

УДК 546.786'43+544.341.2+543.554.4+543.555.4

*О.М. Кордиш, Е.С. Дуванова, І.А. Книжник, С.В. Радіо, Г.М. Розанцев***МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГ У ПІДКИСЛЕНОМУ РОЗЧИНІ НАТРІЙ ОРТОВОЛЬФРАМАТУ ЗА ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ БАРІЮ(II)****Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна**

Методами рН-потенціометрії, математичного моделювання та кондуктометрії вивчено взаємодію в системі  $\text{Ba}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ , підкисленій до мольного співвідношення (кислотності)  $Z=\nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})=1,00$ , в інтервалі  $Z=0,60-2,00$  за температури  $298\pm 0,1$  К із фоновим електролітом  $\text{NaNO}_3$  ( $I=0,1-0,3$  моль/л). Методом Ньютона обчислено логарифми концентраційних констант рівноваги, методом Пітцера розраховано раніше невідомі логарифми термодинамічних констант і енергії Гіббса реакцій утворення іонних пар  $\text{BaOH}^+$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{6-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{5-}$ . Методом кондуктометричного титрування показано утворення частинок зі співвідношенням  $\text{Ba}^{2+}:[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}=1:1$  у розчинах. Запропоновано схему взаємних переходів між іонними парами в водному розчині. Із підкислених до різного значення кислотності розчинів  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  синтезовано барій(II) паравольфрамату Б:  $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=1,17$ ),  $\text{Na}_4\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=1,25$ ),  $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=1,33$ ). За допомогою ІЧ-спектроскопії показано, що ізополіаніон у складі солей відноситься до структурного типу паравольфрамату Б.

**Ключові слова:** координаційні сполуки, поліоксометалат, ізополівольфрамат, барій(II), іонні пари, іонна рівновага, математичне моделювання, ІЧ-спектроскопія.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2022-145-6-39-48**Вступ**

З аналізу літературних джерел [1,2], присвячених стану іонів вольфраму(VI), відомо, що в низькокислотному інтервалі  $Z=\nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})=1,00-1,25$  (де  $\nu(\text{H}^+)$  та  $\nu(\text{WO}_4^{2-})$  – це вихідні мольні кількості сильної кислоти (хлоридної або нітратної) та натрій вольфрамату, відповідно) в рівноважній суміші присутні аніони  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ ,  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ,  $[\text{H}_a\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$  (де  $a=0-1$ ), а у висококислотному інтервалі ( $Z=1,25-1,65$ ) – аніони  $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ ,  $[\text{H}_a\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$  (де  $a=2-3$ ) у водному розчині та  $[\text{H}_a\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(4-a)-}$  і  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  – у водно-органічному. В такому випадку в розчині натрій ортовольфрамату за  $Z=1,00$  теоретично можливе утворення до 100% гексавольфрамат-аніона  $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$  в разі мінімальної конкуренції з боку паравольфрамат-аніонів. У той же час, роз-

поділ іонів, наведений у [3], показав, що за  $Z=1,00$  у розчині в рівноважній суміші з  $\text{WO}_4^{2-}$  та  $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$  знаходиться майже 50% аніона паравольфрамату Б  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ , домінування якого ускладнює синтез гексавольфраматів і дозволяє передбачити можливість синтезу паравольфраматів із такого розчину.

Потрібно зазначити, що цілком ймовірним, незважаючи на високу діелектричну проникливість водного розчину, виглядає також електростатична взаємодія між ізополівольфрамат-аніонами (ІПВА) та катіонами металів, якій сприяють високі заряди поліоксометалат-аніонів. Так, в останніх дослідженнях стану ІПВА до складу моделей іонних рівноваг було включено не тільки реакції утворення індивідуальних ІПВА, але й реакції утворення частинок типу  $[\text{M}^{n+}, \text{IPVA}]$  [4,5].

© О.М. Кордиш, Е.С. Дуванова, І.А. Книжник, С.В. Радіо, Г.М. Розанцев, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Modeling of equilibria in an acidified solution of sodium orthotungstate in the presence of barium(II) ions*

Інтерес до вивчення барію поліоксовольфраматів обумовлений перспективами їх застосування як каталізаторів реакцій розкладу води й виділення кисню. Так, у [6] повідомлялося, що  $\text{Ba}_3[\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2[\text{PW}_9\text{O}_{34}]_3]\cdot 55\text{H}_2\text{O}$  переважає сучасний каталізатор  $\text{IrO}_2$  в кислому середовищі навіть за  $\text{pH} < 1$ . Разом з тим, в літературі наявна невелика кількість відомостей про синтез барій(II) ізополівольфраматів, що є доволі несподіваним, адже великий іонний радіус (0,143 нм) дозволяє зробити припущення, що барій(II) може бути добрим реагентом-осадником для ІПВА. Так, важкорозчинні рентгеноаморфні ізополівольфрамат  $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=1,17$ ),  $\text{Ba}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2\cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=1,29$ ) та  $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=1,50$ ) були виділені з підкислених водних розчинів натрій ортовольфрамату [7]. Із підкисленого до  $Z=1,60$  водно-органічного розчину (вода:диметилформамід=60%:40%) було виділено та структурно охарактеризовано барій декавольфрамат  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]\cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  [2]. Із середовища ацетонітрил:вода:диметилформамід і з використанням  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  як прекурсора було синтезовано та досліджено методом РСА  $[\text{Ba}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot \text{H}_2\text{O}$  з аніоном зі структурою Кеггіна [8]. Інформація про методики синтезу подвійних солей барій(II) паравольфраматів Б є також обмеженою. Наявні відомості тільки про будову подвійного натрію-барію(II) паравольфрамату Б з молекулярною формулою  $\text{Ba}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 29,5\text{H}_2\text{O}$ , який одержано досить незвичайним способом – із водного розчину суміші  $\text{Na}_{12}[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]\cdot 44\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_9[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  за температури 343 К та  $\text{pH}$  6,5, значення якого підтримували розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [9].

Така достатньо невелика кількість робіт присвячених синтезу барій(II) поліоксовольфраматів залишає простір для подальших досліджень. Разом з тим, відсутність інформації про поведінку  $\text{WO}_4^{2-}$  в підкислених розчинах за присутності  $\text{Ba}^{2+}$  вказує на те, що має сенс спочатку дослідити можливість взаємодії між катіонами  $\text{Ba}^{2+}$  та ІПВА, що може помітно вплинути на добування Ва(II)-вмісних ізополівольфраматів із підкислених водних розчинів натрію вольфрамату за низької кислотності. Безумовно, таке дослідження повинно спиратися на вже відомий стан аніонів вольфраму(VI) у водних розчинах. Тому в цій роботі здійснено рН-потенціометричні та кондуктометричні дослідження рівноваг у підкислених розчинах натрію вольфрамату, визначено термодинамічні характеристики

цих рівноваг, синтезовано тверді фази, які було виділено з розчинів за  $Z=1,17$ ; 1,25 і 1,33 та охарактеризовано методами хімічного елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

#### *Експериментальна частина*

##### *Вихідні речовини*

Для здійснення досліджень було використано  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а),  $\text{HNO}_3$  (х.ч),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а),  $\text{NaNO}_3$  (ч.д.а.), водні розчини яких приготовлено на бідистильованій воді, очищеній від  $\text{CO}_2$ . Встановлення точних концентрацій розчинів проведено за описаними в [7] методиками.

##### *рН-потенціометричні дослідження*

Дослідження взаємодій у водному розчині  $\text{Ba}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+(Z=1,00)-\text{H}_2\text{O}$  здійснено методом рН-потенціометричного титрування розчином кислоти або лугу в зонах  $Z=1,0-2,00$  і  $Z=1,0-0,60$ , відповідно, за початкової концентрації натрію вольфрамату  $C_w=0,010$  моль/л та іонних силах  $I=0,10$ ; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 моль/л. Іонну силу створювали додаванням необхідної кількості 2 моль/л розчину натрій нітрату. Значення рН (точність  $\sigma \pm 0,04$ ) вимірювали на іономітрі «Hanna Instruments рН 211» у термостатованих за  $298,15 \pm 0,10$  К розчинах із кроком титрування  $\Delta Z=0,02$ . Індикаторним електродом був селективний за відношенням до протонів скляний електрод «НІ 1131В» із ізопотенціальною точкою  $\text{pH}_i=7,0 \pm 0,3$  рН та  $E_i=-25 \pm 10$  мВ; незначні відхилення температур компенсовано термокомпенсатором ТДЛ-1000. Калібрування електрода виконано стандартними буферними розчинами: калій тетраоксалатом

$(\text{KHC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рН 1,68),

калій гідрофталатом  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$  (рН 4,01), натрій тетраборатом  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (рН 9,18).

##### *Методи математичного моделювання рівноваг у розчині*

Побудову математичної моделі в системі  $\text{Ba}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+(Z=1,00)-\text{H}_2\text{O}$  у програмі CLINP 2.1 [10] було зведено до послідовного пошуку такої моделі, яка у вигляді закону діючих мас і матеріального балансу адекватно описує результати фізико-хімічних вимірювань. Для цього спочатку було сформовано сукупність найбільш вірогідних за умов дослідження реакцій утворення комплексів, а потім виконано послідовне ускладнення моделей шляхом введення (виведення) в їх склад (зі складу) тільки тих частинок, які зменшували відхилення розрахованих параметрів у порівнянні з експериментально отриманими. Для кожної точки кривої було знайдено різницю:

$$\Delta_k = [\text{H}^+]^{(\text{розр})} - [\text{H}^+]^{(\text{експ})},$$

де  $[\text{H}^+]^{(\text{розр})}$  та  $[\text{H}^+]^{(\text{експ})}$  – розраховані та експериментальні значення рівноважної концентрації протонів, відповідно, і за всією залежністю було мінімізовано значення критеріальної функції (CF):

$$CF = \sum_{k=1}^N F(w_k \Delta_k^2),$$

де  $w_k$  – статистична вага  $k$ -го вимірювання, пов'язана з оцінювання дисперсії  $S^2(\Delta_k)$ ;  $F$  – деяка функція;  $N$  – кількість точок досліджуваної серії,  $k=1, 2, \dots, N$ :

$$w_k = \frac{1}{S^2(\Delta_k)} = \frac{1}{([\text{H}^+]_k^{(e)})^2} \cdot \frac{1}{S_r^2},$$

де  $S(\Delta_k)$  – середньоквадратичне відхилення  $\Delta_k$ .

Відносну похибку  $S_r$  вимірювань рН прийнято рівною 0,05. Моделі вважали адекватними, якщо виконувалася нерівність [11]:

$$\chi_{\text{exp}}^2 = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha),$$

де  $S_0^2$  – залишкова дисперсія;  $\chi_f^2(\alpha)$  – критерій статистичного розподілу для  $f$  ступенів свободи за заданого рівня значимості  $\delta$  ( $\delta=0,05$ ) [11]:

$$S_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2.$$

Таким чином, для математичного відтворення експериментальних даних (залежностей  $\text{pH}=f(Z)$ ) було створено модель найбільш вірогідних взаємодій між ПВА та катіонами Ва(II) на основі теоретичних даних, що є ефективним способом досягнення збіжності розрахункових та експериментальних результатів.

При математичному моделюванні (з коефіцієнтом довірчої імовірності 0,95) було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги  $\lg K_c$  для реакцій утворення іонних пар  $\text{BaOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}; \text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}; \text{Ba}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}; \text{Ba}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}; \text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{6-}$  і  $\text{Ba}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{5-}$ .

Отриманий за різних значень іонної сили набір  $\lg K_c$  було використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант  $\lg K^0$  методом Пітцера [12,13]. Значення  $\lg K^0$  знайдено шляхом екстраполяції залежності  $\lg K_c=f(\mu)$  на

$\mu=0$ , моль/кг. Для цього значення молярної концентрації фоновому електроліту перераховано на моляльну концентрацію ( $C_m$ ) за рівнянням:

$$C_m = \frac{C(\text{NaNO}_3)}{\rho - \frac{C(\text{NaNO}_3) \cdot M(\text{NaNO}_3)}{1000}},$$

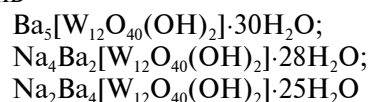
де  $\rho$  – експериментально виміряна густина розчину ( $\text{г/см}^3$ ).

#### Кондуктометричне титрування

Значення електропровідності розчину ( $\kappa$ ,  $\text{мкСм/см}$ ) виміряне кондуктометром лабораторним DDS-308A (ULAB) за  $T=298,15$  К (похибка 0,5%). Незначні відхилення температур компенсовано термокомпенсатором TDS. Кондуктометричні дослідження здійснено у розчині натрій ортовольфрамату ( $C_w=0,01$  моль/л), підкисленому нітратною кислотою до  $Z=1,00$ , який титрували розчином  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $C_{\text{Ba}}=0,0147$  моль/л) за інтенсивного перемішування до співвідношення  $\nu(\text{Ba}^{2+}):\nu(\text{WO}_4^{2-})=2,8:12$ . Під час збільшення вмісту барію в розчині починав випадати осад білого кольору, що призводило до неконтрольованої зміни концентрації реагуючих компонентів. У подальшому будували графік залежності значення електропровідності від співвідношення компонентів  $\kappa=f(n)$ , де  $n=\nu(\text{Ba}^{2+}):\nu(\text{WO}_4^{2-})$ . Обернена величина  $1/n$  показує число моль вольфраму, яке припадає на 1 моль барію.

#### Методика синтезу та хімічного елементного аналізу

Для синтезу солей у розчинах натрій ортовольфрамату ( $C_w=0,01$  моль/л) створювали кислотності  $Z=1,17; 1,25; 1,33$  шляхом додавання розрахованої кількості  $\text{HNO}_3$ . Далі за інтенсивного перемішування додавали краплями розчин  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  до співвідношення  $C(\text{WO}_4^{2-}):C(\text{Ba}^{2+})=12:1$ . Одержані гомогенні розчини перемішували за температури  $T=298$  К протягом 1 год, залишали відкритими на повітрі, а приблизно через 2–3 тижні після приготування вихідних систем спостерігали утворення безбарвних кристалів



за відповідного значення  $Z$ . Вміст W(VI) (гравіметрична форма  $\text{WO}_3$ ,  $\delta=0,5\%$ ) та Ва(II) (гравіметрична форма  $\text{BaSO}_4$ ,  $\delta=0,5\%$ ) у кристалах визначали за процедурою, описаною в [7], а вміст води в складі солей визначали гравіметрично прожарюванням наважок сухих зразків за  $T=773$  К

протягом 2 год. В одержаних солях із великою ймовірністю буде міститися натрій(I) із вихідного  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , вміст якого обчислено у вигляді  $\text{Na}_2\text{O}$  за різницею після врахування процентного вмісту  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{BaO}$ .

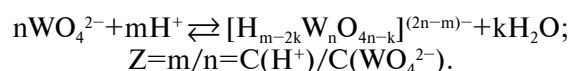
#### ІЧ-спектроскопічний аналіз

Для ідентифікації аніонів у складі синтезованих солей використано ІЧ-спектроскопічний аналіз повітряно-сухих зразків. ІЧ-спектри записано на ІЧ-спектрометрі із перетворювачем Фур'є FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в інтервалі хвильових чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Для цього наважку солі  $0,0030\text{ г}$  перетирали з  $0,6000\text{ г}$  кристалічного  $\text{KBr}$  (ос.ч.) та спресовували в тонкі диски. Віднесення коливань в ІЧ-спектрах проведено за даними [1,2,15].

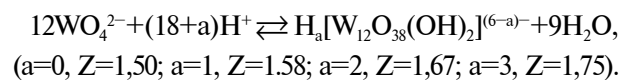
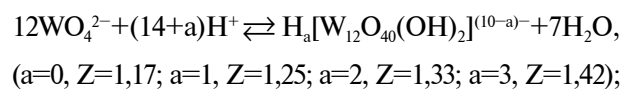
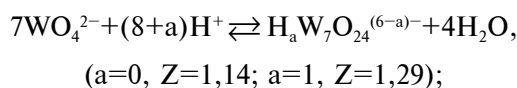
#### Результати та їх обговорення

Дослідження взаємодій у водному розчині системи  $\text{Ba}^{2+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+$  ( $Z=1,00$ )– $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_w=0,01$  моль/л)

Загальновідомо, що в підкислених водних розчинах ортовольфрамат-аніону  $\text{WO}_4^{2-}$  відбуваються процеси поліконденсації, які приводять до утворення ІПВА відповідно до загальної схеми [1,2]:

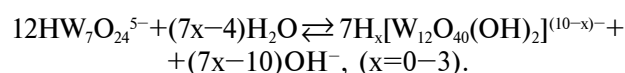


Активну участь у таких реакціях беруть протони  $\text{H}^+$ , кількість яких зручно задавати величиною кислотності  $Z$ , а теоретична величина останньої дозволяє фіксувати зону максимального вмісту конкретного ІПВА в розчині. В інтервалі  $Z=0\text{--}2$ , яка охоплює слабколужне, нейтральне та слабкокисле значення рН, у розчині зберігаються аніонні форми вольфраму(VI), серед яких превалюють гепта- і додека-поліоксовольфрамат, що утворюються за наступними реакціями [1,2]:



Відомо [1,3], що під час приготування розчинів спочатку може утворюватися гідрогептавольфрамат-аніон, який із часом може переходити в протоновані аніони паравольфрамату Б у

результаті гідролізу:



Можна помітити, що під час утворення ІПВА в розчині вирішальне значення мають катіони  $\text{H}^+$ , тому процеси поліконденсації зручно вивчати методом рН-потенціометрії з наступним комп'ютерним моделюванням рівноваг. До того ж, рівноважну концентрацію іона  $\text{H}^+$ , який бере участь у реакціях, можна дуже точно знайти експериментально і в подальшому використовувати для контролю якості моделювання через закон балансу зарядів.

Результатом рН-потенціометричних досліджень взаємодій у розчині  $\text{Ba}^{2+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+$  ( $Z=1,00$ )– $\text{H}_2\text{O}$  із мольним співвідношенням  $C(\text{Ba}^{2+}):C(\text{WO}_4^{2-})=1:12$  за  $T=298\text{ К}$ ,  $I(\text{NaNO}_3)=0,1$  моль/л є інтегральна крива залежності  $\text{pH}=f(Z)$  (рис. 1). На кривій спостерігається два «стрибки» рН, які за зоною кислотності відповідають утворенню паравольфрамат- та метавольфрамат-аніонів. Із урахуванням можливих процесів поліконденсації, широкий інтервал  $Z$  стрибків не може відповідати утворенню тільки одного або двох ізополіаніонів, а фіксує одночасно утворення декількох частинок за послідовно-паралельними реакціями, як це було встановлено для підкислених розчинів  $\text{WO}_4^{2-}$ , які не містили  $\text{M}^{2+}$  [1,2]. Таку можливість підтверджує і диференціальна залежність  $\Delta\text{pH}/\Delta Z=f(Z)$  (рис. 1), на якій фіксується низка екстремумів у зонах, які відповідають утворенню вищезазначених ІПВА.

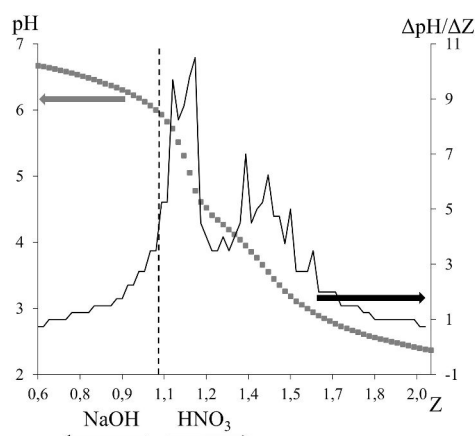


Рис. 1. Інтегральна (точки,  $\text{pH}=f(Z)$ ) і диференціальна (лінія,  $\Delta\text{pH}/\Delta Z=f(Z)$ ) криві титрування для розчину  $\text{Ba}^{2+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+$  ( $Z=1,00$ )– $\text{H}_2\text{O}$  за  $T=298\text{ К}$ ,  $I(\text{NaNO}_3)=0,1$  моль/л

Враховуючи наявність і положення низки екстремумів на диференціальній кривій, стартова модель включала тільки реакції утворення ИПВА, раніше описані в [1–3]:  $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ ,  $[W_7O_{24}]^{6-}$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ,  $[W_{12}O_{38}(OH)_7]^{6-}$ ,  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  та їх протоновані форми. Виявилось, що використання в хімічних моделях різноманітних комбінацій цих іонів мало незадовільні статистичні характеристики, в першу чергу критеріальну функцію (CF) і глобальний критерій адекватності ( $\chi^2_{\text{exp.}}$ ). Так, Модель 1 на основі одного з останніх вивчених і наведених в літературі стану іонів W(VI), яка містила  $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ,  $H[W_7O_{24}]^{5-}$ ,  $[W_{12}O_{38}(OH)_7]^{6-}$ ,  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ , мала CF=142,37 та  $\chi^2_{\text{exp.}} > \chi^2_{f,\alpha=0,05}$  (377,11 > 84,82) і надалі була відбракована. Була перевірена можливість опису результатів експерименту Моделлю 2, запропонованою в [4], яка включала частинки, в яких катіони  $Ba^{2+}$  зв'язані ковалентним зв'язком із термінальними атомами кисню орто-, гекса- і гептавольфрамат-аніонів:  $[BaWO_4]$ ,  $[Ba(HWO_4)]^+$ ,  $[Ba(H_2W_6O_{22})]^{4-}$ ,  $[Ba(H_6W_6O_{22})]$ ,  $[Ba(HW_7O_{24})]^{3-}$ ,  $[Ba(H_3W_7O_{24})]^-$ . З'ясувалося, що ця модель також не є адекватною результатам експерименту, з огляду на високі значення статистичних критеріїв:  $\chi^2_{\text{exp.}} > \chi^2_{f,\alpha=0,05}$  (99,15 > 58,12) та CF=125,84.

У такому випадку мало сенс перевірити, чи взагалі реагують катіони  $Ba^{2+}$  з ИПВА у цих умовах. З цією метою було виконано вивчення взаємодії катіонів  $Ba^{2+}$  з підкисленим до  $Z=1,00$  розчином натрій ортовольфрамату ( $I=0,1$  моль/л) методом кондуктометрії. Залежність зміни електропровідності від співвідношення  $\nu(Ba^{2+}):\nu(WO_4^{2-})$  (рис. 2) складається зі спадаючої та зростаючої частин. Для обох частин за методом найменших квадратів проведено лінії тренду та визначені рівняння прямих:  $\alpha_1 = -409,66n + 1094,70$  і  $\alpha_2 = 800,91n + 989,34$ . Точка перегину прямих відповідає екстремальному значенню  $n=0,08703$ , зворотне співвідношення яких дорівнює  $\sim 12$ , що вказує на взаємодію  $Ba^{2+}$  з паравольфрамат-аніоном  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ , а не з орто-, гекса- та гептавольфрамат-аніонами, як це зазначено у [4]. В останньому не доведено, а тільки постульовано, що між катіоном і аніоном утворюються ковалентні хімічні зв'язки, тому далі розглядається можливість утворення між ними іонних асоціатів, завдяки сприянню високого заряду аніона.

Враховуючи результати кондуктометричних досліджень, на наступній стадії математичного моделювання до моделі включались набори іонних асоціатів (далі іонних пар) між катіонами  $Ba^{2+}$  та різними ИПВА у співвідношенні

$n=\nu(Ba^{2+}):\nu(WO_4^{2-})=1:12$ . Було апробовано велике різноманіття можливих комбінацій іонних пар і виявилось, що тільки комбінація частинок у Моделі 3, яка включала  $BaOH^+$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{5-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $[W_{12}O_{38}(OH)_7]^{6-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $H[W_{12}O_{38}(OH)_7]^{5-}$ , адекватно описала результати експерименту, мала хороші статистичні характеристики (CF=23,56,  $\chi^2_{\text{exp.}} < \chi^2_{f,\alpha=0,05}$  (3,79 < 84,82)) та не була надлишковою відповідно до елементів матриці Якобі [10].

Слід підкреслити, що якісний склад Моделі 3 суттєво відрізняється від складу моделей, які описували процеси поліконденсації ортовольфрамат-аніонів у його підкислених розчинах за відсутності двозарядних катіонів [1–3]. У першу чергу мова йде про відсутність за  $Z \leq 1,00$  гексавольфрамат-аніона  $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ , утворення якого можна було очікувати за цієї величини  $Z$ . У моделях, визначених у [1–3], іон  $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$  має стаціонарну концентрацію за низьких значень  $Z$  і саме з нього утворюються гепта- та додека- форми паравольфрамат-аніонів. У Моделі 3 не зафіксовано утворення гептамерних аніонів  $H_nW_7O_{24}^{(6-a)-}$ , які існують у розчині в інтервалі  $Z$  від 1,00 до 1,35, і якщо апротонна форма вимагає особливих умов і не завжди утворюється, то монопротонувана форма  $H[W_7O_{24}]^{5-}$  є достатньо стабільною в розчині і переходить у протоновані паравольфрамати про-

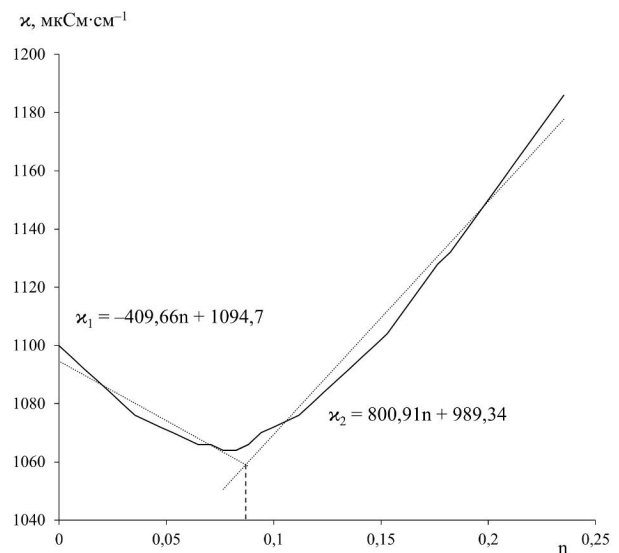
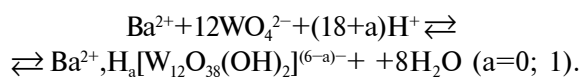
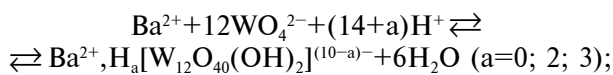


Рис. 2. Графік залежності електропровідності ( $\rho$ , мкСм/см) від мольного співвідношення  $n=\nu(Ba^{2+}):\nu(WO_4^{2-})$ , пунктирною лінією показано лінії тренду, отримані за МНК

тягом суттєвого часу. Безумовно, утворення гідрогептавольфраамат-аніону в досліджуваних умовах у розчині очікувалося. Виявилось, що додавання до розчину двозарядного катіону стабілізує в ньому тільки високозарядні  $H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$  і  $H_a[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$  додекаформи ІПВА, можливою причиною чого може бути утворення іонних асоціатів.

На основі розрахованих для цієї моделі логарифмів концентраційних констант утворення іонних пар із мономерних іонів за  $I=0,1$  моль/л (табл. 1) було побудовано діаграму розподілу іонних пар в залежності від  $Z$  (рис. 3).

Таким чином, за присутності двозарядного катіону стан іонів вольфраму(VI) змінюється та зводиться по суті до перебігу всього двох реакцій, які включають процеси поліконденсації та протонування тільки додекамерних ІПВА та утворення іонних пар:



Схожа ситуація з утворенням тільки пара-

Таблиця 1  
Значення логарифмів концентраційних констант для реакцій утворення іонних пар

lgK <sub>C</sub> за значення іонної сили I (моль/л) (S)*				
0,1	0,15	0,20	0,25	0,30
$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \rightleftharpoons BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$				
115,2 (0,41)	114,8 (0,32)	114,5 (0,17)	114,3 (0,03)	117,1 (0,19)
$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$				
120,5 (0,36)	120,4 (0,31)	119,3 (0,26)	122,2 (0,11)	124,3 (0,19)
$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}, H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$				
128,9 (0,17)	128,8 (0,43)	127,4 (0,18)	126,9 (0,27)	127,8 (0,17)
$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 17H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}, H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$				
132,4 (0,46)	131,4 (0,21)	130,9 (0,05)	132,7 (0,16)	132,5 (0,34)
$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 18H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}, [W_{12}O_{18}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$				
135,7 (0,27)	135,4 (0,55)	136,6 (0,12)	136,3 (0,60)	137,5 (0,18)
$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 19H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}, H[W_{12}O_{18}(OH)_2]^{5-} + 8H_2O$				
137,7 (0,37)	137,0 (0,32)	137,8 (0,10)	138,3 (0,33)	139,6 (0,11)

\*Примітка: \* – В дужках вказані значення середньоквадратичних відхилень S.

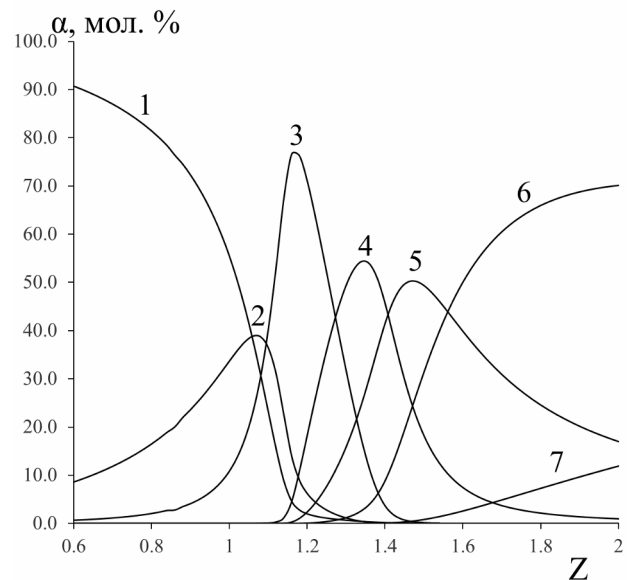
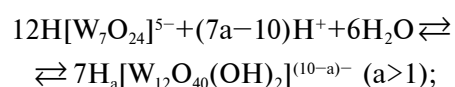
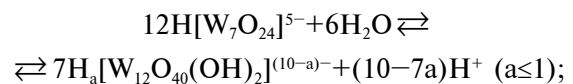
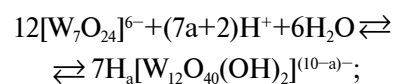
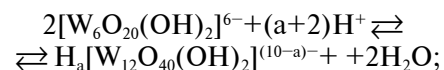
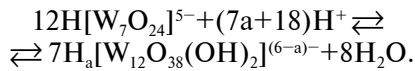


Рис. 3. Діаграма розподілу частинок у розчині

- $Ba^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ (Z=1,00) - H_2O$ : 1 –  $WO_4^{2-}$ ;  
2 –  $BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ; 3 –  $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ;  
4 –  $Ba^{2+}, H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$ ; 5 –  $Ba^{2+}, H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{5-}$ ;  
6 –  $Ba^{2+}, [W_{12}O_{18}(OH)_2]^{6-}$ ; 7 –  $Ba^{2+}, H[W_{12}O_{18}(OH)_2]^{5-}$

вольфраамат- та метавольфраамат-аніонів ( $H_a[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$  і  $H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ ) вже мала місце у випадку використання  $CH_3COOH$  для підкислення розчину замість сильної нітратної кислоти [14]. У разі слабкої кислоти утворюються ацетатні буферні розчини, які нівелюють зміну рН зі зростанням  $Z$  і стабілізують існування паравольфраамат Б-аніонів у інтервалі  $Z=1,00-1,45$ . У випадку утворення іонних пар, замість стабілізації рН відбувається зсув рівноваг реакцій переходу гекса- та гептавольфраамат-аніонів у паравольфраамат- та метавольфраамат-аніони за рахунок зменшення концентрації останніх у результаті утворення ними іонних асоціатів:



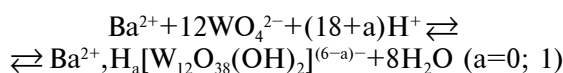
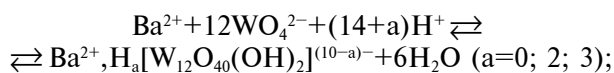


Отримані результати свідчать про те, що, як і у випадку використання ацетатної кислоти, утворення паравольфраматів буде відбуватися в неочікувано широкому інтервалі кислотності,  $Z=1,00-1,50$ . Утворенням іонних асоціатів можна в деякій мірі пояснити і той факт, що серед ізополівольфраматів найбільше синтезовано саме солей із аніоном паравольфрамату Б, а умови їх синтезу часто не відповідають теоретичній кислотності утворення  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$  ( $Z=1,17$ ).

*Розрахунок термодинамічних характеристик*

Логарифми концентраційних констант рівноваги  $\lg K_C$ , отримані в ході моделювання за програмою CLINP 2.1 для реакцій утворення іонних пар  $\text{BaOH}^+$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{6-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{5-}$  (табл. 1), залежать від концентрації як вихідних речовин, так і фонового електроліту, який додавали у великому надлишку в порівнянні з вихідними речовинами для підтримання постійного значення іонної сили розчину з метою як зниження впливу іонів, що утворюються під час реакції, так і протиіонів вихідних речовин. Тому такі константи не вдається використовувати як еталонні значення, на відміну від логарифмів термодинамічних констант  $\lg K^0$ , які не залежать від природи та концентрації іонів у розчині та які має сенс визначити.

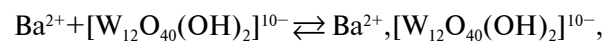
Значення  $\lg K_C$  для реакцій утворення іонних пар  $\text{BaOH}^+$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{6-}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{5-}$  з мономерних іонів під час підкислення розчину



за відповідних значень іонної сили були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант  $\lg K^0$  за методом Пітцера [12,13] шляхом екстраполяції залежності  $\lg K_C=f(\mu)$  на значення  $\mu=0$  моль/кг. Результати такого розрахунку  $\lg K^0$  для реакцій утворення іонних пар приведено в табл. 2 та на рис. 4. Наявність термодинамічних констант дає можливість розрахувати енергії Гіббса реакцій утворення іонних пар із мономерних іонів за формулою:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0, \text{ або } \Delta_r G^0 = -2,303 RT \lg K^0.$$

В літературі наведено стандартну енергію Гіббса утворення  $\Delta G^0_{\text{ІПВА}}$  для апротонного аніону паравольфрамату Б [3], для якого вона дорівнює  $\Delta G^0_{\text{ІПВА}} = -703,9$  кДж/моль. Скориставшись цією величиною та  $\Delta_r G^0 = -719,0$  кДж/моль, наведеною в табл. 2, можна оцінити енергію Гіббса утворення іонного асоціата між катіонами  $\text{Ba}^{2+}$  та паравольфрамат Б-аніонами ( $\Delta G^0_x$ ) за реакцією:



$\Delta G^0_x = -719,0 - (-703,9) = -15,1$  кДж/моль, якій відповідає  $\lg K_x = 2,64$ . Невелике значення цієї величини побічно підтверджує утворення іонних асоціатів, тоді як під час утворення ковалентних зв'язків між барієм і термінальними атомами кисню, на що вказували автори [4], ці величини повинні бути суттєво більшими.

*Синтез і дослідження барію(II) паравольфраматів Б*

Результати виконаного моделювання свідчать про те, що в підкисленому розчині натрію ортовольфрамату за присутності катіонів барію(II) стабілізуються виключно аніони паравольфрамату Б. Було показано, що можливою причиною цього є взаємодія між катіонами барію(II) та цими аніонами з утворенням іонних

Таблиця 2

Термодинамічні константи та вільні енергії Гіббса для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів

Реакція	$\lg K^0 \pm \delta^*$	$\Delta_r G^0$ , кДж/моль
$\text{Ba}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BaOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} + 5\text{H}_2\text{O}$	$120,33 \pm 0,10$	$-686,9 \pm 0,6$
$\text{Ba}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$125,95 \pm 0,15$	$-719,0 \pm 0,9$
$\text{Ba}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$130,04 \pm 0,09$	$-742,4 \pm 0,5$
$\text{Ba}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$135,09 \pm 0,21$	$-771,2 \pm 1,2$
$\text{Ba}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{6-} + 8\text{H}_2\text{O}$	$135,87 \pm 0,33$	$-775,6 \pm 1,9$
$\text{Ba}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 19\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{5-} + 8\text{H}_2\text{O}$	$139,81 \pm 0,07$	$-798,1 \pm 0,4$

Примітка: \* -  $\delta$  - статистична невизначеність.

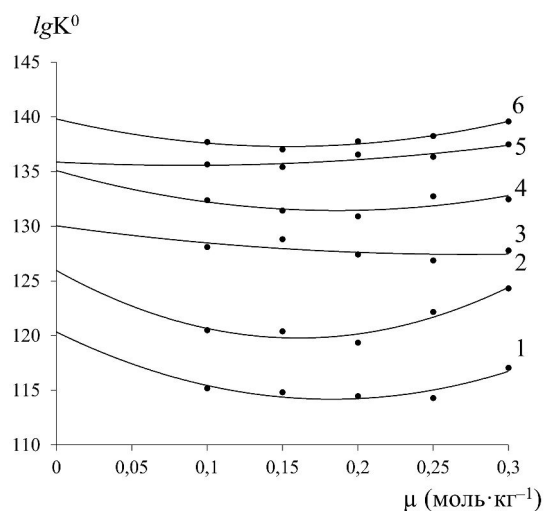


Рис. 4. Результати розрахунку логарифмів термодинамічних констант утворення йонних пар:  
 1 –  $\text{BaOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ; 2 –  $\text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ;  
 3 –  $\text{Ba}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$ ; 4 –  $\text{Ba}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$ ;  
 5 –  $\text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{6-}$ ; 6 –  $\text{Ba}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_2]^{5-}$

пар. Цікаво було перевірити чи зберігається асоціат під час синтезу, чи катіон стає зовнішньо-сферним, і яка саме сіль буде утворюватися в такому розчині, наприклад за  $Z=1,17$ .

З метою отримання барій(II) паравольфрамату Б було приготовано розчин за  $Z=1,17$ :  $\text{WO}_4^{2-}$  (0,1000 моль/л)– $\text{H}^+$  (0,1170 моль/л)– $\text{Ba}^{2+}$  (0,0083 моль/л)– $\text{H}_2\text{O}$ , який витримували за  $T=293\text{--}298\text{ K}$  протягом тижня до утворення білого достатньо дрібного осаду. Далі стакан із маточним розчином та осадом помістили до холодильника ( $T=278\text{ K}$ ) і витримували тиждень для укрупнення осаду. Після цього осад було відфільтровано на фільтрі «синя стрічка», промито холодною дистильованою водою, висушено на повітрі до постійної маси. Далі одержа-

ний білий порошок підлягав елементному аналізу на вміст основних компонентів, а результати цього аналізу дозволили встановити мольне співвідношення між оксидами елементів у синтезованій сполуці:  $\text{BaO}\cdot 2,40\text{WO}_3\cdot 6,20\text{H}_2\text{O}$ . Для розшифровки аніона в цій сполуці було використано ІЧ-спектроскопічний аналіз завдяки тому, що смуги поглинання в ІЧ-спектрах ізополівольфраматів характеристичні як за положенням, так і за інтенсивністю і отримано наступні максимуми ( $\text{cm}^{-1}$ ) смуг поглинання: 440 сер ( $\delta(\text{W-O-W})$ ), 494 сл, 706 с, 734 с, 774 сер, 814 ср, 842 сер, 878 сер, ( $\nu(\text{W-O-W})$ ), 938 с ( $\nu(\text{W=O})$ ), 1628 с ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 3340 сл ( $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ) (рис. 5).

Наступним кроком було перевірити, як вплине підвищення кислотності до значення  $Z=1,25$  на продукти синтезу. Тому був створений розчин із вихідними даними:  $\text{WO}_4^{2-}$  (0,1000 моль/л)– $\text{H}^+$  (0,1250 моль/л)– $\text{Ba}^{2+}$  (0,0083 моль/л)– $\text{H}_2\text{O}$ , який також, як і в попередньому випадку, залишався за кімнатної температури. За 13 днів було помічено появу безбарвних зародків кристалів, які вилучили ще через 20 днів, коли було досягнуто їх збільшення. Хімічний аналіз дозволив встановити мольне співвідношення:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{BaO}\cdot 6,0\text{WO}_3\cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$ . ІЧ-спектроскопічний аналіз підтвердив присутність аніону паравольфрамату Б ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 420 с ( $\delta(\text{W-O-W})$ ), 539 сл, 701 с, 742 с, 788 сер, 840 с, 866 сер ( $\nu(\text{W-O-W})$ ), 939 с ( $\nu(\text{W=O})$ ), 1630 с ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 3437 сл ( $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ). На основі усіх отриманих даних для цієї сполуки, її склад можна подати формулою  $\text{Na}_4\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ .

Ще однією кислотністю, яка потребувала дослідження, була  $Z=1,33$ . З метою перевірки утворення барій(II) паравольфраматів було виконано синтез у системі:  $\text{WO}_4^{2-}$  (0,1000 моль/л)– $\text{H}^+$  (0,1330 моль/л)– $\text{Ba}^{2+}$  (0,0083 моль/л)– $\text{H}_2\text{O}$ . В

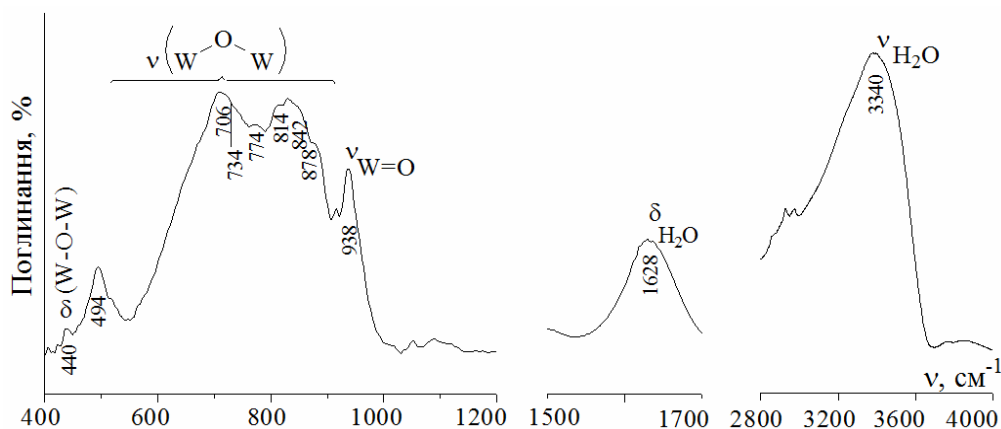
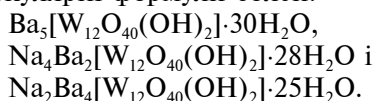


Рис. 5. ІЧ-спектр  $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$



результаті синтезу одержано сполуку з валовим складом  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 6,0\text{WO}_3\cdot 13,0\text{H}_2\text{O}$ . Сіль можна також віднести до барій(II) паравольфрамату Б із формулою  $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$  відповідно до даних ІЧ-спектроскопії ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 427 с ( $\delta(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ ), 530 с, 709 с, 746 с, 791 ср, 835 с, 870 сеп ( $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ ), 942 с ( $\nu(\text{W}=\text{O})$ ), 1637 с ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ).

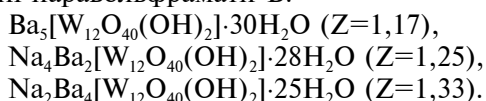
Порівняння отриманих максимумів смуг поглинання з відомими ІЧ-спектрами ізополісолей [1,2,15] свідчить про те, що аніон у складі солей можна ідентифікувати як паравольфрамат Б-аніон, що дає можливість запропонувати молекулярні формули солей:



Отже в процесі синтезу катіон іонної пари стає зовнішньосферним, а сам іонний асоціат у синтезованій солі не зберігається.

### Висновки

Моделюванням рівноваг у підкислених розчинах натрій ортовольфрамату за присутності катіонів барію(II) показано стабілізацію в розчині аніонів паравольфрамату Б у результаті утворення іонних пар (асоціатів), для яких розраховано логарифми концентраційних, термодинамічних констант і стандартні енергії Гіббса утворення із мономерних іонів. За різного значення кислотності було одержано барій(II)-вісні паравольфрамату Б:



### Подяка

Дослідження виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України, НДР № 0122U000762.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Equilibrium* in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B  $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$  / 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.
2. *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.
3. Rozantsev G.M., Sazonova O.I. Thermodynamic parameters of interconversions of isopolyanions in solutions of tungsten(VI) // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2005. – Vol.31. – No. 8. – P.552-558.
4. *Interactions of W(VI) and Mo(VI) oxyanions with metal cations in natural waters* / Torres J., Tissot F., Santos P., Ferrari C., Kremer C., Kremer E. // *J. Solution Chem.* – 2016. – Vol.45. – No. 11. – P.1598-1611.
5. *Beyond charge balance: counter-cations in polyoxometalate chemistry* / Misra A., Kozma K., Streb C., Nyman M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – Vol.59. – No. 2. – P.596-612.
6. *Polyoxometalate electrocatalysts based on earth-abundant metals for efficient water oxidation in acidic media* / Blasco-Ahicart M., Soriano-Lopez J., Carbo J.J., Poblet J.M., Galan-Mascaros J.R. // *Nature Chem.* – 2018. – Vol.10. – No. 1. – P.24-30.
7. *Синтез барій ізополівольфраматів* / Радіо С.В., Єлякіна В.О., Мельник Н.О., Розанцев Г.М. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2012. – № 5. – С.127-132.
8. Wang J., Duan X., Niu J. Synthesis and crystal structure of a 2D network polyoxometalate-based complex  $\{[\text{Ba}_2(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  // *J. Mol. Struct.* – 2004. – Vol.693. – No. 1-3. – P.187-191.
9. *A 3D all-inorganic architecture based on the  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  building block with different alkaline-earth metal linkers: crystal structures, surface photovoltage and photoluminescent properties* / Cui K., Li F., Xu L., Wang Yu., Sun Zh., Fu H. // *CrystEngComm.* – 2013. – Vol.15. – No. 23. – P.4721-4729.
10. Холін Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
11. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. – М.: Наука, 1983. – 416 с.
12. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol.77. – No. 19. – P.2300-2308.
13. *Approximation and prediction by Pitzer's method of equilibrium constants of reactions in solutions, as influenced by the composition and concentration of supporting electrolyte* / Bugaevskii A.A., Kholin Yu.V., Konyaev D.S., Krasovitskii A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 1998. – Vol.68. – No. 5. – P.710-714.
14. *Synthesis of Mn(II)-containing paratungstate B from aqueous solutions acidified by acetic acid* / Duvanov E.S., Popova A.V., Rysich A.V., Radio S.V., Rozantsev G.M. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 2. – P.39-48.
15. *Deuteration and vibrational spectra of dimethylammonium paratungstate B hydrates* / Majzik E., Franguelli F.P., Lendvay G., Trif L., Nemeth C., Farkas A., Klebert S., Bereczki L., Szilagy I.M., Kotai L. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2021. – Vol.647. – No. 6. – P.593-598.

Надійшла до редакції 02.09.2022

## MODELING OF EQUILIBRIA IN AN ACIDIFIED SOLUTION OF SODIUM ORTHOTUNGSTATE IN THE PRESENCE OF BARIUM(II) IONS

O.M. Kordysh, E.S. Duvanova, I.A. Knyzhnyk, S.V. Radio, G.M. Rozantsev \*

<sup>a</sup> Vasyli' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

\* e-mail: g.rozantsev@donnu.edu.ua

Interactions in the  $Ba^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$  system, that was acidified to the molar ratio (acidity)  $Z=v(H^+)/v(WO_4^{2-})=1.00$ , in the range of  $Z=0.60-2.00$  at  $298\pm 0.1$  K with  $NaNO_3$  as the background electrolyte ( $I=0.1-0.3$  mol $\cdot$ l $^{-1}$ ), were studied by the methods of pH-potentiometry, mathematical modeling and conductometry. Logarithms of concentration constants of equilibrium were calculated by Newton's method. Previously unknown logarithms of thermodynamic constants and Gibbs energies of formation reactions for some ion pairs ( $BaOH^+$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{5-}$ ;  $Ba^{2+}$ ,  $[W_{12}O_{18}(OH)_2]^{6-}$ ; and  $Ba^{2+}$ ,  $H[W_{12}O_{18}(OH)_2]^{5-}$ ) were calculated by Pitzer's method. The formation of particles with a  $Ba^{2+}:[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}=1:1$  ratio in solutions was established by conductometric titration method. A scheme of interconversions between ion pairs in an aqueous solution was proposed. From acidified to different Z values aqueous solutions of  $Na_2WO_4$ , the normal and double barium(II) paratungstates B  $Ba_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$  ( $Z=1.17$ ),  $Na_4Ba_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 28H_2O$  ( $Z=1.25$ ), and  $Na_2Ba_4[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 25H_2O$  ( $Z=1.33$ ) were synthesized. The data of FTIR spectroscopy showed that the isopoly anion in the salts' composition belongs to the paratungstate B structural type.

**Keywords:** coordination compounds; polyoxometalate; isopoly tungstate; barium(II); ion pairs; ionic equilibrium; mathematical modeling; FTIR spectroscopy.

### REFERENCES

- Radio SV, Kryuchkov MA, Zavialova EG, Baumer VN, Shishkin OV, Rozantsev GM. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B  $Co_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 37H_2O$ . *J Coord Chem*. 2010; 63(10): 1678-1689. doi: 10.1080/00958972.2010.489947.
- Poimanova OYu, Radio SV, Bilousova KYe, Baumer VN, Rozantsev GM. Equilibria in the acidified aqueous-dimethylformamide solutions of tungstate-anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate  $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}]\cdot (C_3H_7NO)_2$ . *J Coord Chem*. 2015; 68(1): 1-17. doi: 10.1080/00958972.2014.987136.
- Rozantsev GM, Sazonova OI. Thermodynamic parameters of interconversions of isopolyanions in solutions of tungsten(VI). *Russ J Coord Chem*. 2005; 31: 552-558. doi: 10.1007/s11173-005-0135-x.
- Torres J, Tissot F, Santos P, Ferrari C, Kremer C, Kremer E. Interactions of W(VI) and Mo(VI) oxyanions with metal cations in natural waters. *J Solution Chem*. 2016; 45: 1598-1611. doi: 10.1007/s10953-016-0522-6.
- Misra A, Kozma K, Streb C, Nyman M. Beyond charge balance: counter-cations in polyoxometalate chemistry. *Angew Chem Int Ed*. 2020; 59: 596-612. doi: 10.1002/anie.201905600.
- Blasco-Ahicart M, Soriano-Lopez J, Carbo JJ, Poblet JM, Galan-Mascaros JR. Polyoxometalate electrocatalysts based on earth-abundant metals for efficient water oxidation in acidic media. *Nature Chem*. 2018; 10: 24-30. doi: 10.1038/nchem.2874.
- Radio SV, Yelyakina VO, Mel'nik NO, Rozantsev GM. Syntez bariy izopolivoframativ [Synthesis of barium isopoly tungstates]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2012; (5): 127-132. (in Ukrainian).
- Wang J, Duan X, Niu J. Synthesis and crystal structure of a 2D network polyoxometalate-based complex  $\{[Ba_2(DMF)_5(H_2O)_5]SiW_{12}O_{40}\cdot DMF\cdot H_2O\}_n$ . *J Mol Struct*. 2004; 693: 187-191. doi: 10.1016/j.molstruc.2004.02.035.
- Cui K, Li F, Xu L, Wang Yu, Sun Z, Fu H. A 3D all-inorganic architecture based on the  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$  building block with different alkaline-earth metal linkers: crystal structures, surface photovoltage and photoluminescent properties. *CrystEngComm*. 2013; 15: 4721-4729. doi: 10.1039/C3CE40222C.
- Kholin YuV. Kolichestvennyi fiziko-khimicheskii analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: soderzhatel'nye modeli, matematicheskie metody i ikh prilozheniya [Quantitative physicochemical analysis of complex formation in solutions and on chemically modified silicas: content models, mathematical methods, and their applications]. *Kharkiv: Folio*; 2000. 288 p. (in Russian).
- Bolshov LN, Smirnov NV. Tablitsy matematicheskoi statistiki [Tables of mathematical statistics]. Moscow: Nauka; 1983. 416 p. (in Russian).
- Pitzer KS, Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J Phys Chem*. 1973; 77(19): 2300-2308. doi: 10.1021/j100638a009.
- Bugaevskii AA, Kholin YuV, Konyaev DS, Krasovitskii AV. Approximation and prediction by Pitzer's method of equilibrium constants of reactions in solutions, as influenced by the composition and concentration of supporting electrolyte. *Russ J Gen Chem*. 1998; 68(5): 710-714.
- Duvanova ES, Popova AV, Rysich AV, Radio SV, Rozantsev GM. Synthesis of Mn(II)-containing paratungstate B from aqueous solutions acidified by acetic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (2): 39-48. doi: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-39-48.
- Majzik E, Franguelli FP, Lendvay G, Trif L, Nemeth C, Farkas A, et al. Deuteration and vibrational spectra of dimethylammonium paratungstate-B hydrates. *Z Anorg Allg Chem*. 2021; 647: 593-598. doi: 10.1002/zaac.202000283.