

УДК 546.786:544.341.2.001.24

*О.М. Усачев, А.В. Рысич, М.П. Величко, Г.М. Розанцев, С.В. Радио***СОСТОЯНИЕ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ В ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВОЙ СРЕДЕ****Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница**

Методами рН-потенциометрического титрования и математического моделирования с помощью программы CLINP 2.1 для области кислотности $Z=v(\text{HCl})/v(\text{Na}_2\text{WO}_4)=0,0-2,2$ ($v(\text{HCl})$ и $v(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ – число моль HCl и Na_2WO_4 , соответственно) исследовано комплексообразование в водно-глицериновой системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--H}_2\text{O--C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ($C(\text{Na}_2\text{WO}_4)=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ионная сила $I(\text{NaCl})=0,1$ моль/л), объемное содержание глицерина 10–50%). Подобраны модели равновесных процессов образования изополивольфрамат-анионов, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости $\text{pH}=f(Z)$. Методом Ньютона (quazi-Newton) рассчитаны логарифмы концентрационных констант равновесия образования и построены диаграммы распределения изополивольфрамат-анионов в водно-глицериновом растворе в зависимости от Z . Обнаружено, что в отличие от водного раствора и систем, содержащих ДМФА и ДМСО, в водно-глицериновом растворе образуется тетравольфрамат-анион ($\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$), который по последовательной реакции переходит сначала в гексавольфрамат ($\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$), а затем в гидропаравольфрамат Б-анион ($\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$). При этом стоит отметить, что в системах с глицерином гексавольфрамат-анион является равноправным участником последовательного процесса превращений тетра→гекса→паравольфрамат Б-анион, в отличие от систем, содержащих ДМФА и ДМСО, где его концентрация остается стационарной при фиксированной кислотности. В зоне существования паравольфрамат-анионов происходит гидролитическое превращение гидропаравольфрамат Б-аниона в пара- ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$) и гидрогептавольфрамат-анионы ($\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$). При этом содержание последнего возрастает и становится доминирующим по мере увеличения содержания глицерина в растворе. Найдено, что при значениях $Z>1,60$ наблюдается высокое содержание декавольфрамат-аниона и его протонированных форм, что делает такие растворы перспективными для синтеза солей с анионами $\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$ ($x=0-3$).

Ключевые слова: изополивольфрамат-анион, декавольфрамат, комплексообразование, рН-потенциометрия, водно-глицериновая среда, моделирование, равновесие.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-47-54**Введение**

Условия образования полиоксометаллат-анионов в растворах зависят от многих факторов: рН, исходная концентрация вольфрама (C_w), температура, время достижения состояния близкого к равновесному и т.д. Наибольшее влияние на процессы в таких системах оказывает кислотность раствора и природа растворителя [1].

Известно, что в подкисленных водных растворах Na_2WO_4 происходит образование пара-

вольфрамат- ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$), метавольфрамат- ($\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$) и декавольфрамат-анионов ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$), для которых был выделен ряд солей с двух- и трехзарядными катионами и изучено состояние ионов в водных растворах [2–5]. Равновесия в растворах изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в водно-органических средах до настоящего времени изучены мало, хотя и известно, что введение органического компонента приводит к стабилизации анионов с низким зарядом $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, для которых при кис-

лотности $Z = \nu(\text{HCl}) / \nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 1,6 - 1,67$ (где $\nu(\text{HCl})$ и $\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ – число моль HCl и Na_2WO_4 , соответственно) был выделен ряд солей [6–9]. Следует отметить, что по результатам моделирования состояния ионов в водно-органических системах в [7–10] была показана возможность существования декавольфрамат- и гексавольфрамат-анионов. При этом в качестве органического растворителя использовался ацетонитрил [11], диметилформамид (ДМФА) [7,8], диметилсульфоксид (ДМСО) [9,10]. В то же время, в работе [1] подчеркивается, что данные анионы могут быть стабильны во многих органических растворителях: 1,4-диоксане, метаноле, ацетоне, этаноле. Они находятся между собой в равновесии, которое при увеличении содержания органического растворителя смещается в сторону $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$.

В рамках систематического исследования взаимодействия в подкисленных водно-органических растворах вольфрамата натрия представляет интерес продолжение расширения вариаций исследуемых растворителей и изучение влияния растворителей с меньшей диэлектрической проницаемостью и более ярко выраженными кислотными свойствами, чем у исследованных ранее. В качестве объекта исследования в представленной работе были выбраны подкисленные водно-глицериновые растворы вольфрамата натрия с объемным содержанием глицерина $\varphi = 10 - 50\%$.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

При проведении исследований были использованы коммерческие реактивы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»), HCl («х.ч.»), NaCl («ос.ч.») и глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ («ч.д.а.») без предварительной очистки. Точную концентрацию раствора Na_2WO_4 устанавливали гравиметрически (в виде WO_3 ; $\delta \leq 0,5\%$), а концентрацию HCl – титрованием навески тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\delta \leq 0,5\%$) по методикам, описанным в [3,7,8].

pH-потенциометрические исследования

Исследование взаимодействий в водно-глицериновых растворах вольфрамата натрия проводили с помощью pH-потенциометрического титрования раствором HCl ($C = 0,025$ моль/л) в интервале кислотности $Z = \nu(\text{HCl}) / \nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,0 - 2,2$ с исходной концентрацией $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. К постоянному числу моль Na_2WO_4 в растворе ($\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль) прибавляли HCl в количестве ($\nu(\text{HCl})$), обеспечивающем шаг титрования $\Delta Z = 0,02$. В раство-

рах для титрования создавали ионную силу $I(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л путем добавления рассчитанного количества раствора хлорида натрия ($C = 2,0$ моль/л). Титрование было проведено в системах с содержанием глицерина $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = 10, 20, 30, 40, 50\%$. Содержание $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = 50\%$ являлось граничным, при котором система сохраняла гомогенность, при $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = 60\%$ раствор опалесцировал при начальных значениях Z , что делало невозможным проведение моделирования равновесных процессов.

Измерение значений pH (с точностью $\pm 0,04$ pH) проводили на pH-метре лабораторном «pH 211» при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Индикаторным электродом служил комбинированный электрод марки «HI 1131B», контроль температуры осуществляли погружным термокомпенсатором «ТДЛ-1000». Правильность показаний иономера устанавливали с помощью стандартных буферных растворов – гидрофталата калия (pH 4,01) и тетрабората натрия (pH 9,18). Значения pH в системах с соответствующим содержанием глицерина были получены на основе измеренных значений pH (H_2O -глицерин) с учетом поправки Δ [12].

Моделирование равновесий

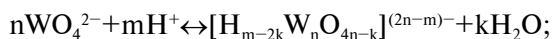
Для определения области Z существования ИПВА в водно-глицериновых растворах и характеристики переходов между анионами, на основе результатов титрования было проведено математическое моделирование равновесий с использованием программы CLINP 2.1 (метод quasi-Newton) [13]. Построение математической модели химических процессов в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ с помощью программы CLINP 2.1 сводилось к последовательному поиску такой модели, которая в виде закона действия масс и уравнения материального баланса адекватно описала бы экспериментально полученные зависимости $\text{pH} = f(Z)$. Для этого сначала формировали совокупность наиболее вероятных реакций образования ИПВА, существование которых в растворе было установлено как по данным ЯМР-спектроскопии [14] и масс-спектрометрии [15], так и моделированием равновесий в водных и водно-органических системах с последующим выделением кристаллических солей с заданным анионом [3,7–9]. Далее проводили последовательную выбраковочную оптимизацию модели путем включения в ее состав реакций образования только тех комплексов, которые улучшали статистические характеристики модели (χ^2 – критерий, критериальная функция, математическое ожидание) по

сравнению с полученными на предшествующих этапах моделирования. При таком подходе получали модель, учитывающую все наиболее весомые частицы. Одним из главных таких параметров была критериальная функция F – сумма квадратов отклонений между уточненными при моделировании ($\text{pH}^{(\text{calc})}$) и экспериментальными ($\text{pH}^{(\text{exp})}$) значениями pH на всей кривой титрования:

$$F = \sum_{k=1}^n (\Delta \text{pH}_k)^2 = \sum_{k=1}^n (\text{pH}_k^{\text{calc}} - \text{pH}_k^{\text{exp}})^2,$$

где n – число экспериментальных точек зависимости $\text{pH}=f(Z)$, $k=1, 2, \dots, n$.

В результате математического моделирования с доверительной вероятностью 95% были рассчитаны значения логарифма концентрационных констант равновесия реакций образования ИПВА, которые составляли химическую модель:



$$K_C = \frac{[\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}]^{(2n-m)-}}{[\text{WO}_4^{2-}]^n [\text{H}^+]^m}.$$

Модель считалась подходящей, если уточненные и экспериментальные значения pH не отличались на $\pm 0,12$ pH в каждой точке титрования и выполнялся глобальный критерий сходимости ($\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_{\text{теор}}$).

Результаты и их обсуждение

В результате проведенного pH -потенциометрического титрования были получены зависимости $\text{pH}=f(Z)$ для системы $\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (рис. 1), на которых наблюдается одна область скачка титрования (при $Z=1,2$) с инверсией значений pH . Зависимости $\text{pH}=f(Z)$ для растворов с $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)=10-50\%$ были положены в основу построения модели равновесных процессов, протекающих в водно-глицериновом растворе.

В качестве начальной для системы $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ($\varphi=10\%$) была предложена Модель 1, включающая анионы, образующиеся в водном растворе, существование которых уже безусловно и однозначно доказано: $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$. Оказалось, что

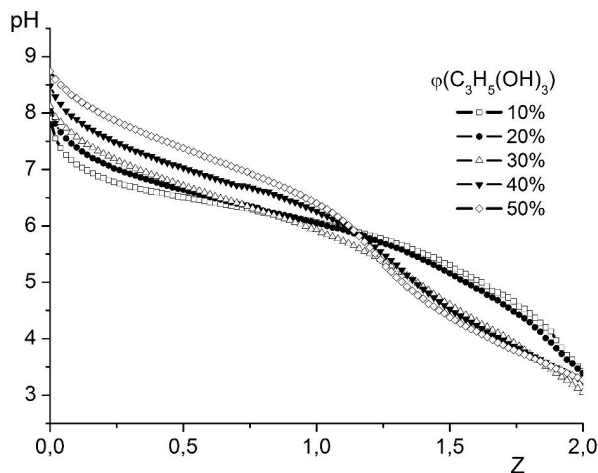


Рис. 1. Экспериментальные зависимости $\text{pH}=f(Z)$ для системы $\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ с $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)=10-50\%$ ($\text{C}(\text{Na}_2\text{WO}_4)=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ионная сила $I(\text{NaCl})=0,10$ моль/л)

эта модель хорошо описывает область образования паравольфраматов $1,0 < Z < 1,4$, тогда как в области гекса- и декавольфраматов $Z \geq 1,50$, а также в области $Z < 1,00$, расхождение между уточненными и экспериментальными pH значительно превышает допустимую величину $\Delta \text{pH} \leq 0,12$ при неудовлетворительном глобальном критерии адекватности ($\chi^2_{\text{эксп}}=198903 > \chi^2_{\text{теор}}=124,3$). Таким образом, данную модель нельзя использовать для описания реальной ситуации в растворе с $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)=10\%$. Скорее всего, в области $Z \geq 1,50$ наряду с использованными в модели анионами существует еще одна или несколько форм ИПВА. Поэтому в Модель 1 были добавлены анионы $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$, $\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-}$, $\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{1-}$ и исключены анионы $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$, для которых анализ матрицы ковариаций показал, что значения величин среднеквадратичного отклонения логарифма констант превышают сами значения $\lg K_C$.

Новая Модель 2 лучше описала область $Z \geq 1,50$ ($\chi^2_{\text{эксп}}=352 > \chi^2_{\text{теор}}=119,9$), однако в области с низкой кислотностью расхождение между уточненными и экспериментальными значениями pH превышало допустимую величину ($\Delta \text{pH} > 0,12$). Поэтому в Модель 3 была включена частица $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$ ($Z=0,50$), кислотность образования которой лежит в неопишуемой Модели 2 области $Z=0,0-0,7$, и исключена частица $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$, избыточность которой была установлена из анализа значений матрицы ковариаций и матрицы Якоби. Образование частицы

$W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ ранее было обнаружено в ацетонитрильной среде [11].

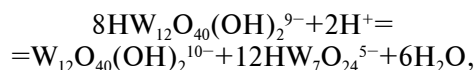
Таким образом, Модель 3 ($W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$, $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$, $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$, $W_{10}O_{32}^{4-}$, $H_2W_{10}O_{32}^{2-}$, $H_3W_{10}O_{32}^{-}$) показала хорошее совпадение экспериментальной и уточненной зависимости $pH=f(Z)$ ($\Delta pH < 0,12$, $\chi^2_{\text{эксп}} = 57,2 > \chi^2_{\text{теор}} = 125,5$) и отсутствие избыточности, что позволяет считать ее адекватной реальному процессу. Использование других апробированных комбинаций известных ИПВА не привело к улучшению результата. Подобранные модели для систем с содержанием глицерина 20–50% оказались аналогичными описанной выше модели с $\varphi(C_3H_5(OH)_3) = 10\%$.

Экспериментальные зависимости $pH=f(Z)$ для систем $Na_2WO_4-HCl-H_2O-C_3H_5(OH)_3$ ($\varphi = 20-50\%$) надежно описываются набором частиц, представленных в таблице и являющихся химической моделью равновесия в данных системах. Поиск процессов, адекватно описывающих экспериментальные данные, с помощью программы CLINP 2.1, позволил остановиться именно на этих реакциях. Для них с доверительной вероятностью 95% были рассчитаны концентрационные константы lgK_C равновесий образования ионных форм (таблица).

Рассчитанные константы образования позволили вычислить равновесные концентрации ИПВА и построить диаграммы распределения разных ионных форм α , мол.%= $f(Z)$ в системах с различным содержанием глицерина ($\varphi = 10-50\%$) (рис. 2).

В подкисленном водном растворе вольфрамата натрия анион $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ являлся базовой частицей для образования паравольфраматов независимо от их гепта- или додекаформы. При этом его концентрация почти не менялась в широком интервале Z и была, по сути, стационарной по кислотности. В системе с глицерином данный анион является равноправным участником последовательного процесса превращений тетра→гекса→паравольфрамат Б-анион. Следует отметить, что при $\varphi(C_3H_5(OH)_3) = 0-30\%$ содержание $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ растет, а при более высоких значениях φ наступает насыщение.

В области образования паравольфраматов при низком содержании глицерина наиболее стабильным оказался гидропаравольфрамат-анион, который при повышении φ до 40% и выше диспропорционирует по реакции:



о чем свидетельствует скачкообразное образование большого количества гидрогептавольфрамат-аниона (рис. 2, (IV)).

Параллельно с этим можно заметить, что в области образования паравольфраматов ($Z = 1,0-1,4$) при низком содержании глицерина ($\varphi < 40\%$) стабильны протонированные анионы $H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$ и $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$, которые при $\varphi = 40-50\%$ переходят в метавольфрамат-анион $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ и протонированный гептавольфрамат-анион $HW_7O_{24}^{5-}$ по реакциям:

Значения логарифмов концентрационных констант равновесия lgK_C реакций образования ИПВА (с доверительной вероятностью 95%) в системах с разным содержанием глицерина

ИПВА	Z образования	$lgK_C (S)$ ($I(NaCl) = 0,1$ моль/л) при содержании глицерина, φ , об. %				
		$\varphi = 10$	$\varphi = 20$	$\varphi = 30$	$\varphi = 40$	$\varphi = 50$
$W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$	0,50	20,11 (0,04)	20,80 (0,04)	21,28 (0,05)	21,97 (0,04)	23,00 (0,05)
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	1,00	51,73 (0,06)	52,88 (0,05)	53,49 (0,06)	55,44 (0,06)	57,65 (0,07)
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	1,16	–	–	–	125,17 (0,53)	130,27 (0,18)
$HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$	1,25	125,04 (0,14)	126,75 (0,14)	126,99 (0,20)	–	–
$HW_7O_{24}^{5-}$	1,29	–	–	–	77,07 (0,07)	79,43 (0,09)
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	1,33	–	–	132,51 (0,15)	–	–
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	1,42	136,74 (0,11)	138,23 (0,12)	–	–	–
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	1,50	–	–	142,24 (0,14)	146,87 (0,13)	150,43 (0,16)
$W_{10}O_{32}^{4-}$	1,60	123,11 (0,09)	123,85 (0,12)	–	–	–
$HW_{10}O_{32}^{3-}$	1,70	–	127,96 (0,69)	126,27 (0,13)	129,88 (0,15)	132,74 (0,18)
$H_2W_{10}O_{32}^{2-}$	1,80	132,41 (0,10)	132,96 (0,12)	129,90 (0,14)	133,64 (0,16)	136,09 (0,32)
$H_3W_{10}O_{32}^{-}$	1,90	136,44 (0,10)	136,71 (0,11)	–	136,51 (0,21)	139,56 (0,19)

Примечание: (в скобках указаны значения S – среднеквадратичных отклонений).

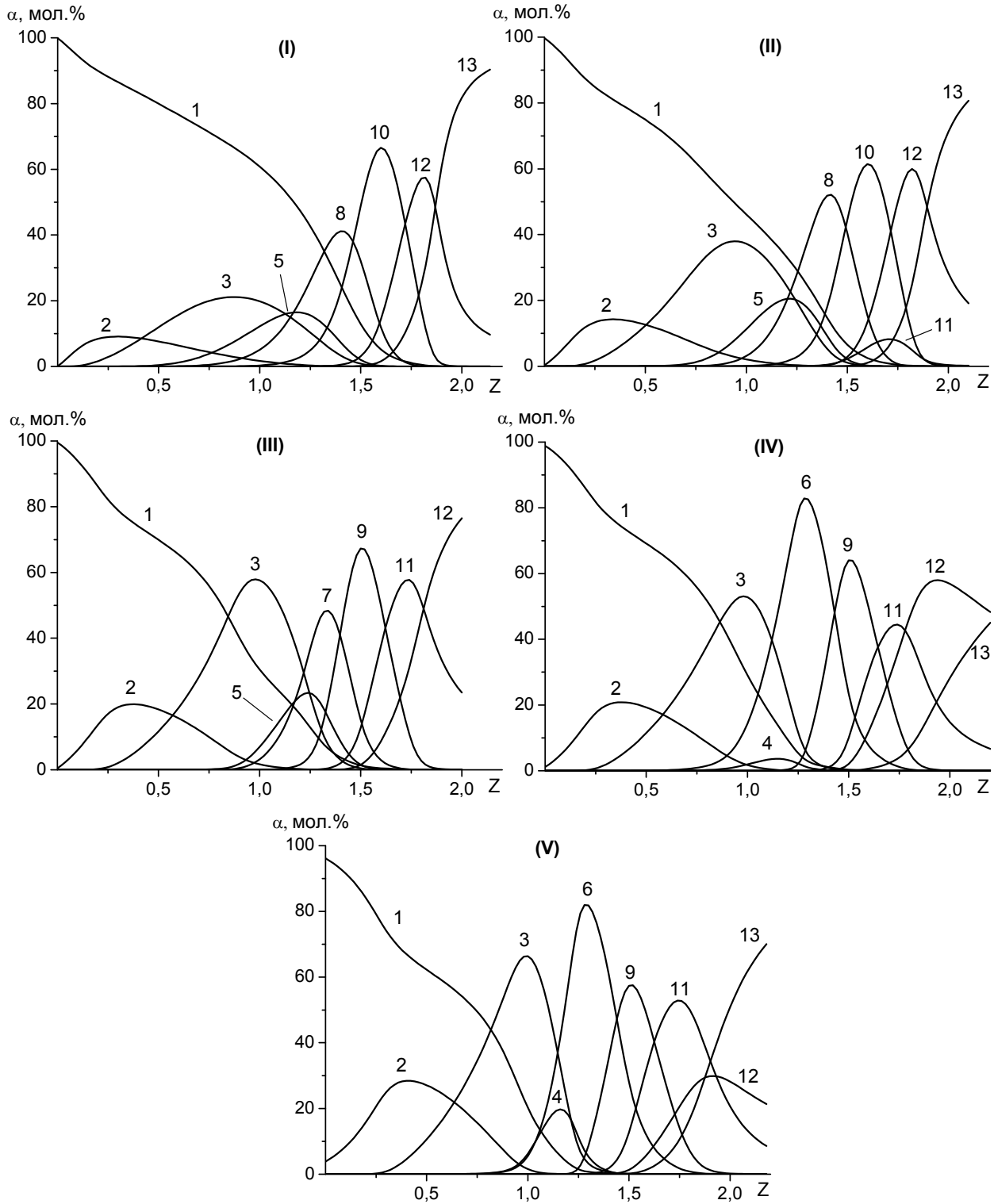
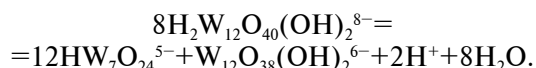
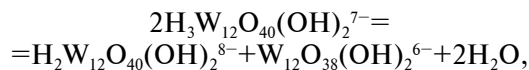


Рис. 2. Диаграммы распределения ИПВА в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ($C(\text{Na}_2\text{WO}_4)=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ионная сила $I(\text{NaCl})=0,10$ моль/л) при содержании глицерина 10 (I), 20 (II), 30 (III), 40 (IV), 50 (V) об. %:

- 1 – WO_4^{2-} ; 2 – $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$; 3 – $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$; 4 – $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$; 5 – $\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$; 6 – $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$;
 7 – $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$; 8 – $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$; 9 – $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$; 10 – $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$; 11 – $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$; 12 – $\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-}$;
 13 – $\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-$



В то же время при $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) \geq 40\%$ в растворе стабилен депротонированный паравольфрамат Б-анион, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$. В области существования метавольфраматов ($Z=1,4-1,6$), последние образуются при $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) \geq 30\%$, причем с ростом φ их содержание мало изменяется. При больших значениях кислотности отмечается высокое содержание декавольфрамат-аниона и его протонированных форм ($\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$ ($x=0-3$)), что делает такие растворы перспективными для синтеза солей с данными анионами.

Во всем интервале изменений состава растворителя отмечается рост значений $\lg K_C$ образования при увеличении φ , что также наблюдалось в системах H_2O –ДМФА и H_2O –ДМСО [7,10] и указывает на понижение склонности к диссоциации изополианионов в менее полярном растворителе.

Заключение

Методом рН-потенциометрического титрования проведено исследование состояния ИПВА ($\text{C}(\text{Na}_2\text{WO}_4)=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в водно-глицериновых растворах с $\varphi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)=10-50\%$. Полученные зависимости $\text{pH}=\text{f}(Z)$ использованы для математической обработки с помощью программы CLINP 2.1 (метод quasi-Newton). Подобраны модели равновесных процессов реакций образования ИПВА, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости $\text{pH}=\text{f}(Z)$. На основе рассчитанных значений логарифма концентрационных констант построены диаграммы распределения ИПВА в зависимости от Z раствора. При сравнения построенных диаграмм распределения с таковыми для водного раствора и систем H_2O –ДМФА и H_2O –ДМСО установлено, что разные формы декавольфрамат-аниона $\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$ появляются в среде с любым изученным содержанием глицерина. Таким образом, можно сделать вывод, что глицерин, так же как и ДМФА и ДМСО, оказывает стабилизирующее действие на образование декавольфрамат-аниона в растворе.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0119U100025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pope M.T.* Heteropoly and isopoly oxometalates. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. – 180 p.
2. *Cruywagen J.J., van der Merve I.F.J.* Tungsten (VI) equilibria: a potentiometric and calorimetric investigation // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1987. – No. 7. – P.1701-1705.
3. *Equilibrium* in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate $\text{B Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ / *Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M.* // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol.63. – No. 10. – P.1678-1689.
4. *Nandini Devi R., Burkholder E., Zubieta J.* Hydrothermal synthesis of polyoxotungstate clusters, surface-modified with M(II)-organonitrogen subunits // *Inorg. Chim. Acta* – 2003. – Vol.348. – P.150-156.
5. *Synthesis* of some group III decatungstates / *Belousova E.E., Krivobok V.I., Rozantsev G.M., Zemskova O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol.50. – No. 8. – P.1274-1278.
6. *Tavakoli-Hoseini N.* Tetrabutylammonium hexatungstate $[\text{TBA}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$: a novel heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of Hantzsch 1,4-dihydropyridines in solvent-free conditions // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2012. – Vol.57. – No. 4. – P.1432-1435.
7. *Equilibria* in the acidified aqueous-dimethylformamide solutions of tungstate-anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ / *Poimanova O.Yu., Radio S.V., Bilousova K.Ye., Baumer V.N., Rozantsev G.M.* // *J. Coord. Chem.* – 2015. – Vol.68. – No. 1. – P.1-17.
8. *Phase formation* in the system $\text{Co}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}-\text{H}_2\text{O}$. Synthesis, crystal structure and characterization of cobalt (II) decatungstate $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ / *Poimanova O.Yu., Radio S.V., Bilousova K.Ye., Khaustov D.V., Baumer V.N., Rozantsev G.M.* // *J. Coord. Chem.* – 2015. – Vol.68. – No. 23. – P.4170-4183.
9. *Hexakis(dimethylsulfoxide-O)-cobalt(II) hexatungstate*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OS})_6][\text{W}_6\text{O}_{19}]$: synthesis from aqueous-dimethylsulfoxide solution, crystal structure determination, FT-IR and Raman spectroscopy analysis, and surface micromorphology / *Poimanova O.Yu., Radio S.V., Medvid A.O., Kretova O.A., Bilousova K.Ye., Baumer V.N., Arzumanyan G.M., Doroshkevich N.V., Panyushkin V.T.* // *J. Coord. Chem.* – 2018. – Vol.71. – No. 3. – P.444-456.
10. *Isopoly tungstate anions* in water-dimethyl sulfoxide solutions / *Poimanova E.Yu., Radio S.V., Belousova E.E., Rozantsev G.M., Panyushkin V.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2018. – Vol.63. – No. 9. – P.1243-1250.
11. *Himeno S., Kitazumi I.* Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous- CH_3CN media // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – Vol.355. – P.81-86.
12. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. – Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьковском ун-те,

1981. – 152 с.

13. Холін Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхностях химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

14. Hastings J.J., Howarth O.W. A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1992. – No. 2. – P.209-215.

15. Truebenbach C.S., Hercules D.M., Houalla M. Characterization of isopoly tungstate using time-of-flight electrospray mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – Vol.369. – No. 3-4. – P.335-341.

Поступила в редакцию 14.01.2019

СТАН ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНІВ У ВОДНО-ГЛІЦЕРИНОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

О.М. Усачов, А.В. Русіч, М.П. Велічко, Г.М. Розанцев, С.В. Радіо

Методами рН-потенціометричного титрування та математичного моделювання за допомогою програми CLINP 2.1 для діапазону кислотності $Z = \nu(\text{HCl})/\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,0-2,2$ ($\nu(\text{HCl})$ та $\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ – число молей хлоридної кислоти та натрій вольфрамату, відповідно) досліджено комплексоутворення в водно-гліцериновій системі $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-NaCl-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ($C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, іонна сила $I(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л), об'ємний вміст гліцерину 10–50%). Підбрано моделі рівноважних процесів утворення ізополівольфрамат-аніонів, які адекватно описують експериментальні залежності $\text{pH} = f(Z)$. Методом Ньютона (quazi-Newton) розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення й побудовано діаграми розподілу ізополівольфрамат-аніонів у водно-гліцериновому розчині в залежності від Z. Виявлено, що на відміну від водного розчину та систем H_2O –диметилформамід (ДМФА) та H_2O –диметилсульфоксид (ДМСО), у водно-гліцериновому розчині утворюється тетравольфрамат-аніон ($\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$), який за послідовною реакцією перетворюється спочатку на гексавольфрамат-аніон ($\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$), а потім на гідропаравольфрамат Б-аніон ($\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{3-}$). При цьому варто відмітити, що в системах із гліцерином гексавольфрамат-аніон є рівноправним учасником послідовного процесу перетворення тетра-→гекса-→паравольфрамат Б-аніон, на відміну від систем, які містять ДМФА або ДМСО, де його концентрація лишалась стаціонарною за фіксованої кислотності. В зоні існування паравольфрамат-аніонів відбувається гідролітичне перетворення гідропаравольфрамат Б-аніону на пара- ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$) та гідрогептавольфрамат-аніони ($\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$). При цьому вміст останнього збільшується та стає домінуючим зі збільшенням вмісту гліцерину в розчині. Знайдено, що за $Z > 1,60$ спостерігається високий вміст декавольфрамат-аніону та його протонованих форм $\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$ ($x=0-3$), що робить такі розчини перспективними для синтезу солей декавольфраматів.

Ключові слова: ізополівольфрамат-аніон, декавольфрамат, комплексоутворення, рН-потенціометрія, водно-гліцеринове середовище, моделювання, рівновага.

STATE OF ISOPOLY TUNGSTATE ANIONS IN AQUEOUS-GLYCERINE SOLUTIONS

O.M. Usachev, A.V. Rysich, M.P. Velichko, G.M. Rozantsev, S.V. Radio *

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine
* e-mail: radio@donnu.edu.ua

The method of pH-potentiometric titration and mathematical simulation using CLINP 2.1 software in the acidity range $Z = \nu(\text{HCl})/\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.0-2.2$ (where $\nu(\text{HCl})$ and $\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ are the molar quantities of hydrochloric acid and sodium tungstate, respectively) were used to study complex formation in the aqueous-glycerine solution $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HCl-NaCl-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ($C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, ionic strength $I(\text{NaCl}) = 0.1$ mol/L, volume content of glycerine of 10 to 50%). Models of equilibrium processes of the formation of isopoly tungstate anions were developed which adequately describe the experimental dependences pH vs. Z. The Newton (quazi-Newton) method was used to calculate the logarithms of equilibrium concentration constants of the formation of isopoly tungstate anions. Diagrams of isopoly tungstate anions distribution as a function of acidity were plotted for aqueous-glycerine solutions. It was stated that tetratungstate anion ($[\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2]^{6-}$) is formed in aqueous-glycerine solutions, in contrast to aqueous solutions and H_2O -DMF (DMF is N,N-dimethylformamide) and H_2O -DMSO (DMSO is dimethyl sulfoxide) systems. Tetratungstate anion initially changes into hexatungstate ($[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$) and then transformed into acid paratungstate B anion ($[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{3-}$). At the same time, it is worth mentioning that hexatungstate anion fully participates in the consecutive process of tetra→hexa→paratungstate B anion transformations in solutions containing glycerine, while the concentration of $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ remains stationary at a fixed acidity in DMF or DMSO containing solutions. Hydrolytic conversion of acid paratungstate B anion into paratungstate ($[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$) and protonated heptatungstate ($[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$) anions occurs in the range of existence of paratungstate anions. The content of the protonated heptatungstate anions increases and becomes dominant as glycerine content in the solution grows. The behavior of decatungstate anion and its protonated forms was determined in relation to an increase in glycerine content. It was found that a high content of decatungstate anion and its protonated forms was observed at high Z values ($Z > 1.60$). This makes such solutions promising for the synthesis of salts with $\text{H}_x[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(4-x)-}$ ($x=0-3$) anions.

Keywords: isopoly tungstate anion; decatungstate; complex formation; pH potentiometry; aqueous-glycerine solution; modeling; equilibria.

REFERENCES

1. Pope M.T., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag, Berlin, 1983. 180 p.
2. Cruywagen J.J., van der Merwe I.F.J. Tungsten (VI) equilibria: a potentiometric and calorimetric investigation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1987, no. 7, pp. 1701-1705.
3. Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavalova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, vol. 63, pp. 1678-1689.

4. Devi R.N., Burkholder E., Zubieta J. Hydrothermal synthesis of polyoxotungstate clusters, surface-modified with M(II)-organonitrogen subunits. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, vol. 348, pp. 150-156.
5. Belousova E.E., Krivobok V.I., Rozantsev G.M., Zemskova O.V. Synthesis of some group III decatungstates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 50, pp. 1274-1278.
6. Tavakoli-Hoseini N. Tetrabutylammonium hexatungstate [TBA]₂[W₆O₁₉]: a novel heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of Hantzsch 1,4-dihydropyridines in solvent-free conditions. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2012, vol. 57, pp. 1432-1435.
7. Poimanova O.Yu., Radio S.V., Bilousova K.Ye., Baumer V.N., Rozantsev G.M. Equilibria in the acidified aqueous dimethylformamide solutions of tungstate-anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate [Ba(H₂O)₂(C₃H₇NO)₃]₂[W₁₀O₃₂]·(C₃H₇NO)₂. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, vol. 68, pp. 1-17.
8. Poimanova O.Yu., Radio S.V., Bilousova K.Ye., Khaustov D.V., Baumer V.N., Rozantsev G.M. Phase formation in the system Co²⁺-WO₄²⁻-H⁺-C₃H₇ON-H₂O. Synthesis, crystal structure and characterization of cobalt (II) decatungstate [Co(C₃H₇NO)₅]₂[W₁₀O₃₂]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, vol. 68, pp. 4170-4183.
9. Poimanova O.Yu., Radio S.V., Medvid A.O., Kretova O.A., Bilousova K.Ye., Baumer V.N., Arzumanyan G.M., Doroshkevich N.V., Panyushkin V.T. Hexakis(dimethylsulfoxide-O)-cobalt(II) hexatungstate, [Co(C₂H₆OS)₆][W₆O₁₉]: synthesis from aqueous dimethylsulfoxide solution, crystal structure determination, FT-IR and Raman spectroscopy analysis, and surface micromorphology. *Journal of Coordination Chemistry*, 2018, vol. 71, pp. 444-456.
10. Poimanova E.Yu., Radio S.V., Belousova E.E., Rozantsev G.M., Panyushkin V.T. Isopoly tungstate anions in water-dimethyl sulfoxide solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 63, pp. 1243-1250.
11. Himeno S., Kitazumi I. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous-CH₃CN media. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, vol. 355, pp. 81-86.
12. Aleksandrov V.V., *Kislotsnost' nevodnykh rastvorov* [Acidity of non-aqueous solutions]. Vishcha Shkola, Khar'kov, 1981. 152 p. (in Russian).
13. Kholin Yu.V., *Kolichestvennyy fiziko-khimicheskii analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: sodержatel'nyye modeli, matematicheskiye metody i ikh prilozheniya* [Quantitative physicochemical analysis of complex formation in solutions and on chemically modified silicas: content models, mathematical methods, and their applications]. Folio, Khar'kov, 2000. 288 p. (in Russian).
14. Hastings J.J., Howarth O.W. A ¹⁸³W, ¹H and ¹⁷O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1992, pp. 209-215.
15. Truebenbach C.S., Hercules D.M., Houalla M. Characterization of isopoly tungstate using time-of-flight electrospray mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 369, pp. 335-341.