.90 ± 0.12 ($2.2 \cdot 10^{-3}$)	-20.86 ± 0.13 ($4.3 \cdot 10^{-3}$)	-20.14 ± 0.29 ($4.0 \cdot 10^{-3}$)
3	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{7-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-7.96 ± 0.08 ($6.4 \cdot 10^{-4}$)	-8.75 ± 0.10 ($5.1 \cdot 10^{-3}$)	-8.87 ± 0.04 ($6.3 \cdot 10^{-4}$)	-7.41 ± 0.18 ($4.7 \cdot 10^{-3}$)	-7.54 ± 0.20 ($3.5 \cdot 10^{-3}$)
4	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	7.39 ± 0.12 ($9.7 \cdot 10^{-4}$)	7.02 ± 0.10 ($5.4 \cdot 10^{-3}$)	7.17 ± 0.16 ($1.5 \cdot 10^{-3}$)	7.29 ± 0.15 ($6.2 \cdot 10^{-3}$)	7.20 ± 0.07 ($8.2 \cdot 10^{-4}$)
5	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	13.31 ± 0.20 ($1.5 \cdot 10^{-3}$)	14.66 ± 0.15 ($1.8 \cdot 10^{-2}$)	14.13 ± 0.23 ($3.7 \cdot 10^{-3}$)	12.41 ± 0.10 ($4.8 \cdot 10^{-3}$)	12.67 ± 0.29 ($1.1 \cdot 10^{-2}$)
6	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	19.12 ± 0.21 ($4.0 \cdot 10^{-2}$)	19.28 ± 0.67 ($1.1 \cdot 10^{-2}$)	20.00 ± 0.80 ($3.4 \cdot 10^{-3}$)	17.29 ± 0.22 ($3.0 \cdot 10^{-2}$)	17.92 ± 0.34 ($3.8 \cdot 10^{-2}$)
7	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	21.87 ± 0.30 ($5.7 \cdot 10^{-2}$)	25.38 ± 0.28 ($4.5 \cdot 10^{-2}$)	24.71 ± 0.36 ($1.1 \cdot 10^{-2}$)	20.39 ± 0.16 ($2.0 \cdot 10^{-2}$)	21.79 ± 0.51 ($6.1 \cdot 10^{-3}$)

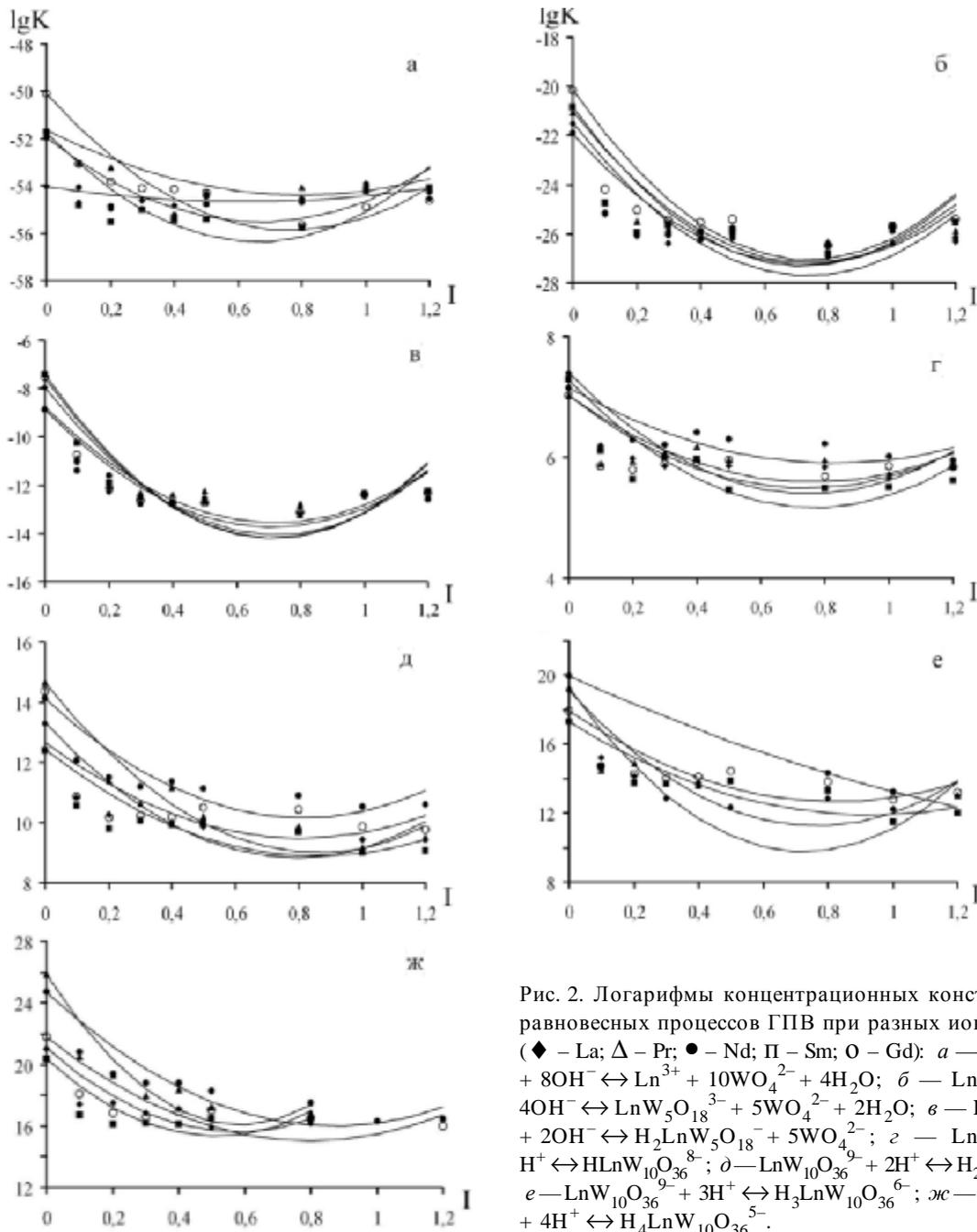
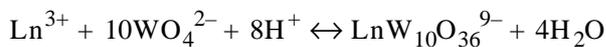


Рис. 2. Логарифмы концентрационных констант ($\lg K_c$) равновесных процессов ГПВ при разных ионных силах (\blacklozenge – La; \blacktriangle – Pr; \bullet – Nd; Π – Sm; \circ – Gd): а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$; б – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$; в – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^- + 5\text{WO}_4^{2-}$; г – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; д – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; е – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; ж – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$.

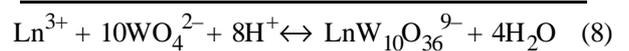
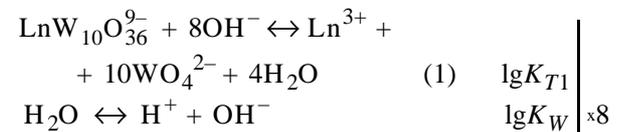
ряда должна отвечать процессу:



и иметь вид:
$$K = \frac{[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{WO}_4^{2-}]^{10}[\text{H}^+]^8}$$

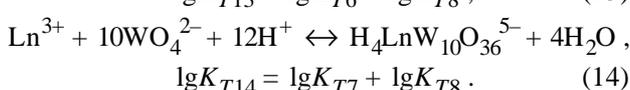
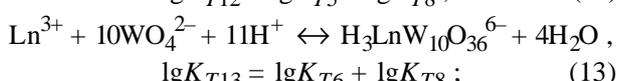
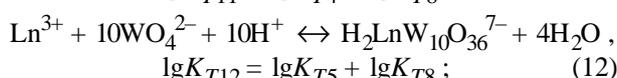
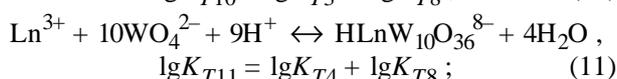
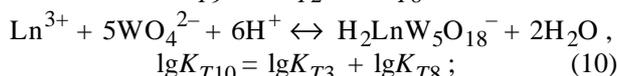
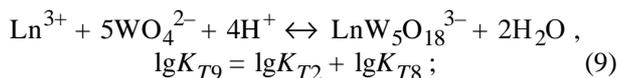
Она может быть вычислена из значений $\lg K_{T1}$ и величины ионного произведения воды (K_W ($t=25^\circ\text{C}$) = $1.27 \cdot 10^{-14}$), благодаря аддитивности термо-

динамических функций и соответствующих им химических уравнений:



$$\lg K_{T8} = -(\lg K_{T1} + 8\lg K_W)$$

Значения десятичных логарифмов констант образования протонированных ГПВА 10-го ряда и всех форм ГПВ 5-го ряда (K_{T_y} , где $y=9-14$), соответствующие схемам их образования (9)–(14), были вычислены с использованием величин $\lg K_{T8}$ и данных табл. 1 по уравнениям:



Величины десятичных логарифмов констант образования различных форм гетерополианионов лантанидов приведены на рис. 3 в виде зависимости $\lg K_{T_y}$ от величин ионных радиусов р.з.э. в системе Маркус (Marcus) [6], использование которых для описания поведения ионов в водных растворах является более обоснованным, чем кристаллохимических радиусов системы Шэннона (Shannon). Как видно из рис. 3, увеличение ионных радиусов в ряду Gd—La приводит к увеличению констант комплексообразования и, как следствие, к росту стабильности комплексных анионов.

Используя полученные величины $\lg K_{T(8-14)}$, уравнение изотермы и следствие из закона Гесса, рассчитали значения свободных энергий Гиббса образования ГПВА. Для проведения вычислений применяли значения свободной энергии Гиббса ионов WO_4^{2-} и Ln^{3+} в растворе, а также H_2O , величины которых приведены в работе [7]. Свободная энергия Гиббса (ΔG_f°) для гетерополивольфрамат-анионов 5-го ряда была вычислена по уравнению:

$$\Delta G_{f(9,10)}^\circ = -RT \ln K_{T(9,10)} + \Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^\circ + 5\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^\circ - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ.$$

Расчет величин изобарного потенциала гетерополивольфраматов 10-го ряда легких лантанидов был осуществлен по схеме:

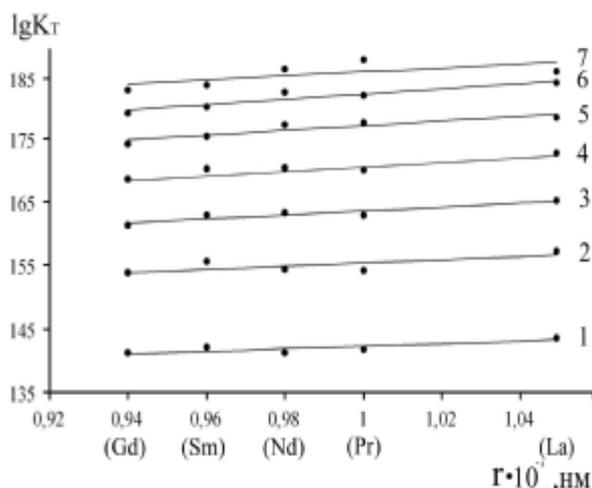


Рис. 3. Зависимость логарифмов термодинамических констант образования ГПВА ($\lg K_{T_y}$) от величины ионного радиуса р.з.э.: 1 — $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 2 — $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$; 3 — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; 4 — $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; 5 — $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; 6 — $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; 7 — $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$.

$$\Delta G_{f(8,11-14)}^\circ = -RT \ln K_{T(8,11-13)} + \Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^\circ - 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ.$$

Полученные величины свободной энергии Гиббса для всех полиоксометаллатных форм, образующихся в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), приведены в табл. 2 и могут быть использованы как справочный материал. Кроме то-

Т а б л и ц а 2

Величины свободной энергии Гиббса (ΔG_f°) анионов

Анион	ΔG_f° , кДж/моль				
	La	Pr	Nd	Sm	Gd
$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	-825028	-814402	-810961	-815587	-810426
$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$	-902299	-884454	-885327	-892382	-882309
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	-951906	-938602	-940142	-938847	-929553
$\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	-983858	-978679	-981068	-980442	-970631
$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	-1027875	-1022292	-1020805	-1009657	-1001884
$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	-1061053	-1048637	-1054251	-1037549	-1031847
$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	-1076753	-1083449	-1081196	-1055226	-1053919

го, полученные константы образования можно использовать для расчета концентраций различных форм ГПВА в растворах, что необходимо при создании оптимальных методик синтеза солей, содержащих эти анионы.

РЕЗЮМЕ. На основі даних рН-потенціометричного титрування проведено математичне моделювання рівноважних процесів у системах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}-\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) із загальною концентрацією $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Для розробленої моделі в інтервалі іонних сил $I = 0.1-1.2$ розраховані концентраційні константи та побудовані діаграми розподілу йонів. Методом Пітера розраховані логарифми термодинамічних констант утворення гетерополівольфраматів р.з.е. 5-го та 10-го рядів. Встановлено, що з ростом іонного радіуса лантаноїдів у ряду $\text{Gd}-\text{La}$ відбувається збільшення значень констант утворення аніонів. Розраховані величини енергії Гіббса для всіх процесів, що відбуваються в розчині та ΔG_f^0 утворення індивідуальних гетерополівольфрамат-аніонів.

SUMMARY. According to results of pH-potentiometric titration is realized mathematical modeling of the equilibria processes in system $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}-\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), with the complex-ion concentration $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ M. For developed model in the ionic strength range $I = 0.1-1.2$ is calculated concentration constants and is plotted the distribution ions diagrams. The logarithms of the thermodynamic formation constants is calculated for hetero-10- and hetero-5-tunstates of rare earth elements by the Pitzer's method. It's determined

that growing of the lanthanide ionic radii among $\text{Gd}-\text{La}$ is caused increasing values of the anion-formation constants. The calculated values to free Gibbs's energy for all processes, which take place in solution, and ΔG_f^0 formation of individual hetepolytungstate-anions.

1. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Банникова Т.И., Шелест О.И. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 6. -С. 1460—1465.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
3. Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. -1973. -77, № 2. -P. 268—278.
4. Pitzer K.S., Mayorga G. // Ibid. -1973. -77, № 19. -P. 2300—2308.
5. Розанцев Г.М., Игнатъева В.В. // Координац. химия. -2007. -33, № 9. -С. 653—659.
6. Marcus Y. // J. Sol. Chem. -1994. -23, № 7. -P. 831—835.
7. Термические константы веществ: Справочник в десяти выпусках. Вып. VII. -Ч I. Таблицы принятых значений / Под ред. академика В.П. Глушко. -М.: ВИНТИ, 1974.

Донецкий национальный университет

Поступила 29.08.2007

УДК 548.3.735.546.234.682

**Л.Д. Сойка, М. Дашкевич, Б.Д. Белан,
М.Б. Маняко, В.М. Давидов, Л.Г. Аксельруд, Я.М. Каличак**

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{R}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

Сполуки рідкісноземельних металів з паладієм та індієм $\text{R}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ отримано сплавленням чистих металів у дуговій печі в атмосфері аргону. Кристалічну структуру сполуки $\text{Y}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ визначено з монокристалічних даних (пр.гр. $P6mm$, $a = 17.990(5)$, $b = 7.974(2)$, $c = 3.6112(9)$ Å, $Z = 2$, $RI = 0.0434$, $wR2 = 0.0742$, 461 значень $F2$) і належить до структурного типу $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$. Ізоструктурні сполуки знайдено з $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$. Їх кристалічну структуру визначено методом порошку.

Системи за участю металів сімейства платини, рідкісноземельних металів (РЗМ) та індію, на відміну від подібних систем металів тріади заліза, досліджені лише на предмет утворення сполук окремих складів [1], деякі з цих сполук мають цікаві фізичні властивості [2]. У випадку паладію ізотермічний переріз діаграми стану побудовано лише для системи $\text{Ce}-\text{Pd}-\text{In}$ [3] та частково для систем $\text{Tb}-\text{Pd}-\text{In}$ і $\text{Ho}-\text{Pd}-\text{In}$ [4]. Встановлено, що в системах РЗМ—Pd—In існують сполуки RPd_2In (стр. тип MnCu_2Al) [5], RPdIn (стр. тип ZrNiAl)

[6, 7], $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{In}$ (стр. тип Mo_2FeB_2) [8] RPdIn_2 (стр. типи MgCuAl_2 та HfNiGa_2) [9], $\text{R}_4\text{Pd}_{10}\text{In}_{21}$ (стр. тип $\text{Ho}_4\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{21}$) [10, 11]. Сполуки $\text{Yb}_2\text{Pd}_6\text{In}_{13}$ [12], CePd_3In_2 [13], $\text{Ce}_{20}\text{Pd}_{36}\text{In}_{67}$ [14], $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ [15] є першими представниками нових структурних типів. При побудові фазових рівноваг у системі $\text{Y}-\text{Pd}-\text{In}$ при температурі 870 К нами виявлено існування потрійної сполуки $\text{Y}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$. Дослідження кристалічної структури цієї сполуки та пошук ізоструктурних сполук є предметом цієї роботи.

Зразки для дослідження виготовляли методом

© Л.Д. Сойка, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, В.М. Давидов, Л.Г. Аксельруд, Я.М. Каличак, 2008