

- ленных солевых систем с комплексообразованием.— Chem. Zvesti, 1976, 30, № 6, с. 819—831.
3. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов. — Киев : Наук. думка, 1977.—332 с.
 4. Волков С. В., Буряк Н. И. Методика исследования высокотемпературных электронных спектров поглощения расплавленных солей.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 2, с. 275—278.
 5. Волков С. В., Буряк Н. И., Бабушкина О. Б. Электронные спектры поглощения и координация кобальта (II) в хлоридных системах: кристалле, растворах и расплавах. — Там же, 1977, 14, № 4, с. 556—561.
 6. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей.— Киев : Наук. думка, 1977.—224 с.
 7. Волков С. В., Буряк Н. И. Электронные спектры поглощения и характеристики химической связи шестикоординированных комплексов кобальта (II) в расплавленных нитратных и водной средах.— Журн. неорган. химии, 1972, 17, № 1, с. 177—183.
 8. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных солях.— М. : Наука, 1973.—247 с.
 9. Волков С. В., Бабушкина О. Б., Буряк Н. И. Спектроскопическое исследование экстракции кобальта (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом.— Координац. химия, 1980, 6, № 1, с. 101—105.
 10. Волков С. В., Бабушкина О. Б., Буряк Н. И. Исследование экстракции никеля (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом методом электронной спектроскопии поглощения.— Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 8, с. 2228—2232.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 04.02.83

УДК 546.882+546.185

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Nb(V) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДАМИ рН-МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ПМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. А. Костромина, Т. Ф. Черниченко, Н. И. Михайличенко

Сведения о равновесиях комплексообразования Nb (V) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) в растворе отсутствуют. Для получения количественных данных о равновесиях наиболее пригоден рН-потенциометрический метод, однако его применение осложняется гидролизом и полимеризацией ниобия в кислых растворах, что не позволяет установить исходную точку для титрования. Поскольку имеется методика выделения метаниобата калия $\text{KNbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], мы предложили использовать в качестве одного из исходных компонентов в рН-потенциометрическом титровании это соединение и проводить обратное титрование от щелочной к кислой области. При исследовании комплексообразования ниобия с ОЭДФ в качестве второго компонента можно использовать калиевую соль ОЭДФ — $\text{K}_5\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая была выделена нами ранее высаливанием ацетоном из растворов с мольным соотношением $\text{H}_5\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3 : \text{KOH} = 1 : 5$ [2]. Исследование рН-титрования этой соли имеет самостоятельное значение, поскольку литературные данные об основности ОЭДФ противоречивы: в работе [3] определены константы диссоциации всех пяти групп, в [4] предполагается, что спиртовая ОН-группа не титруется щелочью. Замещение всех пяти водородов ОЭДФ в выделенной нами соли доказано элементным анализом и данными ИК-спектров [5].

В настоящей работе осуществлен термогравиметрический анализ $\text{K}_5\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для подтверждения гидратного состава, а также исследована система Nb (V) — ОЭДФ методом рН-потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии.

Дериватограмма оксиэтилидендифосфоната калия характеризуется небольшим эндозффектом при 240° с потерей в весе 3,78 % (рис. 1), что соответствует содержанию 1 моля воды и согласуется с данными элементного анализа.

pH измеряли на приборе pH-121, который настраивали по стандартным буферным растворам. Измерения проводили при температуре 25° в термостатируемой ячейке и перемешивании исследуемого раствора магнитной мешалкой. Исследовались растворы оксиэтилендифосфоната калия и метаниобата калия концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а также системы метаниобат калия — оксиэтилендифосфонат калия с соотношениями металл:лиганд, равными 1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3. В ячейку вносили 25 мл исследуемого раствора и титровали 0,4 М раствором соляной кислоты, которую добавляли по каплям из микробюретки. Равновесие в системе после добавления каждой очередной капли соляной кислоты достигалось через 3 мин и характеризовалось установлением постоянного значения pH.

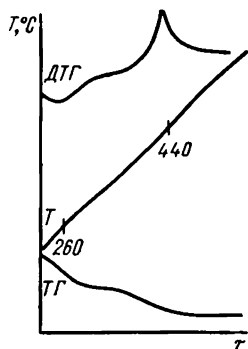


Рис. 1. Дериватограмма оксиэтилендифосфоната калия $K_5C_2P_2O_7H_3 \cdot nH_2O$.

Кривые pH-потенциометрического титрования растворов одинаковой концентрации ОЭДФ щелочью и ее калиевой соли кислотой представлены на рис. 2. На оси абсцисс откладывали значения a , равные отношению числа эквивалентов соляной кислоты (едкого кали), приходящихся на 1 моль $K_5C_2P_2O_7H_3$ ($H_5C_2P_2O_7H_3$). Из сопоставления кри-

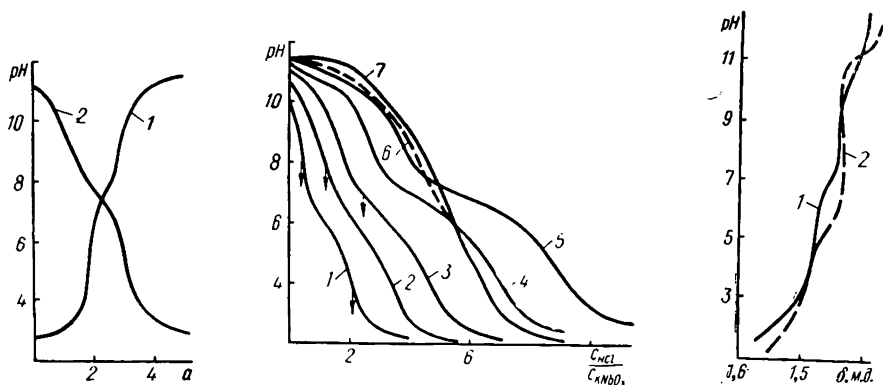


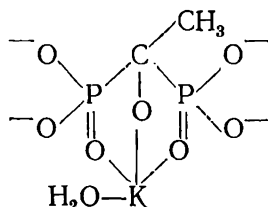
Рис. 2. Кривые pH-потенциометрического титрования растворов оксиэтилендифосфоната калия (2) ($C=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 — моль КОН/моль ОЭДФ; 2 — моль HCl/моль $K_5OЭДФ$.

Рис. 3. Кривые pH-потенциометрического титрования растворов метаниобата калия (1) и его смесей с оксиэтилендифосфонатом калия соляной кислотой при соотношениях $KNbO_3 : K_5C_2P_2O_7H_3$ 1:0,5 (2); 1:1 (3); 1:2 (4); 1:3 (5) ($C_{KNbO_3}=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и 1:2 ($C_{KNbO_3}=1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) до (6) и после установления равновесия (7).

Рис. 4. Зависимость положения ПМР-сигналов ОЭДФ (1) и системы $KNbO_3$ —ОЭДФ при соотношении 1:2 (2) от pH.

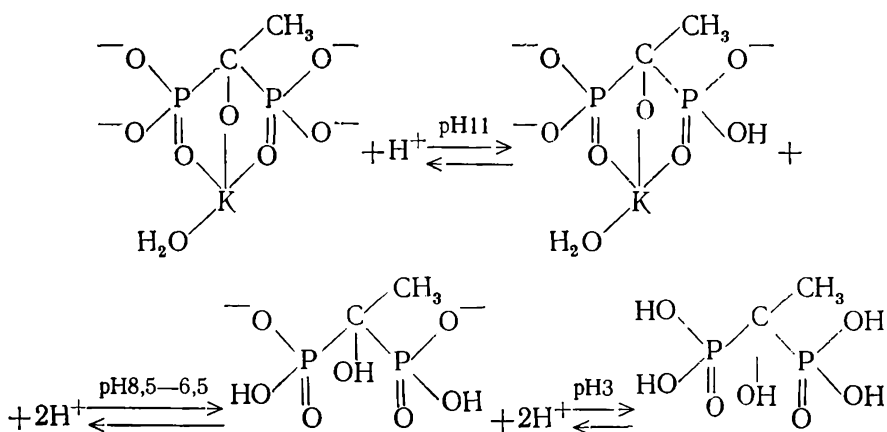
вых титрования ОЭДФ щелочью (1) и калиевой соли кислотой (2), следует, что в первом случае четко фиксируется отщепление трех протонов: двух — при pH 2,6—3,3 и одного — при pH 7—8. В области $pH > 10,5$ имеется буферная область, однако из-за отсутствия перегиба в сильнощелочной области нельзя установить количество отщепляющихся протонов (один или два). Кривая титрования раствора калиевой соли (2) существенно отличается от первой кривой тем, что при pH 10—11 наблюдается присоединение одного протона, а в области pH 6,5—8,5 — еще двух. Эти данные дают ответ на вопрос об основности ОЭДФ: она равна пяти. Понижение рK диссоциации одного протона при титровании калиевой соли можно объяснить образованием комплекса с

калием. Если предположить для этого комплекса структуру



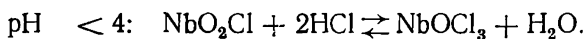
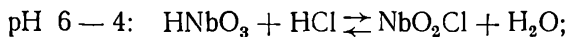
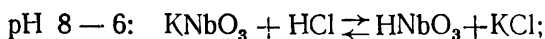
то совпадение первой буферной области (рН 11) объясняется присоединением протона к свободному фосфоновому кислороду (рН соответствует значению рК для фосфоновой группы в свободном лиганде). Поскольку присоединение последующих двух протонов сопровождается разрушением комплекса при разрыве связи К—О спиртовой группы, рК диссоциации этой группы понижается. Величина рК второй фосфоновой группы такая же, как в свободном лиганде (рис. 2). Образование комплекса с калием подтверждается литературными данными [4].

Учитывая изложенное выше, схему проходящих при титровании реакций можно представить следующим образом:



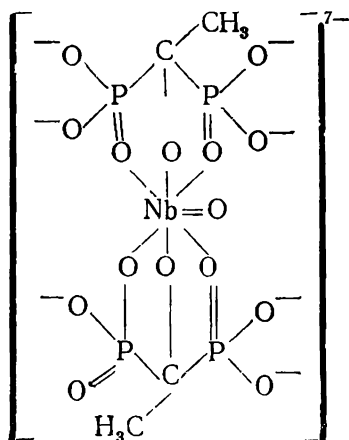
Кривая титрования раствора метаниобата калия для концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л приведена на рис. 3. При рН 8 наблюдается появление осадка, укрупнение (коагуляция) которого происходит с уменьшением рН до 4. Это отражено на кривой титрования стрелками, направленными вниз. Значения рН образования и коагуляции осадка ниобиевой кислоты совпадают с приведенными в литературе [6]. На титрование затрачивается около четырех эквивалентов кислоты.

На основании полученных данных можно предположить протекание следующих процессов:



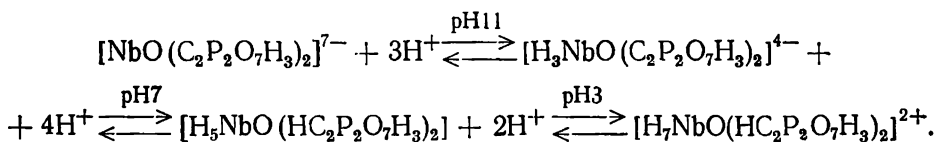
Соотношение исходных компонентов в смесях метаниобат калия—оксиэтилидендифосфонат калия, как видно из рис. 3, составляет 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 ($C_{\text{KNbO}_3} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и 1 : 2 ($C_{\text{KNbO}_3} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л). При соотношении исходных компонентов 1 : 0,5 и добавлении приблизительно одного эквивалента кислоты (рН < 8) наблюдается слабая опалесценция и выпадение осадка при рН ~ 4, при соотношении компонентов 1 : 1 и добавлении приблизительно 2,5 эквивалентов кислоты осадок выделяется при рН < 7. Отсутствие осадка при титровании смеси состава 1 : 2 свидетельствует об образовании растворимого оксиэтилидендифосфоната ниобия состава 1 : 2. Перегибы на кривой титрования наблюдаются при трех и семи эквивалентах кислоты, титрование завер-

шается при десяти эквивалентах. Кривая титрования комплекса состава 1 : 3 соответствует образованию в этих условиях комплекса состава 1 : 2. Перегибы наблюдаются при таком же числе эквивалентов кислоты плюс число эквивалентов, идущих на титрование 1 моля несвязанной ОЭДФ. Наличие перегибов при добавлении трех и семи эквивалентов можно объяснить, предположив следующее строение комплекса:



Три протона присоединяются к кислородам двух несвязанных фосфоновых групп одного лиганда и одной фосфоновой группы другого лиганда, там, где концентрируется максимальный отрицательный заряд. Еще четыре эквивалента соляной кислоты затрачиваются на присоединение четырех протонов к двум фосфоновым и к двум спиртовым группам разных лигандов. При этом pK диссоциации спиртовой группы понижается, благодаря наличию связи с ниобием. При $pH < 3$ имеется буферная область, которая может соответствовать присоединению водорода к фосфоновой группе с разрывом связи $Nb-O$. Вероятно, в таком комплексе имеются связи с $P=O$ -группами и недиссоциированными спиртовыми группами. Комплекс разрушается только при добавлении концентрированной азотной кислоты.

На основании полученных данных общую схему процессов, протекающих при титровании, можно представить так:



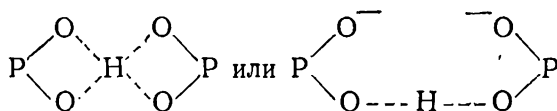
Кривые титрования системы метаниобат калия — оксиэтилидендифосфонат калия соляной кислотой для концентрации метаниобата калия 0,1 моль/л представлены на рис. 3. Равновесие в такой системе устанавливается через 14 ч и характеризуется постоянным значением pH в течение месяца. На равновесной кривой с соотношением металл : лиганд = 1 : 2 имеется буферная область при pH 10—11 и pH 6—4 (перегиб соответственно при четырех и шести эквивалентах кислоты) и $pH < 3$ (оставшиеся два эквивалента). Кривая отличается от кривой титрования для концентрации метаниобата калия $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что можно объяснить полимеризацией комплекса ниобия с ОЭДФ при увеличении концентрации.

Чтобы выяснить, с какими процессами связано изменение pH раствора, использовали метод протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения ($C_{OЭДФ} = 0,1$ моль/л). Спектры ПМР снимали на приборе РЯ-2301, рабочая частота которого 60 МГц; в качестве внутреннего стандарта применяли бензол. Исследования проводили по лиганду, в спектре водного раствора которого имеется один сигнал нелабильных протонов CH_3 -группы. Изучение спектров калиевой соли в зависимости от pH раствора показало (рис. 4), что положение сигнала

изменяется при диссоциации протонов фосфоновых групп: наблюдается смещение сигналов в области рН 2—3,66 (две фосфоновые группы, см. рис. 2), рН 6—7,5 (фосфоновая и спиртовая), рН 10—11 (фосфоновая).

Для системы метаниобат калия — оксиэтилидендифосфонат калия практически не наблюдается смещения сигналов ОЭДФ при рН < 4,5 по отношению к форме $K_2H_3C_2P_2O_7H_3$ и в области рН 6—10 по отношению к $K_4HC_2P_2O_7H_3$. По-видимому, связывание с ниобием (наличие комплексов в этих условиях доказано) не сдвигает сигнал CH_3 -группы ОЭДФ по сравнению с той формой, которая входит в комплекс. Смещение сигналов связано с присоединением протонов к несвязанным фосфоновым группам. Это согласуется со схемой, предложенной для моноядерного комплекса ($C_{OЭДФ} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Изменение положения перегибов при более высоких концентрациях (рН-потенциометрия) в сочетании с данными ПМР дает сведения о группах, которые участвуют в полимеризации. Присоединение четырех протонов в интервале рН 10—11 свидетельствует о том, что при более высоких концентрациях с ниобием связано четыре фосфорильных кислорода и имеются свободные

-группы, через которые может происходить образование полимерных цепочек с участием водородных связей:



Повышение рН во времени в растворах с концентрацией ОЭДФ 0,1 моль/л может быть связано с увеличением степени полимеризации: димер переходит в тример и т. д.

1. Голуб А. М., Нгуен Чонг Уен, Григоренко Ф. Ф. Ниобаты свинца.— Журн. неорганической химии, 1969, 14, № 5, с. 1160—1164.
2. Голуб А. М., Черниченко Т. Ф., Михайличенко Н. И. Образование комплексов ниобия с оксиэтилидендифосфоновой кислотой.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 4, с. 346—349.
3. О комплексообразующих свойствах оксиэтилидендифосфоновой кислоты / М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский, Т. Я. Медведь и др. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 3, с. 582—585.
4. Wada H., Fernando O. Interaction of Methanediolhydroxyphosphonic Acid and Ethanehydroxy 1,1 diphosphonic Acid with Alkaline Earth Metal Ions.— Anal. Chem., 1972, 44, N 9, p. 1640—1643.
5. Черниченко Т. Ф., Михайличенко Н. И. ИК-спектры поглощения оксиэтилидендифосфонатов ниобия и тантала.— Укр. хим. журн., 1979, 49, № 12, с. 1235—1237.
6. Лемпрей Х. Химические соединения тантала и ниобия.— В кн.: Ниобий, тантал и их сплавы. М.: Металлургия, 1966, с. 285—303.

Донецкий медицинский институт
Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 546.311'39'683.1'185.

СИНТЕЗ ТЕТРАФОСФАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

О. В. Емельянов, К. М. Бойко, В. В. Скопенко

Систематические данные о получении сравнительно чистых тетрафосфатов (4Р) одновалентных металлов [1, 2] в литературе отсутствуют. Получена в хроматографически чистом состоянии и изучена лишь кристаллическая соль аммония [3—5].