

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОКСИКОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$

М.Ф.Вигасина, А.Ю.Ермилов*, Р.Ю.Орлов, А.Н.Якушевич*

МГУ им.М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

*МГУ им.М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64132)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/hydroterm10

При изучении гидротермальных систем большую роль приобрели методы колебательной спектроскопии. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) для исследования водного раствора соли $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволило идентифицировать в нем ряд оксикомплексов вольфрама по известной колебательной частоте аквакомплекса WO_4^{2-} равной 931 см^{-1} [1] и рассчитанным нами колебательным частотам свободных частиц WO_4^{2-} , HWO_4^- и H_2WO_4 .

В эксперименте наблюдались линии КР на частотах 931, 960 и 980 см^{-1} , которые последовательно появлялись и исчезали при понижении pH раствора от 9 до 4. Линию 960 см^{-1} мы относим к комплексу HWO_4^- на основании эксперимента, в котором исследовался раствор с pH = 7.4 при исходных концентрациях соли 0.1, 0.05 и 0.025 моль/л . При этом отношение интенсивности (I) линии на частоте 960 см^{-1} к интенсивности линии 931 см^{-1} сохранялось, что возможно лишь в том случае, когда обе линии соответствуют мономерам вольфрама. Равновесие $\text{WO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HWO}_4^-$ (1) изучалось и при изменении pH раствора в интервале 7.95÷7.05. При этом наблюдалась линейная зависимость $\lg(I_{960}/I_{931}) = -\text{pH} + \text{Const}$ с углом наклона 45° , что подтверждает принадлежность колебательной частоты 960 см^{-1} комплексу HWO_4^- . Равенство концентраций ионов WO_4^{2-} и HWO_4^- достигается при $\text{pH}=7.3\pm 0.1$. Соответственно логарифм концентрационной константы равновесия (1) $\lg K_1^* = 7.3\pm 0.2$. Подобным же образом линия 980 см^{-1} , наблюдаемая при $\text{pH}=4\div 6$, отнесена нами к частице H_2WO_4 , и для равновесия $\text{HWO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{WO}_4$ (2) получено $\lg K_2^* = 6.3\pm 0.2$. С тем же результатом исследование разбавленных растворов было повторено через один месяц после их разведения.

Оценка коэффициентов активности по второму приближению теории Дебая-Хюккеля дает: $\lg \gamma(\text{WO}_4^{2-}) = -0.53$, $\lg \gamma(\text{HWO}_4^-) = -0.13$. Исходя из этого, константы равновесий (1) и (2): $\lg K_1 = 7.7\pm 0.2$ и $\lg K_2 = 4.7\pm 0.2$. Используя известное значение свободной энергии Гиббса образования иона WO_4^{2-} $\Delta_f G_{298.15}^\circ = -916\text{ кДж/моль}$ [2], получим значение этой константы для протонированных аквакомплексов:

$$\Delta_f G_{298.15}^\circ(\text{HWO}_4^-) = \Delta_f G_{298.15}^\circ(\text{WO}_4^{2-}) - R \cdot T \cdot \ln K_1 = -(916+44)\text{ кДж/моль} = -960\text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{298.15}^\circ(\text{H}_2\text{WO}_4) = \Delta_f G_{298.15}^\circ(\text{HWO}_4^-) - R \cdot T \cdot \ln K_2 = -(960+36)\text{ кДж/моль} = -996\text{ кДж/моль}.$$

Для интерпретации экспериментальных результатов рассчитывались строение, колебательные спектры и термодинамические параметры свободных комплексов: WO_4^{2-} , HWO_4^- и H_2WO_4 . Квантово-химический расчет проводился ограниченным методом Хартри-Фока с последующим учетом корректирующих поправок по теории возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка. Атомы вольфрама описывались эффективным остовным потенциалом SBK. Атомы кислорода, хлора и водорода описывались в трехэкспоненциальном валентном базисе с добавлением поляризационных d-орбиталей на кислороде и хлоре и p-орбитали на водороде. Значения масштабированных (0.89) частот колебаний фрагмента WO_4 , оцененные методом Хартри-Фока, приведены в таблице (* - эксперимент):

WO_4^{2-}	HWO_4^-	H_2WO_4
883 / 931*	958 / 960*	1026 / 980*
763(3)	869 866 573	962 695 690
301(3)	315 303 271	350 264 241
296(2)	235	231
	224	193

Отнесение экспериментально зарегистрированных линий 960 см^{-1} и 980 см^{-1} к колебаниям протонированных мономеров согласуется с результатами квантово-химического расчета, в соответствии с которым с увеличением числа протонов частоты полностью симметричного колебания W-O относятся как 1:1.07:1.16.

Геометрические параметры комплексов имеют следующие характеристики: ион WO_4^{2-} с симметрией T_d обладает связью длиной $r(\text{W-O}) = 1.77\text{ \AA}$. Структура комплекса $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ может быть с равной вероятностью описана точечной группой C_s или C_2 с двумя атомами водорода, связанными с разными атомами кислорода O_1 и O_2 . Оба изомера характеризуются межатомными расстояниями $r(\text{H}_1-\text{O}_1) = 0.94\text{ \AA}$, $r(\text{W}-\text{O}_1) = 1.86\text{ \AA}$, $r(\text{W}-\text{O}_3) = 1.68\text{ \AA}$ и углами $\angle \text{O}_1-\text{W}-\text{O}_2 \cong 110^\circ$, $\angle \text{O}_3-\text{W}-\text{O}_4 \cong 108^\circ$, $\angle \text{O}_1-\text{W}-\text{O}_3 \cong 110^\circ$, $\angle \text{O}_1-\text{W}-\text{O}_4 \cong 110^\circ$, $\angle \text{W}-\text{O}_1-\text{H}_1 \cong 137^\circ$. Структура ком-

плекса HWO_4^- с симметрией C_s представляет собой искаженный тетраэдр WO_4 с межатомными расстояниями $r(\text{W-O})=1.72\text{E}$, $r(\text{W-OH})=1.94\text{E}$ и $r(\text{H-O})=0.94\text{E}$. Атом водорода лежит в цисс-положении к одному из свободных атомов кислорода (O^1), при этом угол $\angle \text{W-O-H} \cong 122^\circ$, три угла $\angle \text{O-W-O} \cong 111^\circ$, $\angle \text{O}^1\text{-W-OH} \cong 107^\circ$, а два других угла $\angle \text{HO-W-O} \cong 109^\circ$.

Значение энтропии, рассчитанное для изолированного комплекса HWO_4^- , составило $S_{298.15}^\circ(\text{HWO}_4^-) = 355$ Дж/моль·град и позволило, используя известные табличные значения энтропии исходных реагентов [3], рассчитать энтропию образования этого комплекса по реакции $1/2 \cdot \text{H}_2 + 2\text{O}_2 + \text{W}_{\text{кр}} = \text{HWO}_4^-$: $\Delta S_{298.15}^\circ(\text{HWO}_4^-) = -156$ Дж/моль·град, и затем, используя значение энтальпии образования этого комплекса [4], найти значение свободной энергии образования $\Delta G_{298.15}^\circ(\text{HWO}_4^-) = -1093$ кДж/моль·град.

1. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М: Мир, 1991.536С.
2. Shock E., Helgeson H. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kbar and 1000°C // *Geochim. et Cosm. Acta.* 1988. V.52. N 8. P.2009.
3. Robie R.A., Hemingway B.S.(editors) *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and at Higher Temperatures.* Washington, 1995.461P.
4. Jensen D.E., Miller W.J. Electron Attachment and Compound Formation in Flames.III.Negative Ion and Compound Formation in Flames Containing Tungsten and Potassium // *J. Chem. Phys.* 1970. V.53. P.3287.