

# Oscilatorna reakcija kao sistem detektor za dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronz

Tijana V. Maksimović<sup>1</sup>, Jelena P. Maksimović<sup>2</sup>, Ljubinka G. Joksović<sup>1</sup>, Zoran P. Nedić<sup>2</sup>, Maja C. Pagnacco<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija

<sup>2</sup>Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11001 Beograd, Srbija

## Izvod

Fosfat-volframove bronz, dobijene termičkim tretmanom, su nedovoljno ispitane bronz i o njihovom ponašanju i strukturi malo se zna. Brigs-Raušer (Briggs-Rauscher, BR) oscilatorna reakcija se zbog svoje izrazite osetljivosti na prisustvo aditiva nameće kao jedna od mogućih metoda za dobijanje neophodnih informacija o osobinama ovih bronzi. U ovom radu, ispitan je uticaj fosfat-volframove (PWB) i fosfat-volframove bronz dopirane litijumom (LiPWB) na dinamiku oscilatorne BR reakcije. Prisustvo volframovih bronzi značajno smanjuje dužinu oscilatornog perioda BR reakcije. Dobijeni rezultati pokazuju da PWB ima jači uticaj na dužinu oscilatornog perioda u odnosu na LiPWB. U oba slučaja, oscilatorni period je linearna funkcija mase dodate bronz. Dobijena linearna zavisnost se može uspešno koristiti kao kalibraciona kriva za određivanje kako nepoznate mase bronz, ali i kao potencijalni sistem-detektor za dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronz, s obzirom na različiti nagib koje ove dve kalibracione krive poseduju. Rezultati optičke emisije spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES) pokazuju da je jaka oksidaciona sredina narušila strukturu fosfat-volframovih bronzi, s obzirom na prisustvo litijuma i volframa u rastvoru. U skladu sa tim, predloženi mehanizam dejstva bronzi najverovatnije je građenje volfram-perokso kompleksa pri čemu dolazi do menjanja ukupne kinetike BR reakcije.

*Ključne reči: bronz; fosfat-volframove bronz; oscilatorne reakcije; Brigs-Raušer reakcija; nelinearni fenomeni.*

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDC 544.431.8

Hem. Ind. 72 (5) 275–283 (2018)

## 1. UVOD

Termičkim tretmanom 12-volframfosforne heteropoli kiseline i njihovih soli dobijaju se fosfat-volframove bronz [1-3]. Volframove bronz koje sadrže metale I, II i III grupe, poseduju električna svojstva u rasponu od poluprovodnika do provodnika, u zavisnosti od koncentracije atoma metala u datoj bronzi, dok u nekim slučajevima bronz prelaze i u superprovodno stanje [4]. Volframove bronz se koriste u baterijama i gorivnim ćelijama, a takođe su i dobri katalizatori za elektro-redukciju kiseonika u kiselim elektrolitima [5].

Heteropoli kiseline i njihove soli su prekursori za dobijanje bronzi [1-3]. Heteropoli kiseline pripadaju velikoj klasi jedinjenja, koja su poznata kao polioksometalati u čijoj strukturi učestvuju dve ili više vrsta visoko oksidovanih ostataka neorganskih kiselina [6-9]. Teorijsko objašnjenje osobina i prvu trodimenzionalnu strukturnu formulu heteropoli kiseline sa dobro definisanim položajima atoma i njihovom koordinacijom dao je Poling (Pauling) [10]. Koristeći difrakciju X-zraka Kegin (Keggin) je prvi odredio kristalografsku strukturu 12-volframfosforne kiseline [11], pa se uzima da njenu osnovnu strukturnu jedinicu čini Keginov anjon [12-15]. Keginov anjon je koordinirane strukture i sastoji se od centralnog tetraedra  $XO_4$  ( $X = P, Si, As, B, Al, \dots$ ), okruženog sa 12 neznatno deformisanih oktaedara  $MO_6$  ( $M = W, Mo, V, Ta$  ili  $Nb$ ) povezanih zajedničkim atomima kiseonika. Dvanaest atoma  $M$  nalaze se na dvanaest ivica kocke u čijem se centru nalazi atom  $X$  [11].

Posle „rušenja” Keginovog anjona termičkim tretmanom, nastaju bronz kod kojih je raspored tetraedara  $PO_4$  i oktaedara  $WO_6$  takav da obrazuju pentagonalne ili heksagonalne kanale [16]. Keginov anjon iz 12-volframfosforne heteropoli kiseline, posle fazne transformacije na temperaturi od 602 °C, prelazi u fosfatnu-volframovu bronzu sastava  $PW_8O_{26}$ , dok se fazna transformacija litijumom dopirane fosfat-volframove bronz odigrava na temperature od 596 °C,

Korespondencija: Dr Jelena P. Maksimović, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski Trg 12-16, 11001 Beograd

E-mail: [jelena.maksimovic@ffh.bg.ac.rs](mailto:jelena.maksimovic@ffh.bg.ac.rs), [cvijovicjelena81@yahoo.com](mailto:cvijovicjelena81@yahoo.com)

Rad primljen: 02. aprila 2018.

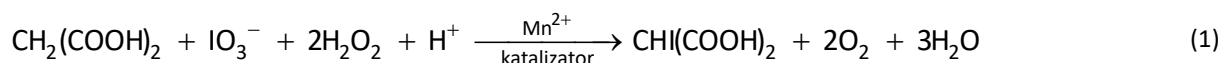
Rad prihvaćen: 20. avgusta 2018.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND180402018M>



čiji je sastav  $\text{Li}_{0,1}\text{P}_{0,01}\text{W}_{8,4}\text{O}_{11,6}$  [1]. O detaljnoj strukturi bronzi dobijenih termičkim tretmanom jako malo se zna i praktično nema literaturnih podataka. Jasno je, da svako dodatno ispitivanje, uključujući i primenu potencijalno novih metoda, doprinosi boljem razumevanju ponašanja ovih bronzi. Oscilatorne reakcije, zbog svoje izrazite osetljivosti na prisustvo aditiva, nameću se kao jedna od mogućih metoda za dobijanje dodatnih informacija o osobinama bronzi.

Naime, oscilatorne reakcije su reakcije u kojima koncentracije reaktanata kaskadno opadaju, produkata kaskadno rastu, dok koncentracije intermedijera naizmenično rastu i opadaju, odnosno osciluju u vremenu [17-19]. Oscilatorne reakcije su veoma složeni reakcioni sistemi, koji se ostvaruju u uslovima daleko od termodinamičke ravnoteže. U stanje udaljeno od termodinamičke ravnoteže sistem se dovodi izborom početnih koncentracija i preko uticaja nekog spoljnog parametra (temperature, protoka komponenti kroz sistem, mešanja reakcione smeše, upadne svetlosti, itd..) [18,20]. Brigs-Raušer (Briggs-Rauscher, BR) reakcija je verovatno vizuelno najinteresantnija oscilatorna reakcija (pogotovo ako je prisutan skrob kao indikator), u kojoj je oksidacija malonske kiseline ( $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ) u prisustvu vodonik-peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) i kalijum jodata ( $\text{KIO}_3$ ) katalizovana jonom mangana ( $\text{Mn}^{2+}$ ) u kiseloj sredini [21-23]:



Otkad je otkrivena 1972. god. [24], Brigs-Raušer reakcija privlači veliku pažnju kako zbog ispitivanja samog mehanizma reakcije [25-27], tako i zbog egzotične dinamike koju ispoljava [28, 29].

Brigs-Raušer reakcija u oscilatornom režimu može biti "ugušena" (inhibirana) dodatkom različitih aktivnih analita - perturbujućih agenasa [30-32]. Smatra se da se reakcije koje inhibitorno utiču na oscilatornu dinamiku, uglavnom odigravaju sa prisutnim  $\text{HOO}\bullet$  radikalima generisanim u BR reakciji. Ovo, naravno, treba uzeti sa rezervom jer je BR reakcija potencijalni generator i drugih radikalskih vrsta ( $\text{IO}_2\bullet$ ,  $\text{I}\bullet$ ,  $\text{HO}\bullet$ ,  $\text{MAH}\bullet$ ,  $\text{IMA}\bullet$ , poslednja dva su radikali nastali iz malonske kiseline (MA) i jodomalonske kiseline (IMA)), ali i neradikalskih vrsta kao što su  $\text{HIO}_2$ ,  $\text{HIO}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$  [33-38]. Izazvane promene u oscilatornoj dinamici dodatkom aktivnog analita/aditiva, se uspešno koriste za određivanje koncentracije aktivnog analita, ali i njegove potencijalne antioksidativne/antiradikalne aktivnosti [30]. S obzirom na veliku osetljivost ove reakcije na spoljne uticaje (perturbacije), ovo je jako važan praktičan aspekt BR reakcije, gde se promene u oscilatornoj dinamici koriste za ispitivanje analita.

Mogućnost potencijalne primene Brigs-Raušer reakcije za ispitivanje litijumom dopiranih i nedopiranih fosfat-volframovih bronzi osnovna je ideja ovog rada. Bronze svojim katalitičkim delovanjem [5] mogu menjati energiju aktivacije pojedinih reakcija i time uticati na celokupan oscilatorni proces. S druge strane, fosfat-volframove bronze su poznati adsorberi vodonik-peroksida [39] i kroz potencijalno prisutne adsorpcione procese mogu da utiču na dinamiku BR reakcije. Ovo je prvi put da se oscilatorna reakcija koristi kao oruđe za ispitivanje fosfat-volframovih i litijumom dopiranih fosfat-volframovih bronzi.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2. 1. Bronze - način sinteze i priprema

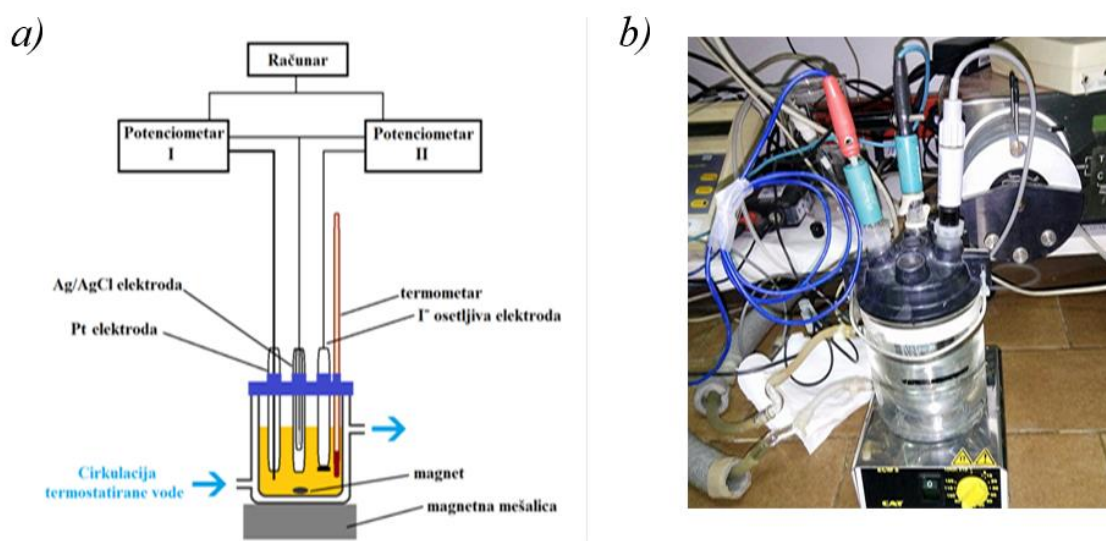
Za sintezu 12-volframfosforne heteropoli kiseline korišćene su supstance p.a. čistoće:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  i etar (Merck, Germany) i Drekselova (Drechsel) metoda, postupak za dobijanje 12-volframfosforne heteropoli kiseline detaljno opisan je u referenci [40]. Sinteza litijumove soli 12-volframfosforne heteropoli kiseline, izvedena je jonskom izmenom, dodavanjem ekvimolarne količine litijum-hlorida rastvoru 12-volframfosforne heteropoli kiseline. U procesu hlađenja ili uparavanja rastvora nastaje so heteropoli kiseline [1-3]. Fosfat-volframove bronze dobijene su termičkim tretmanom 12-volframfosforne heteropoli kiseline i litijumove soli 12-volframfosforne heteropoli kiseline, pri brzini odgrevanja od  $10^\circ\text{C}$  u minuti, do temperature na kojoj dolazi do transformisanja (rušenja) Keginovog anjona. Iznad temperature rušenja Keginovog anjona ( $650^\circ\text{C}$ ) uzorci su držani u peći 10 minuta.

### 2. 2. Brigs-Raušer reakcija - eksperimentalna postavka i uslovi

Brigs-Raušer oscilatorna reakcija izvođena je u stacionarnom i izotermnom reaktoru uz konstantno mešanje (Slika 1), reakcione zapremine od 25 ml [41].

Kao reakciona posuda korišćena je staklena ćelija (METHROM EA 876-20, Switzerland), sa dvostrukim zidovima za termostatiranje. Tokom izvođenja eksperimenta, temperatura reakcione posude je regulisana i održavana ( $37,0^\circ\text{C}$ ) pomoću protočnog termostata (Julabo ED, Germany), sa tačnošću  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Za podešavanje i održavanje konstantne brzine mešanja rastvora (900 rpm) korišćena je magnetna mešalica (Ingenieurbüro, M. Zipperrer GmbH, Cat-ECM5, Staufen, Denmark). Vremenska evolucija Brigs-Raušer sistema praćena je potenciometrijski pomoću akvizitera pH EH4 (proizvođač – Merni instrumenti Miljković Budimir i drugi, Srbija), koji je direktno povezan sa računarnom, i registruje se razlika potencijala merne elektrode i potencijala referentne elektrode. Kao radne elektrode korišćene su  $\text{I}^-$  JSE (METHROM AG. Serial No. 6.0502.160, Switzerland) i Pt (METHROM AG. Serial No. 6.0301.100, Switzerland), a kao

referentna  $A_g/A_gCl$  elektroda (METHROM AG. Serial No. 6.0726.100, Switzerland) sa elektrolitičkim mostom sa rastvorom  $KCl/K_2SO_4$ . Sve korišćene hemikalije ( $CH_2(COOH)_2$  je Acrōs Organics (Belgium),  $MnSO_4$  Fluka (Switzerland), dok su  $HClO_4$ ,  $KIO_3$  i  $H_2O_2$  Merck (Germany) proizvodnje) su p.a. čistoće i korišćene su za pravljenje rastvora bez dodatnog prečišćavanja. Za pravljenje rastvora korišćena je dejonizovana voda, specifične otpornosti  $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , koja je dobijena pomoću MILLIPORE sistema (Mili-Q, Bedford, MA, USA). U svim eksperimentima reaktanti su u reakcionu ćeliju dodavani sledećim redosledom: 7 ml  $CH_2(COOH)_2$ , 5 ml  $MnSO_4$ , 5 ml  $HClO_4$ , 5 ml  $KIO_3$ . Nakon dostizanja željene temperature ( $37,0\text{ }^\circ\text{C}$ ) i ustaljivanja potencijala radne elektrode dodavana je određena masa fosfat-volframove ( $0,0109 \pm 0,0001$ ;  $0,0202 \pm 0,0001$ ;  $0,0212 \pm 0,0001$ ;  $0,0308 \pm 0,0001$ ;  $0,0504 \pm 0,0001$ ;  $0,0722 \pm 0,0001$  g) i dopirane litijumom fosfat-volframove ( $0,0122 \pm 0,0001$ ;  $0,0208 \pm 0,0001$ ;  $0,0325 \pm 0,0001$ ;  $0,0528 \pm 0,0001$ ;  $0,0725 \pm 0,0001$  g) bronz. Posle dodatka u reakcioni sistem, bronza je 3 min dobro mešana (900 rpm) radi uspostavljanja što bolje „homogenizacije“ sistema. Nakon 3 min, dodavano je 3 ml  $H_2O_2$ , pri čemu se dodatak vodonik-peroksida uzima za momenat započinjanja BR reakcije. Početne koncentracije reaktanata u sistemu bile su:  $[CH_2(COOH)_2]_0 = 0,0789$ ,  $[MnSO_4]_0 = 0,00752\text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[HClO_4]_0 = 0,03$ ,  $[KIO_3]_0 = 0,0752$  i  $[H_2O_2]_0 = 1,269\text{ mol dm}^{-3}$ . Eksperimenti bez dodatka bronz u BR sistem su ponovljeni pet puta, dok eksperimenti sa dodatkom bronz u BR sistem nisu ponavljani zbog nedostatka bronz.



Slika 1. Eksperimentalna postavka: a) šematski prikaz sistema, b) fotografija sistema  
Figure 1. Experimental setup: a) schematic representation of the system, b) photo of the system

### 2. 3. Optička emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES)

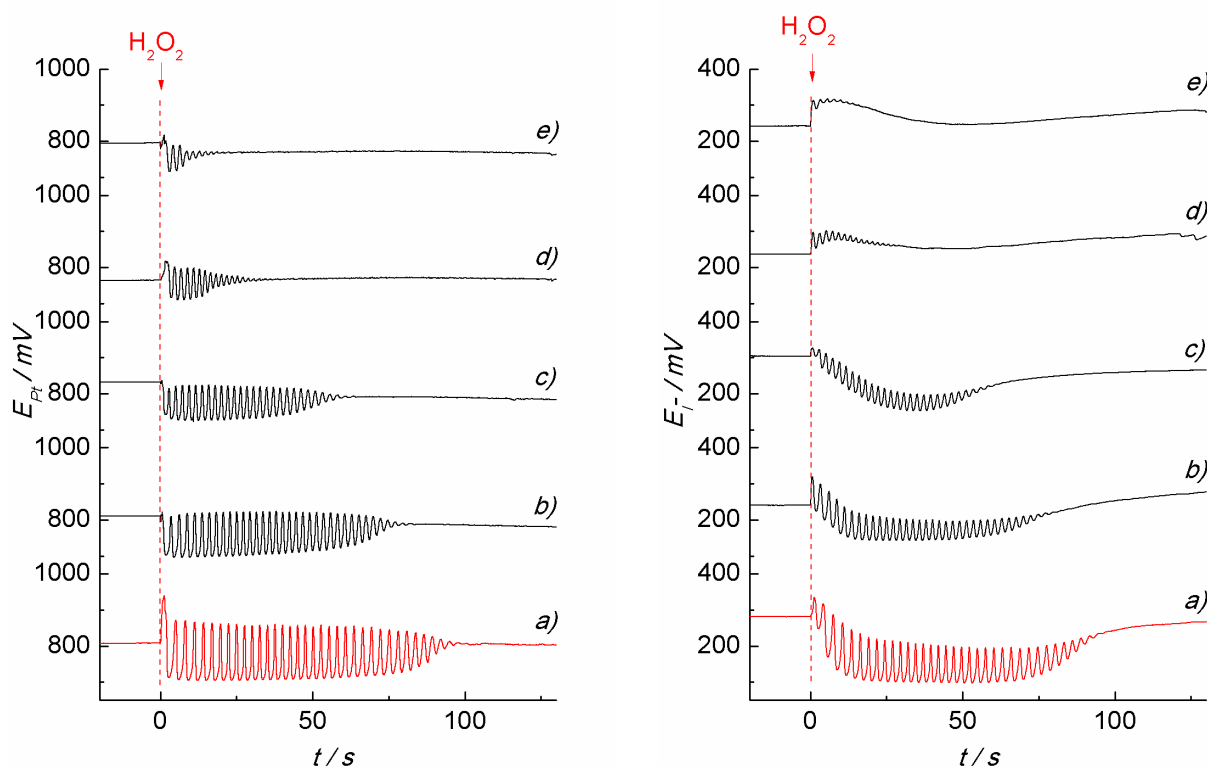
Za određivanje sadržaja metala u uzorku korišćen je Indukovano-Kuplovani Plazma Atomski Emisioni Spektrometar, ICP-OES (Thermo Scientific, United Kingdom), model 6500 Duo, opremljen sa CID86 chip detektorom. Ovaj instrument simultano koristi i radijalni i aksijalni pogled na plazmenik. Ceo sistem kontroliše programski paket Iteva.

Uzorki su pripremljeni na isti način kao i za analizu bronz u Brigs-Raušer reakciji, sa bitnom razlikom da reakcija nije inicirana dodatkom vodonik-peroksida. Odnosno, sniman je sadržaj metala: kalijuma (K), mangana (Mn), litijuma (Li) i volframa (W) u rastvoru ( $CH_2(COOH)_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $KIO_3$  bez dodatka  $H_2O_2$ ) iznad fosfat-volframove (PWB) i litijumom dopirane fosfat-volframove bronz (LiPWB), pojedinačno. U reakcionu ćeliju je dodato: 7 ml  $CH_2(COOH)_2$  koncentracije 0,2819 M, 5 ml  $MnSO_4$  koncentracije 0,0376 M, 5 ml  $HClO_4$  koncentracije 0,15 M, 5 ml  $KIO_3$  koncentracije 0,376 M. Nakon dostizanja temperature  $37,0\text{ }^\circ\text{C}$ , uz stalno mešanje 900 rpm, dodata je ista masa PWB i LiPWB (0,03 g). Nakon 3 minuta, rastvor je profiltriran i svež ispitivan na sadržaj metala. Radi poređenja sadržaja metala snimljen je i rastvor ( $CH_2(COOH)_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $KIO_3$ ) bez dodatka bronz. Merenja su izvršena u tri replikata.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3. 1. Uticaj fosfat-volframove bronz (PWB) na dinamiku BR oscilatorne reakcije

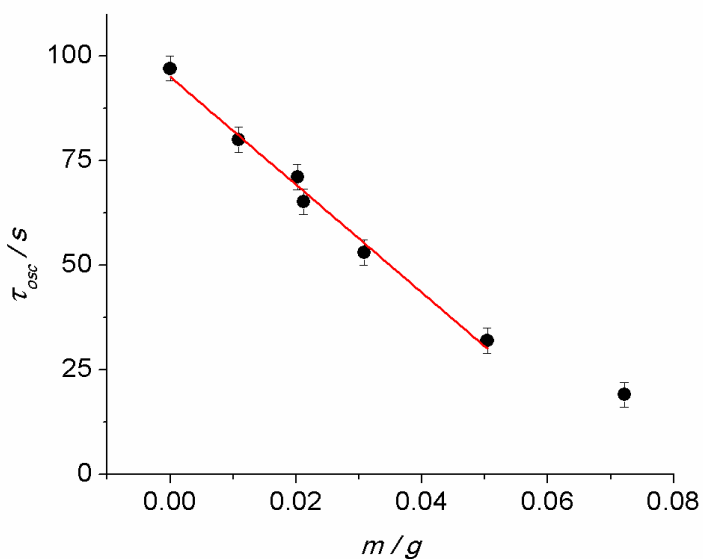
Dodatak fosfat – volframove bronz (PWB) i uticaj različite mase 0,0109, 0,0212, 0,0504, 0,0722 g ove bronz na dinamiku BR sistema prikazan je na Slici 2.



Slika 2. BR oscilogrami dobijeni Pt elektrodom (slika levo), oscilogrami dobijeni jodid jon osetljivom elektrodom (slika desno). Osnovni BR oscilogram bez dodatka bronce (a) obojen crveno i oscilogrami dobijeni dodatkom fosfat – volframove bronce (PWB) (b) 0,0109 g, c) 0,0212 g, d) 0,0504 g, e) 0,0722 g (u crnoj boji)

Figure 2. BR oscillograms obtained by the Pt electrode (left panel), oscillograms obtained by the iodide ion sensitive electrode (right panel). Basic BR oscilogram without the addition of bronze (a) colored red) and oscillograms obtained by the addition of phosphate tungsten bronze (PWB) (b) 0.0109 g, c) 0.0212 g, d) 0.0504 g, e) 0.0722 g (in black)

Na Slici 2 levo su prikazani oscilogrami dobijeni Pt elektrodom, a desno identična merenja dobijena jodidnom elektrodom. Poređenjem sa osnovnim BR oscilogramom (oscilogram dobijen bez dodatka PWB bronce), uočava se da povećanje mase PWB dovodi do značajnog smanjenja vremena oscilovanja BR reakcije, ali i amplitude oscilacija (Slika 2). Naime, uticaj PWB na dinamiku BR reakcije ogleda se u smanjenju dužine oscilatornog perioda reakcije. Oscilatorni period ili vreme oscilovanja ( $\tau_{osc}$ ) je vreme od dodatka vodonik-peroksida do pojave poslednje vidljive oscilacije. Vreme oscilovanja ( $\tau_{osc}$ ) u funkciji dodate mase PWB prikazano je na Slici 3.



Slika 3. Vreme oscilovanja BR sistema u funkciji mase PWB

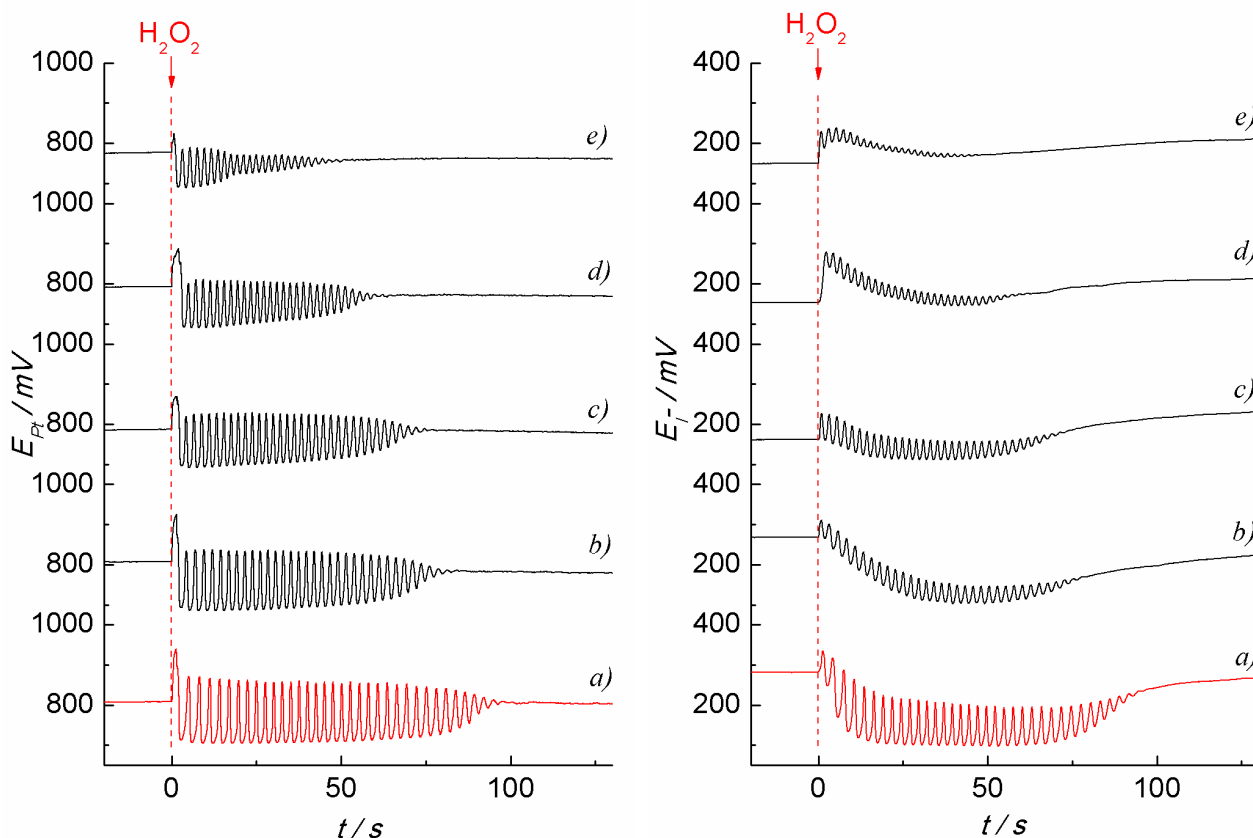
Figure 3. Oscillation time of the BR system as a function of the PWB mass

Dobijena zavisnost prati kinetiku zasićenja i uočljivo je da dodatak 0,07 g PWB ulazi u saturaciju. Međutim, rezultati takođe ukazuju da se dobija linearna zavisnost do 0,05 g PWB. Linearna zavisnost dužine oscilatornog perioda od dodate mase PWB može se koristiti i kao kalibracioni dijagram (Slika 3). Naime, nepoznata masa fosfat-volframove bronz se može odrediti na osnovu dužine BR oscilatornog perioda korišćenjem eksperimentalno dobijene jednačine (2):

$$T_{osc} = (95 \pm 2) - (1289 \pm 64) \times m \quad (2)$$

### 3. 2. Uticaj litijumom dopirane fosfat-volframove bronz (LiPWB) na dinamiku BR oscilatorne reakcije

Dodatak fosfat – volframove bronz dopirane litijumom (LiPWB) i uticaj različite mase 0,0122, 0,0208, 0,0325 i 0,0528 g ove bronz na dinamiku BR sistema prikazan je na Slici 4.

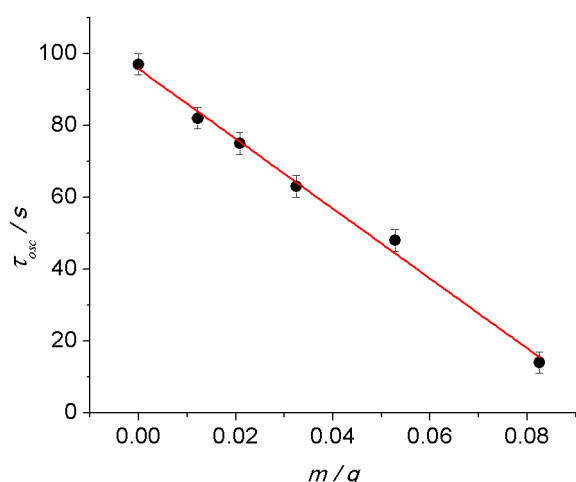


Slika 4. BR oscilogrami dobijeni Pt elektrodom (slika levo), oscilogrami dobijeni jodid jon osetljivom elektrodom (slika desno). Osnovni BR oscilogram bez dodatka bronz (a) obojen crveno i oscilogrami dobijeni dodatkom fosfat – volframove bronz dopirane litijumom (LiPWB) (b) 0,0122 g, c) 0,0208 g, d) 0,0325 g, e) 0,0528 g (u crnoj boji).

Figure 4. BR oscillograms obtained by the Pt electrode (left panel), oscillograms obtained by the iodide ion sensitive electrode (right panel). Basic BR oscilogram without the addition of bronz (a) colored red and oscillograms obtained by the addition of phosphate tungsten bronz doped with lithium (LiPWB) (b) 0.0122 g, c) 0.0208 g, d) 0.0325 g, e) 0.0528 g (in black)

Na Slici 4 levo su prikazani oscilogrami dobijeni Pt elektrodom, a desno istovremena merenja dobijena jodidnom elektrodom. Sa Slike 4 uočava se da povećanje mase LiPWB dovodi do smanjenja vremena oscilovanja BR reakcije, kao i amplitude oscilacija. Zavisnost vremena oscilovanja ( $\tau_{osc}$ ) od mase LiPWB prikazana je na Slici 5. Vreme oscilovanja je linearna funkcija mase dodate fosfat-volframove bronz dopirane litijumom, koja ne ulazi u saturaciju ni posle 0,08 g dodate bronz. Dobijena linearna zavisnost se može uspešno koristiti kao kalibraciona kriva za određivanje nepoznate mase LiPWB, korišćenjem eksperimentalno dobijene jednačine (3):

$$T_{osc} = (96 \pm 2) - (972 \pm 35) \times m \quad (3)$$



Slika 5. Vreme oscilovanja BR sistema ( $\tau_{osc}$ ) u funkciji mase LiPWB  
Figure 5. Oscillation time of the BR system ( $\tau_{osc}$ ) as a function of the LiPWB mass

### 3. 3. BR reakcija kao potencijalni detektor za dopiranu litijumom i nedopiranu fosfat-volframovu bronzu

Dodatak fosfat-volframove bronzne (PWB) i fosfat-volframove bronzne dopirane litijumom (LiPWB) utiče na dinamiku Brigs-Raušer reakcije. Uticaj ovih bronzi ogleda se u smanjenju vremena oscilovanja i amplitude oscilacija. PWB pokazuje veći uticaj na dužinu oscilatornog perioda u odnosu na LiPWB. Vreme oscilovanja je linearna funkcija mase dodate PWB do mase 0,05 g, nakon čega sistem prati kinetiku zasićenja i ulazi u saturaciju, za razliku od LiPWB koja ne ulazi u saturaciju ni posle dodatka od 0,08 g. Dobijena linearna zavisnost se može uspešno koristiti kao kalibraciona kriva za određivanje, kako nepoznate mase PWB, tako i LiPWB, ali i kao potencijalni sistem-detektor za dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronzne, s obzirom na različiti nagib koje ove dve kalibracione krive poseduju.

Postavlja se pitanje šta je uzrok uticaja PWB i LiPWB bronzi na dinamiku Brigs-Raušer reakcije. Za dobijeno ponašanje najverovatnije su odgovorna dva tipa procesa.

Prvi tip procesa su adsorpcioni procesi na površini bronzne. Adsorpcija vodonik-peroksida na fosfat-volframovim bronzama je poznat proces [39]. Različita adsorpcija vodonik-peroksida, pri čemu se smanjuje koncentracija reaktanta, može da bude uzrok smanjenja oscilatornog perioda. S obzirom na bogatstvo hemijskih vrsta prisutnih u Brigs-Raušer reakciji, kako organskih tako i neorganskih, ali i radikalskih i neradikalskih, za dvojako ponašanje bronzi su potencijalno odgovorni oksido-redukcionni procesi metala (koji su u obliku oksida, jona ili čestica finih dimenzija) iz bronzi sa ključnim komponentama BR sistema. Stoga, drugi tip procesa, koji mogu da utiču na dinamiku reakcije, čine oksido-redukcionni procesi u BR rastvoru. U skladu sa ovim, određen je sadržaj metala u rastvoru  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$  bez i u prisustvu dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronzne. Prisustvo K, Li, Mn i W u reakcionom rastvoru bez dodatka vodonik-peroksida potvrđen je ICP-OES merenjima (Tabela 1) po proceduri opisanoj u eksperimentalnom delu.

Prisustvo bronzi neznatno smanjuje koncentraciju jona  $\text{K}^+$  i  $\text{Mn}^{2+}$  u odnosu na BR rastvor bez dodatka bronzi (Tabela 1). Potencijalnu jonsku izmenu  $\text{W}^{6+}$  sa metalnim katalizatorom  $\text{Mn}^{2+}$ , pri čemu bi se različito izmenjivao  $\text{Mn}^{2+}$  i time uticao na ponašanje ovih bronzi, možemo isključiti s obzirom na mala odstupanja u koncentraciji ovog metala. S druge strane, veće je odstupanje za koncentraciju Mn kod LiPWB, a on pokazuje manji uticaj na dužinu oscilatornog perioda. Stoga, isključujemo jonsku izmenu kao uzrok dobijenog ponašanja bronzi. Takođe, jedan od važnih zaključaka je da jaka oksidaciona sredina delimično narušava strukturu bronzi, pri čemu dolazi do „izlaska“ i volframa i litijuma iz strukture (Tabela 1).

Tabela 1. Prisustvo metala u profiltriranom rastvoru  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$  (u tabeli je ovaj rastvor označen \*) bez (\*) i u prisustvu dopirane (\*+LiPWB) i nedopirane (\*+PWB) fosfat-volframove bronzne. Koncentracije pojedinačnih komponenti su date u eksperimentalnom delu 2.3.

Table 1. Concentrations of metals in the filtered solution  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$  (this solution is labeled \*) without (\*) and in the presence of doped (\*+LiPWB) and undoped (\*+PWB) phosphate tungsten bronze. Concentrations of individual components are given in the experimental section 2.3.

| Uzorak                | $c_K / \text{g L}^{-1}$ | $c_{Li} / \mu\text{g L}^{-1}$ | $c_{Mn} / \text{mg L}^{-1}$ | $c_W / \mu\text{g L}^{-1}$ |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| *                     | 2,786                   | 20,50                         | 443,7                       | 14,70                      |
| Standardna devijacija | 0,018                   | 0,93                          | 0,9                         | 0,65                       |
| *+LiPWB               | 2,645                   | 4932,0                        | 441,6                       | 912,7                      |
| Standardna devijacija | 0,005                   | 8,00                          | 0,7                         | 9,6                        |
| *+PWB                 | 2,628                   | 20,00                         | 442,4                       | 8419                       |
| Standardna devijacija | 0,010                   | 0,46                          | 1,6                         | 103                        |

S obzirom na prisustvo kalijum-jodata (jaka oksidaciona sredina), smatramo da je volfram u rastvoru ostao u  $W^{6+}$  obliku. Iz Tabele 1 uočava se da je koncentracija volframa u alikvotu PWB skoro desetostruko veća u odnosu na analizirani alikvot LiPWB. Ovo objašnjava brži ulazak PWB u saturaciju (Slika 2), ali i ukazuje i na ključnu ulogu volframa na dinamiku BR reakcije.

Prelazni metal volfram u svom najvećem oksidacionom stanju ( $W^{6+}$ ), nema d elektrone, i kao takav može graditi perokso-komplekse sa vodonik-peroksidom u kiseloj sredini [42]. Ovi metal-peroksidni kompleksi su poznati kao aktivatori peroksida, odnosno deluju kao elektrofilni reagensi i menjaju oksido-redukciju sposobnost peroksida [43]. Volfram-peroksidni kompleks deluje kao jače oksidaciono sredstvo u odnosu na sam vodonik-peroksid [44], menjajući tako celokupnu kinetiku BR reakcije.

#### 4. ZAKLJUČAK

Fosfat-volframove bronzе, kao i dopirane litijumom fosfat-volframove bronzе, dobijene termičkim tretmanom, su nedovoljno ispitane bronzе i o njihovom ponašanju i strukturi se malo zna, tj. praktično nema literaturnih podataka. U ovom radu, po prvi put je korišćena Brigs-Raušer (BR) oscilatorna reakcija za ispitivanje i kvantitativno određivanje dopirane (LiPWB) i nedopirane fosfat-volframove bronzе (PWB). BR reakcija se zbog svoje izrazite osetljivosti na prisustvo aditiva, nameće kao jedna od mogućih metoda za dobijanje dodatnih informacija o osobinama ovih bronzі. Uticaj fosfat-volframove i fosfat-volframove bronzе dopirane litijumovim jonom na dinamiku oscilatorne BR reakcije ogleđa se u smanjenju oscilatornog perioda i amplitude oscilacija. PWB ima jači uticaj na BR oscilatorni režim u odnosu na PWB dopiranu litijumom. Vreme oscilovanja je linearna funkcija mase dodate fosfat-volframove bronzе do mase 0,05 g, nakon čega sistem prati kinetiku zasićenja i ulazi u saturaciju. Takođe i za fosfat-volframove bronzе dopirane litijumom je vreme oscilovanja (oscilatorni period) linearna funkcija mase dodate LiPWB, ali za date eksperimentalne uslove i istu masu bronzе, LiPWB ne ulazi u saturaciju. Dobijena linearna zavisnost vremena oscilovanja od mase dodate PWB i LiPWB se može koristiti kao kalibraciona kriva za određivanje nepoznate mase PWB i LiPWB. Dobijene kalibracione krive imaju različite nagibe (jednačine 2 i 3), što omogućava da se Briggs-Ruscher reakcija može koristiti kao sistem detektor za dopirane i nedopirane fosfat-volframove bronzе.

Za dobijen uticaj na dinamiku BR reakcije odgovorna su dva tipa procesa. Prvi tip su adsorpcioni procesi na površini fosfat-volframovih bronzі, pri čemu se adsorbujе vodonik-peroksid. Drugi tip procesa su oksido-redukcioni procesi u BR rastvoru. Merenje sadržaja metala (Li, K, Mn i W) iznad BR rastvora u prisustvu fosfat-volframovih bronzі (bez dodatka vodonik-peroksida i iniciranja reakcije) ukazuje da je jaka oksidaciona sredina delimično narušila strukturu fosfat-volframovih bronzі; što za posledicu ima ulazak metala litijuma (iz LiPWB) i volframa (iz LiPWB i PWB) u rastvor. U ovim procesima ključna je uloga volframa i njegova mogućnost da gradi volfram-perokso komplekse sa peroksidom u kiseloj sredini. Volfram-perokso kompleks je bolje oksidaciono sredstvo u poređenju sa vodonik-peroksidom, zbog čega se menja ukupna kinetika BR reakcije.

**Zahvalnica:** Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat br. 172015, III45001 i III45014) na finansijskoj podršci.

#### LITERATURA

- [1] Mioč UB, Dimitrijević RŽ, Davidović M, Nedić ZP, Mitrović MM, Colombari Ph. Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate: synthesis and characterization of  $PW_8O_{26}$ -type bronzes. *J Mater Sci.* 1994; 29: 3705–3718.
- [2] Dimitrijević RŽ, Colombari Ph, Mioč UB, Nedić ZP, Todorović MR, Tjapkin N, Davidović M. Synthesis, conductivity and structural characterization of phosphorous bronzes originating from heteropolyacids. Relation with similar proton containing phases. *Solid State Ionics.* 1995; 77: 250–256.
- [3] Mioč UB, Dimitrijević RŽ, Mitrović MM, Nedić ZP. Method for synthesis of metal-doped phosphorous tungsten bronzes starting from heteropoly acids precursor. *J Serb Chem Soc.* 1995; 60: 959–968.
- [4] Bierstedt PE, Bither TA, Darnel FJ. Superconductivity of some new hexagonal tungsten bronzes. *Solid State Commun.* 1966; 4: 25–26.
- [5] Bockris JM, Fredlein RA, Damjanović A. Tungsten bronze related non-noble electrocatalysts. Final Report, Contract DAADW7-69-C-0077 (ECOM). University of Pennsylvania; 1970.
- [6] Sidgwick NV. *The Chemical Elements and Their Compounds.* Oxford: Oxford University Press; 1951.
- [7] Berzelius JJ. Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns. *Pog Ann Phys Chem.* 1826; 6: 369–392.
- [8] Marignac De. Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *C R Acad Sci Paris.* 1862; 55: 888–892.
- [9] Miolati A, Pizzighelli R. Zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen. *J Prakt Chem.* 1908; 77: 417–456.



- [10] Pauling L. The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds. *J Am Chem Soc.* 1929; 51: 2868–2880.
- [11] Keggin JF. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proc Roy Soc A.* 1934; 144: 75–100.
- [12] Linnett JW. The structure of  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$  and related ions. *J Chem Soc.* 1961; 0: 3796–3803.
- [13] Clark CJ, Hall D. Dodecamolybdophosphoric acid circa 30-hydrate. *Acta Cryst.* 1976; B32: 1545–1547.
- [14] Brown GM, Noe-Spirlet MR, Busing WR, Levy HA. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate,  $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$ . The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. *Acta Cryst.* 1977; B33: 1038–1046.
- [15] Strandberg R. Multicomponent polyanions. 13. The crystal structure of a hydrated dodecamolybdophosphoric acid,  $H_3Mo_{12}PO_{40}(H_2O)_{29-31}$ . *Acta Chem Scand.* 1975; A29: 359–364.
- [16] Roussel P, Pérez O, Labbé P. Phosphate tungsten bronze series: crystallographic and structural properties of low-dimensional conductors. *Acta Cryst.* 2001; B57: 603–632.
- [17] Kolar-Anić Lj, Čupić Ž, Vukojević V, Anić S. *Dinamika nelinearnih procesa.* Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu; 2011. (in Serbian)
- [18] Pejić N. Analitičke primene metode pulsne perturbacije Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije realizovane u otvorenom reaktoru. *Hem Ind.* 2009; 63(5a): 455–466. (in Serbian)
- [19] Blagojević S. Modeliranje uticaja malonske kiseline na oscilatornu evoluciju Belousov-Žabotinski reakcije u zatvorenom reaktoru. *Hem Ind.* 2009; 63(5a): 477–478. (in Serbian)
- [20] Pejić ND, Anić SR, Kolar-Anić LjZ. Analitičke primene oscilatornih hemijskih reakcija: određivanje nekih farmaceutskih i bioloških važnih jedinjenja. *Hem Ind.* 2012; 66(2): 153–164. (in Serbian)
- [21] Noyes RM, Furrow SD. The oscillatory Briggs–Rauscher reaction. 3. A skeleton mechanism for oscillations. *J Am Chem Soc.* 1982; 104: 45–484.
- [22] Furrow SD. A modified recipe and variations for the Briggs–Rauscher oscillating reaction. *J Chem Educ.* 2012; 89: 1421–1424.
- [23] Furrow SD, Cervellati R, Amadori G. New substrates for the oscillating Briggs–Rauscher reaction. *J Phys Chem A.* 2002; 106: 5841–5850.
- [24] Briggs TS, Rauscher WC. An oscillating iodine clock. *J Chem Educ.* 1973; 50: 496–496.
- [25] De Kepper P, Epstein IR. Mechanistic study of oscillations and bistability in the Briggs–Rauscher reaction. *J Am Chem Soc.* 1982; 104: 49–55.
- [26] Vukojević V, Sørensen PG, Hynne FJ. Predictive value of a model of the Briggs–Rauscher reaction fitted to quenching experiments. *J Phys Chem.* 1996; 100: 17175–17185.
- [27] Turányi T. Rate sensitivity analysis of a model of the Briggs–Rauscher reaction. *React Kinet Catal Lett.* 1991; 45: 235–241.
- [28] Kim KR, Shin KJ, Lee Dong J. Complex oscillations in a simple model for the Briggs–Rauscher reaction. *J Chem Phys.* 2004; 121: 2664–2672.
- [29] Čupić Ž, Lj Kolar-Anić, Anić S, Maćešić S, Maksimović J, Pavlović M, Milenković M, Bubanja IN, Greco E, Furrow SD, Cervellati R. Regularity of intermittent bursts in Briggs–Rauscher oscillating system with phenol. *Helv Chim Acta.* 2014; 97: 321–333.
- [30] Cervellati R, Höner K, Furrow SD, Neddens C, Costa S. The Briggs–Rauscher reaction as a test to measure the activity of antioxidants. *Helv Chim Acta.* 2001; 84(12): 3533–3547.
- [31] Rinaldo C, Renzulli C, Guerra MC, Speroni E. Evaluation of antioxidant activity of some natural polyphenolic compounds using the Briggs–Rauscher reaction method. *J Agric Food Chem.* 2002; 50: 7504–7509.
- [32] Cervellati R, Furrow SD. Perturbations of the Briggs–Rauscher oscillating system by iron-phenanthroline complexes. *Inorg Chim Acta.* 2007; 360: 842–848.
- [33] Furrow SD, Aurentz DJ. Reactions of iodomalonic acid, diiodomalonic acid, and other organics in the Briggs–Rauscher oscillating system. *J Phys Chem A.* 2010; 114(7): 2526–2533.
- [34] Schmitz G, Furrow S. Kinetics of the iodate reduction by hydrogen peroxide and relation with the Briggs–Rauscher and Bray–Liebhafsky oscillating reactions. *Phys Chem Chem Phys.* 2012; 14: 5711–5717.
- [35] Stanisavljev D, Milenković MC, Mojović M, Popović-Bijelić A. Oxygen centered radicals in iodine chemical oscillators. *J Phys Chem A.* 2011; 115(27): 7955–7958.
- [36] Stanisavljev DR, Milenković MC, Popović-Bijelić AD, Mojović MD. Radicals in the Bray–Liebhafsky oscillatory reaction. *J Phys Chem A.* 2013; 117(16): 3292–3295.
- [37] Milenković MC, Potkonjak NI. The effect of hydroxycinnamic acids on oxy-radical generating iodide-hydrogen peroxide reaction. *Bull Chem Soc Jpn.* 2014; 87(11): 1255–1259.
- [38] Pagnacco MC, Mojović MD, Popović-Bijelić AD, Horváth AK. Investigation of the halogenate-hydrogen peroxide reactions using the electron paramagnetic resonance spin trapping technique. *J Phys Chem A.* 2017; 121(17): 3207–3212.
- [39] Randin JP. Inhibition Effects in the Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide on Sodium Tungsten Bronzes. *Can J Chem.* 1974; 52: 2542–2545.
- [40] Brauer G. *Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie.* Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 1981.
- [41] Anić S, Kolar-Anić Lj. The oscillatory decomposition of  $H_2O_2$  monitored by the potentiometric method with Pt and  $Ag^+/S^{2-}$  indicator electrode. *Ber Bunsenges Phys Chem.* 1986; 90: 1084–1086.
- [42] Peroxides and Peroxide Compounds (Inorganic) In Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, G. D. Considine (Ed.). John Wiley and Sons. Published Online; 2006.



- [43] Eckert RC. Delignification and Bleaching Process and Solution for Lignocellulosic Pulp with Peroxide in the Presence of Metal Additives. Can patent 1. 1982; 129: 161-161.
- [44] Suchy M, Argyropoulos DS. Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical Pulps: A Review. ACS Symposium Series. 2001; 785: 2-43.

## SUMMARY

### Oscillatory reaction as a system detector for doped and undoped phosphate tungsten bronzes

Tijana V. Maksimović<sup>1</sup>, Jelena P. Maksimović<sup>2</sup>, Ljubinka G. Joksović<sup>1</sup>, Zoran P. Nedić<sup>2</sup>, Maja C. Pagnacco<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia*

<sup>2</sup>*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11001 Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Phosphate tungsten bronzes, obtained by thermal treatment, are insufficiently investigated bronzes and there is scarce literature data on their chemical behavior and structure. Due to high-sensitivity of the Briggs-Rauscher (BR) reaction to addition of different analytes, this oscillatory reaction presents a potentially important chemical system for investigation and characterization of phosphate-tungsten bronzes, doped and undoped. The reaction mixture for the oscillatory BR reaction typically consists of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, KIO<sub>3</sub>, Mn(II) (catalyst), and CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> (malonic acid, as an organic substrate). This paper deals with phosphate tungsten bronzes (PWB) and lithium doped phosphate tungsten bronzes (LiPWB) and their effects on the Briggs-Rauscher reaction dynamics. It is shown that the addition of phosphate tungsten bronzes decreases the oscillatory period length in this reaction. Furthermore, the obtained results show that PWB has a stronger influence on the BR reaction dynamics than LiPWB. In both cases, the oscillatory period is a linear function of the added bronze mass. The obtained linear functions can be successfully used for determination of the unknown bronze mass. Furthermore, due to different slopes of these functions, the Briggs-Rauscher reaction can be used as a system-detector for lithium doped and undoped phosphate tungsten bronzes. In order to elucidate the mechanism of bronze action, the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was used to measure the total contents of K, Mn, W, Li. The aliquots of the above solution (i.e. CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, KIO<sub>3</sub> but without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) with the identical masses of PWB and LiPWB were examined. For the sake of comparison, contents of the metals in the solution without the bronze addition were measured, as well. Results obtained by the ICP-OES analysis show that the bronze structure is disturbed in the strong oxidizing environment (iodate in acidic solution) so that both, tungsten and lithium, leach into the BR solution. Accordingly, the proposed mechanism of the bronze action is probably by the reaction of tungsten ion with hydrogen-peroxide resulting in formation of a tungsten-peroxo complex. This complex is a stronger oxidizing agent than hydrogen peroxide itself. Thus, formation of the tungsten-peroxo complex potentially affects the kinetics of the Briggs-Rauscher reaction.

**Keywords:** bronzes, phosphate tungsten bronzes, oscillatory reaction, Briggs-Rauscher reaction, nonlinear phenomena

