

Введение Последнее десятилетие характеризуется резким усилением интереса к изучению гомо- и гетероядерных комплексов титана(IV) с рядом оксисоединений, в частности с лимонной, d(dl)-винной, тригидроксиглутаровой, 1,2-дигидроксibenзол-3,5-дисульфоновой, аскорбиновой, молочной, салициловой кислотами, многоатомными спиртами и фенолами [1-16]. Изучение моно- и полиядерных оксикислотных комплексов титана интересно не только в теоретическом плане, но и представляет определенную ценность с биологической, медицинской, технологической точек зрения. Тартраты титана(IV) находят применение в производстве полимерных гелей и эпоксидных соединений в качестве высокоактивных катализаторов [17-20]. Оксикислоты и полифенолы - широко используемые в аналитике реагенты для маскирования и количественного осаждения ионов металлов IVB группы. Винную и лимонную кислоты часто используют для маскировки ионов титана и циркония в растворе [21-24]. Процесс изучения комплексообразования ионов титана(IV) с полифункциональными хелатирующими лигандами далек от завершения. Особенно скудной является информация по составу и устойчивости титан-тартратных комплексов. Для получения надежной информации по данной проблеме необходимо детальное изучение равновесий в системе титанилсульфат - dl -винная кислота в широкой области значений pH. Полученные количественные и качественные данные о составе, устойчивости, концентрационных областях существования и структуре тартратов титана(IV) могут служить основой для оптимизации процессов разработки новых лекарственных веществ, высокоактивных катализаторов, кормовых добавок и удобрений, совершенствования методик аналитических определений этого элемента в различных объектах окружающей среды [25, 26]. Экспериментальная часть Процессы комплексообразования в системе титанилсульфат - dl-винная кислота изучались методами pH-метрического титрования и математического моделирования. Соотношение металл:лиганд составляло 1:1, 1:2, 1:3, 2:3. Концентрация ионов титана(IV) составляла 0.0013-0.0200 моль/л, концентрация dl-винной кислоты - 0.0014-0.0630 моль/л, рабочий диапазон значений pH - 1.1-10.5. Все рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды, не содержащей карбонат-ионов. В работе использовались титанил-сульфат, синтезированный по описанной в пособии под редакцией Г. Брауэра методике [27] из $TiCl_4$ «ч.д.а.». Чтобы предотвратить гидролиз ионов титана(IV), раствор титанилсульфата готовили в 1н. серной кислоте [28]. Dl-винную кислоту моногидрат (H_4Tart) марки «ч» промывали ацетоном «х.ч.» и перекристаллизовывали из водного раствора. Концентрацию $Ti(IV)$ определяли комплексометрически по стандартному раствору трилона Б 0.05 М в присутствии пероксида водорода с ксиленоловым оранжевым [29]. Концентрацию dl-винной кислоты определяли стандартным раствором NaOH в присутствии тимолового синего [30]. Потенциометрическое титрование

проводили, используя раствор 0.1-0.5M NaOH в качестве титранта. Рабочие растворы гидроксида натрия готовили разбавлением насыщенного раствора NaOH и стандартизировали по H₂SO₄ 0.1н. титрованием с метиловым красным [30]. Активность ионов водорода измеряли на pH-метре pH-213 (Hanna Instruments, США) с точностью 0.005 единиц pH. Титрование проводили в термостатируемой ячейке при температуре 25±0.1°C. Чтобы исключить влияние посторонних ионов на процесс образования комплексных частиц в изучаемой системе, комплексообразование титана(IV) с dl-винной кислотой изучалось в отсутствие фонового электролита. Функцией образования в методе pH-метрии является средняя степень оттитрованности лиганда $\bar{n}$ (функция Бьеррума), равная количеству молей протонов, оттитрованных на 1 моль лиганда (dl-винной кислоты, -H₄Tart). Расчет средней степени оттитрованности лиганда проводили с использованием уравнения: (1) где V_{aliq} - объем аликвоты в мл; V_{NaOH} - объем добавленного раствора щелочи, мл; C_{NaOH} - концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; C_L - концентрация раствора dl-винной кислоты, моль/л; B_{Ti} - концентрация ионов титана(IV), моль/л. Для установления стехиометрии комплексов, существующих в системе титанилсульфат - dl-винная кислота и расчета констант равновесий образующихся частиц нами использовалась программа CPESSP [31]. В программе CPESSP реакции комплексообразования в растворе представляются в виде формализованных уравнений. Для данной системы, содержащей частицы H⁺, Ti(IV), H₄Tart, реакции комплексообразования в водном растворе могут быть записаны в виде формализованных уравнений: (2) В этом случае константы равновесий образования комплексов можно рассчитать по формуле (3) где K_{pqr} - константа формализованного равновесия образования комплексного иона; $[Ti_{\text{p}}H_{4\text{q}}-rTart_{\text{q}}4p-r]$ - равновесная концентрация комплексного иона, моль/л; $[Ti_{4+}]$ - равновесная концентрация ионов титана(IV), моль/л; $[H_4Tart]$ - равновесная концентрация dl-винной кислоты, моль/л; $[H^+]$ - равновесная концентрация ионов водорода, моль/л. Математическое моделирование равновесных реакций в системе титанилсульфат - dl-винная кислота проводили на основе результатов pH-метрического титрования. Достоверность полученных результатов оценивали по критерию Фишера [31]. При математической обработке экспериментальных данных использовались следующие значения констант диссоциации винной кислоты: $pK_1=3.04$, $pK_2=4.37$ [32]. Нами также учитывалась также возможность гидролиза ионов металла и влияние образующихся гидроксоформ на схему комплексообразования. При моделировании равновесий в матрицы стехиометрии включались значения констант гидролиза ионов титана(IV) по данным авторов [28, 33-35]. Результаты и их обсуждение Экспериментально полученные зависимости функции образования $\bar{n}$ от pH для системы титан(IV) - dl-винная кислота при различных мольных отношениях и концентрациях металла и лиганда приведены на рис. 1-3 ($B_{\text{Ti}}(IV)$: $C_{\text{dl-H}_4\text{Tart}} = 1:1, 1:2, 1:3$). Ионы Ti(IV) в

водных растворах при pH 1.5 [28] сильно подвержены гидролизу, при этом предположительно образуются формы $\text{TiO}(\text{OH})_2$ [36] или $\text{Ti}(\text{OH})_4$ [37], но однако, при проведении pH-метрического титрования в области значений pH 1.1-10.5 даже при соотношении металл:лиганд 1:1 не происходит образования осадка, что может быть связано со стабилизирующим действием тартрат-иона на ионы $\text{Ti}(\text{IV})$ [23]. Представленные зависимости функции Бьеррума от pH имеют несколько точек перегиба, что можно связать с образованием определенных комплексных форм ($\bar{n} = 4.5; 5.3$ для соотношения 1:1, $\bar{n} = 3.4; 3.7$ для соотношения 1:2, $\bar{n} = 2.8; 3.2$ для соотношения 1:3). Как видно из рисунка 1, при эквимолярном соотношении металл:лиганд, в области значений pH= 4.0-10.0 могут образовываться гидроксотартратные комплексы титана(IV) и гидроксоформы. Из приведенных на рисунках 2-3 данных следует, что при соотношении металл:лиганд, равном 1:2-1:3, на pH-метрическое титрование уходит до четырех эквивалентов основания на 1 моль лиганда. Этот факт доказывает, что в присутствии $\text{Ti}(\text{IV})$ депротонируются не только карбоксигруппы винной кислоты, но также подвергаются ионизации и α -гидроксогруппы. Полученные нами экспериментальные зависимости функции Бьеррума от pH обработаны с помощью программы CPESSP [31]. Предварительно, нами были рассмотрены различные модели для соотношения $\text{Ti}(\text{IV})$ - $\text{dl-H}_4\text{Tart}$ 1:1, включающие тартратные комплексы титана(IV) различной ядерности и протонизации. В рассмотренных моделях учитывались также различные гидроксоформы - продукты гидролиза титана(IV) [28, 33-35]. Формы состава 2:2 существенно улучшили сходимость экспериментальных кривых с теоретически рассчитанными, что подтверждается рядом работ [17, 18], о преимущественном существовании титановых комплексов в виннокислых растворах в виде димеров в широком интервале значений pH. В избытке тартрато-лиганда дополнительно рассмотрены формы состава 1:2, 1:3. Наилучшая модель описывающая все изученные соотношения представлена в таблице 1. Комплексообразование начинается в кислой области при достижении величины pH= 2: (4) С ростом концентрации титана(IV) ($\text{BTi}(\text{IV}) = 0.0100\text{-}0.0200$ моль/л) при pH=2 наряду с димером $[\text{Ti}_2\text{Tart}_2]_0$ образуется тетрамер $[\text{Ti}_4(\text{HTart})_4]_{4+}$, доля накопления которого не превышает 15%. Рис. 1 - Зависимость функции образования от pH в системе TiOSO_4 - H_4Tart при мольном отношении реагентов 1:1: 1 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0200$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0209$ моль/л; 2 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0100$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0104$ моль/л; 3 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0050$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0052$ моль/л; 4 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0026$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0027$ моль/л; 5 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0013$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0014$ моль/л Рис. 2 - Зависимость функции образования от pH в системе TiOSO_4 - H_4Tart при мольном отношении реагентов 1:2: 1 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0200$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0421$ моль/л; 2 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0100$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0210$ моль/л; 3 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0050$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0105$ моль/л; 4 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0026$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0055$ моль/л; 5 - $\text{BTi}(\text{IV})=0.0013$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0027$ моль/л Рис. 3 - Зависимость функции

образования от pH в системе TiOSO_4 - H_4Tart при мольном отношении реагентов 1:3: 1 - $\text{BTi(IV)}=0.0200$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0630$ моль/л; 2 - $\text{BTi(IV)}=0.0100$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0315$ моль/л; 3 - $\text{BTi(IV)}=0.0050$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0155$ моль/л; 4 - $\text{BTi(IV)}=0.0026$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0082$ моль/л; 5 - $\text{BTi(IV)}=0.0013$ моль/л, $\text{CH}_4\text{Tart}=0.0041$ моль/л. Полностью депротонированный биядерный бис-тарtratный комплекс $[\text{Ti}_2\text{Tart}_2]_0$ с ростом pH переходит в гидроксокомплекс состава $[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{Tart}_2]^{2-}$. Далее в области значений pH = 3-5 процесс комплексообразования сопровождается олигомеризацией и в равновесии существует формы состава 2:2:10 ($\bar{n}=5$) и 4:4:19 ($\bar{n}=4.75$): С ростом pH гидролитические процессы усиливаются с образованием биядерных бис-тарtratных гидроксокомплексов различной степени протонизации $[\text{Ti}_2(\text{OH})_3\text{Tart}_2]^{3-}$, $[\text{Ti}_2(\text{OH})_4\text{Tart}_2]^{4-}$, которые доминируют в слабокислой, нейтральной и щелочной среде (pH = 4,5-6.5 и 6.5-10 соответственно). При pH > 10 происходит гидролитическое разрушение формы $[\text{Ti}_2(\text{OH})_4\text{Tart}_2]^{4-}$ с образованием гидроксокомплекса $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ и высвобождением тарtrat-лиганда: Доля накопления пентагидроксотитанат(IV)-иона $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ становится существенной для малых концентраций титана(IV) и достигает 20%. На рис 4 приведены доли накопления цитратов титана(IV) в водных растворах для эквимольного соотношения реагентов. Таблица 1 - Состав и константы равновесия образования dl-тарtratов титана(IV)* № Комплекс

Стехиометрическая матрица	lgKpqr**	Ti4+ (p)	H4Tart (q)	H+ (r)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22																																																																																																		
$[\text{Ti}_2\text{Tart}_2]_0$	2	2	8	-4.25	2	$[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{Tart}_2]^{2-}$	2	2	10	-11.07	3	$[\text{Ti}_2(\text{OH})_3\text{Tart}_2]^{3-}$	2	2	11	-15.44	5	$[\text{Ti}_2(\text{OH})_4\text{Tart}_2]^{4-}$	2	2	12	-22.55	6	$[\text{Ti}_2(\text{OH})_5\text{Tart}_2]^{5-}$	2	2	13	-33.23	7	$[\text{Ti}_4(\text{HTart})_4]^{4+}$	4	4	12	0.99	8	$[\text{Ti}_4(\text{OH})_3\text{Tart}_4]^{3-}$	4	4	19	-15.15	9	$[\text{Ti}(\text{H}_3\text{Tart})_2]^{2+}$	1	2	2	2.30	10	$[\text{Ti}_4(\text{H}_3\text{Tart})(\text{H}_2\text{Tart})_7]^{+}$	4	8	15	3.67	11	$[\text{Ti}_4(\text{H}_2\text{Tart})_8]_0$	4	8	16	1.76	12	$[\text{Ti}_4(\text{H}_2\text{Tart})_5(\text{HCit})_3]^{3-}$	4	8	19	-4.66	13	$[\text{Ti}_4(\text{H}_2\text{Tart})_2(\text{HCit})_6]^{6-}$	4	8	22	-12.48	14	$[\text{Ti}_4(\text{HTart})_7(\text{Tart})]^{9-}$	4	8	25	-22.52	15	$[\text{Ti}_4(\text{HTart})_4(\text{Tart})_4]^{12-}$	4	8	28	-35.65	16	$[\text{Ti}_4(\text{HTart})(\text{Tart})_7]^{15-}$	4	8	31	-54.70	17	$[\text{Ti}_4(\text{Tart})_8]^{16-}$	4	8	32	-63.62	18	$[\text{Ti}_2(\text{H}_2\text{Tart})_5(\text{HTart})]^{5-}$	2	6	13	-9.09	19	$[\text{Ti}_2(\text{H}_2\text{Tart})(\text{HTart})_5]^{9-}$	2	6	17	-23.87	20	$[\text{Ti}_2(\text{HTart})_6]^{10-}$	2	6	18	-29.05	21	$[\text{Ti}_2(\text{HTart})_5\text{Tart}]^{11-}$	2	6	19	-38.31	22	$[\text{Ti}_2(\text{HTart})_4\text{Tart}_2]^{12-}$	2	6	20	-44.58

* Стехиометрическим коэффициентам

* Стехиометрическим коэффициентам соответствует константа формализованного равновесия $K_{pqr} = ([\text{Ti}^p\text{H}_4^q\text{-rTart}^q\text{4p-r}][\text{H}^+]^r)/([\text{Ti}^{4+}]^p[\text{H}_4\text{Tart}]^q)$, **Ошибка в определении констант не превышает 0.3 логарифмические единицы, R-фактор [31] - не более 3,47% Рис. 4 -

Распределение комплексных форм в системе Ti(IV)- dl-винная кислота в зависимости от pH: $\text{BTi} = 0.02$ моль/л : $\text{CH}_4\text{Tart} = 0.021$ моль/л Схема равновесий в тарtratных растворах при соотношениях реагентов 1:2 и 1:3 включает как формы состава 2:2, так и комплексы 1:2, 4:8, 2:6. В случае низких концентраций металла и лиганда ($\text{BTi}=0.0013$ - 0.0026 моль/л, $\text{CH}_4\text{T}=0.0027$ - 0.0082 моль/л) также как и для соотношения реагентов 1:1 первой образующейся формой является димер $[\text{Ti}_2\text{Tart}_2]_0$. В кислой области в диапазоне pH = 3-6 равновесие

описывается формами 4:8 и 2:6 различной степени депротонизации: Для высоких концентраций титана ($B_{Ti}=0.0050-0.0200$ моль/л, $C_{H_4T}=0.0105-0.0630$ моль/л) дополнительно обнаружена катионная форма $[Ti(H_3Tart)_2]^{2+}$ (доля накопления которой не превышает 35%). Однако уже при $pH=2-7$ в исследуемой системе доминируют тетрамеры различной степени протонизации: Как для больших, так и для малых концентраций металла и лиганда тетрамеры состава 4:8 существуют в равновесии с комплексами 2:6: Гидролитические процессы в условиях избытка лиганда начинаются в нейтральной области pH ($pH>6$). Формы состава 4:8 ($[Ti_4(Tart)_8]^{16-}$) и 2:6 ($[Ti_2(HTart)_4Tart_2]^{12-}$) гидролизуются с образованием димеров состава 2:2:11 ($[Ti_2(OH)_3Tart_2]^{3-}$) и 2:2:12 ($[Ti_2(OH)_4Tart_2]^{4-}$), доминирующие в нейтральной и щелочной области при pH 7-10. Доли накопления комплексных форм 1:2:3, 1:3:11, 2:4:15, 2:6:19 не превышают 10%, поэтому эти комплексы не включены нами в окончательную модель.