

УДК 546(786 + 544 + 342)

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

**Е.Ю. Пойманова, Е.Е. Белоусова, Е.А. Кретьова, А.О. Медведь,
Г.М. Розанцев**

ГОУ ВПО Донецкий национальный университет

Рассчитаны термодинамические константы образования изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в свежеприготовленных водно-органических растворах и выдержанных во времени. Они позволяют оценить переходы между ИПВА в растворах натрия вольфрамата при подкислении и с течением времени. Проведен сравнительный анализ для трех растворителей: диметилформамина, диметилсульфоксида, ацетонитрила, в результате которого предложена схема переходов ИПВА. Описано влияние сольватохромных параметров среды на образование форм ИПВА.

Ключевые слова: моделирование в водно-органических растворах, изополивольфрамат-анион, комплексообразование.

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой широкий спектр молекулярных кластеров с почти непревзойденным кругом физических свойств и способностью образовывать структуры различных размеров. Открытие новых принципов формирования структурных блоков позволяет заниматься дизайном сложных кластеров с заданными свойствами и строением. Это позволяет рассматривать фундаментальные основы формирования таких координационных соединений в разрезе междисциплинарных интересов в таких областях как, передовые материалы, нанотехнологии, биология, противоопухолевые и противовирусные препараты, поверхностные явления и покрытия, коллоидная химия, катализ органических синтезов, электроника, включая электро- и фотохромные материалы, квантовые точки, молекулярные, магнитные материалы [1].

Образование ПОМ зависит от следующих факторов: кислотность среды (рН); концентрация исходного раствора ортометаллата; наличие гетероатомов; температуры; растворителя. Влияние модифицирования среды на образование форм изополивольфраматов (ИПВ) рассмотрено в предыдущих работах авторов [2–5]. В данной статье представлено сравнение воздействия трех апротонных растворителей, смешивающихся с водой в любых соотношениях – диметилформамид (ДМФА, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$), диметилсульфоксид (ДМСО, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), ацетонитрил (АН, CH_3CN). Формирование ИПВА подкреплено

термодинамическими расчетами, исследована временная зависимость образования ИПВА, показано, как сольватохромные параметры среды влияют на смещение равновесий между ИПВА.

При проведении исследований были использованы водные растворы, приготовленные из $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и HCl (х.ч.) в дистиллированной воде, и органические растворители (ч.д.а.) диметилформамид, диметилсульфоксид или ацетонитрил. Постоянная ионная сила, I , моль/кг, в растворах создавалась введением раствора NaCl (х.ч.).

Потенциометрические измерения (погрешность 0.05 ед. рН) проводили на иономере лабораторном «И-160» при стандартной температуре. Индикаторным электродом был стеклянный электрод марки «ЭСЛ 63-07Ср» с координатами изопотенциальной точки $\text{pH}_i = 7.0 \pm 0.3$ рН, вспомогательным – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl , нас.р-р KCl марки «ЭВЛ-1М3», а незначительные отклонения температур ($T=25,0 \pm 0,1$ °С) компенсировали термокомпенсатором ТКА-7.1. Для измерения рН в водно-органических растворах стандартный индикаторный (стеклянный) электрод выдерживали в исследуемом смешанном растворителе, измеряли значения $\text{pH}_{\text{в-д}}$, а затем по уравнению $\text{p}a(\text{H}^+) = \text{pH}_{\text{в-д}} - \Delta$ определяли $\text{p}a(\text{H}^+)$, где $\text{pH}_{\text{в-д}}$ – показания прибора, Δ – поправка, выраженная в единицах рН [6]. Поправки при расчете рН водно-ДМФА, ДМСО и АН растворов в зависимости от содержания органического растворителя были взяты согласно литературным данным [6–8]. Концентрация органического растворителя была ограничена максимально возможной концентрацией WO_4^{2-} в водно-органических растворах [9].

Для описания процессов комплексообразования, происходящих в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН) с содержанием органического растворителя $\varphi=0-50$ % (v/v) (ДМФА, ДМСО), $\varphi=0-40$ % (v/v) (АН) при разных ионных силах $I(\text{NaCl}) = 0.10-0.50$ моль/кг, экспериментально полученные зависимости $\text{pH} = f(Z)$ (рис. 1) были обработаны с помощью программы CLINP 2.1 [10]. В результате этого подобраны химические модели и с доверительной вероятностью 95 % рассчитаны логарифмы концентрационных констант $\lg K_{\text{млн}}$ равновесия образования индивидуальных ИПВА, которые для разных растворителей приведены в [2–4].

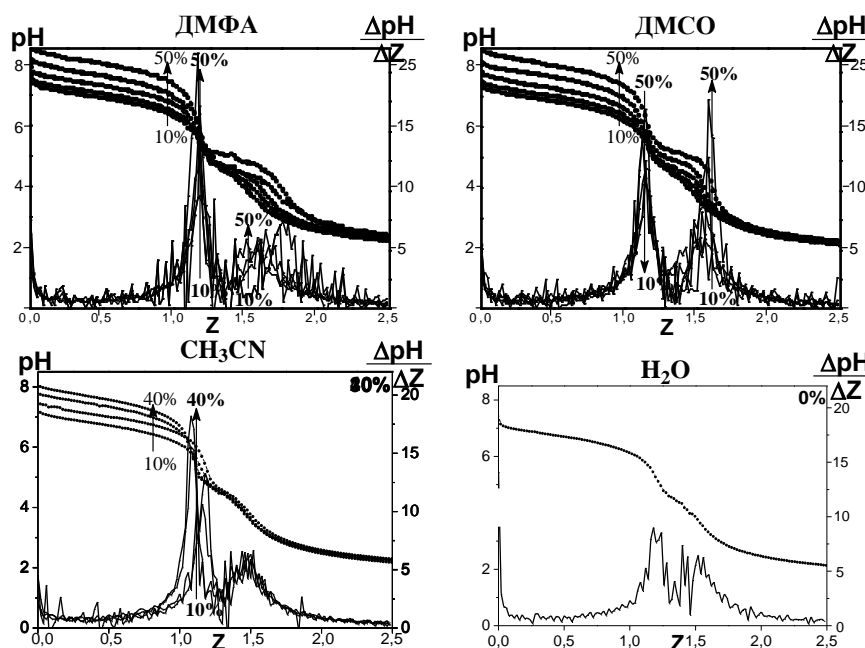
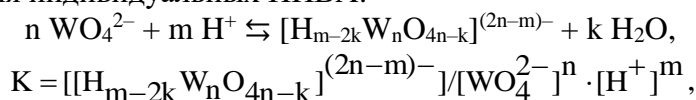


Рис. 1. Интегральные (точки) и дифференциальные (линии) кривые титрования в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-H}_2\text{O-DMFA/DMSO/CH}_3\text{CN}$ (0-50 % v/v) при $T = 25.0^\circ\text{C}$, $I(\text{NaCl})=0.3/0.4/0.5$ моль/л

Построение модели химических процессов в ходе моделирования сводилось к последовательному поиску такого набора реакций образования индивидуальных ИПВА:



который в виде закона действия масс и уравнений материального баланса адекватно описал бы экспериментально полученные зависимости $\text{pH} = f(Z)$ (кислотность $Z = m/n = v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-})$). В процессе моделирования основными критериями адекватности моделей были выбраны: $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{(\text{эксп.})} - \text{pH}_{(\text{теор.})} \leq 0.15$ ед. pH; критериальная функция (Criterion function, CF), которая оценивает относительную погрешность проведенных вычислений; χ^2 -критерий, при этом экспериментальная величина не должна превышать теоретически рассчитанную; матрица Якоби, позволяющая определить избыточность предложенной модели. Принцип моделирования был подробно описан в [5].

Рассчитанные в CLINP 2.1 концентрационные константы образования позволили построить диаграммы распределения разных ионных форм, существующих в равновесии, в соответствии с кислотностями в системах с различным содержанием органического растворителя (рис. 2–4). Диаграммы распределения ИПВА свидетельствуют о том, что состав смешанного растворителя влияет как

на качественный, так и на количественный состав раствора. Полученные зависимости позволили определить зоны доминирования разных форм анионов, что позволяет планировать синтез тех или иных ИПВ. Однако для целенаправленного синтеза следует оценить конкуренцию между параллельными процессами образования ИПВА. Для этого далее были определены термодинамические константы.

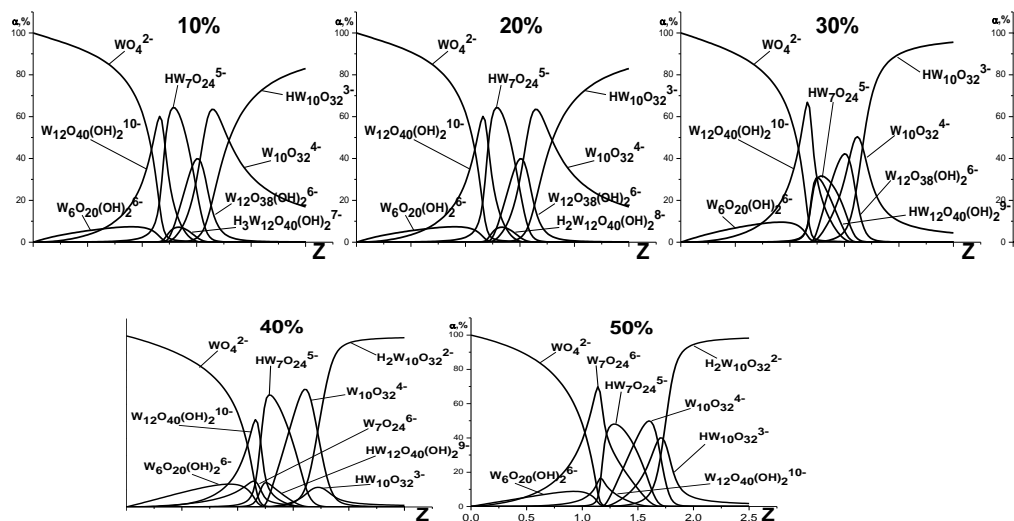


Рис. 2. Диаграммы распределения ИПВА в водно-ДМФА растворах для всех ф ДМФА

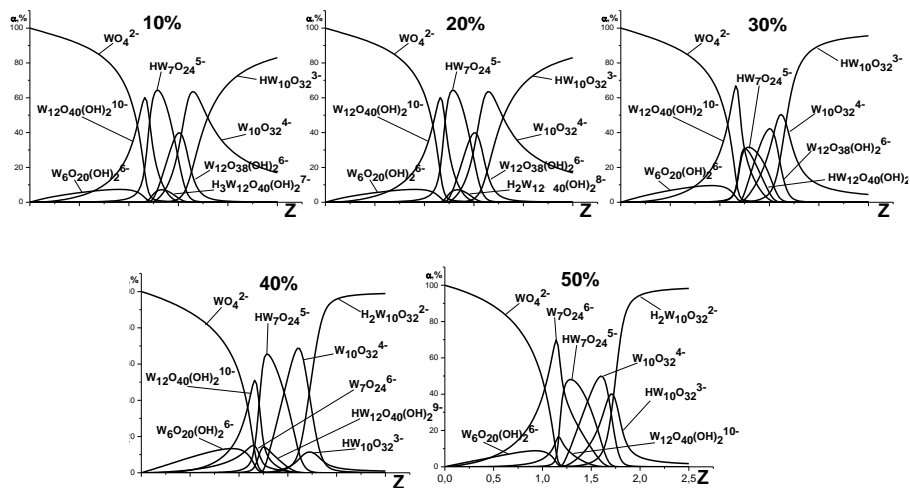


Рис. 3. Диаграммы распределения ИПВА в водно-ДМСО растворах для всех ф ДМСО

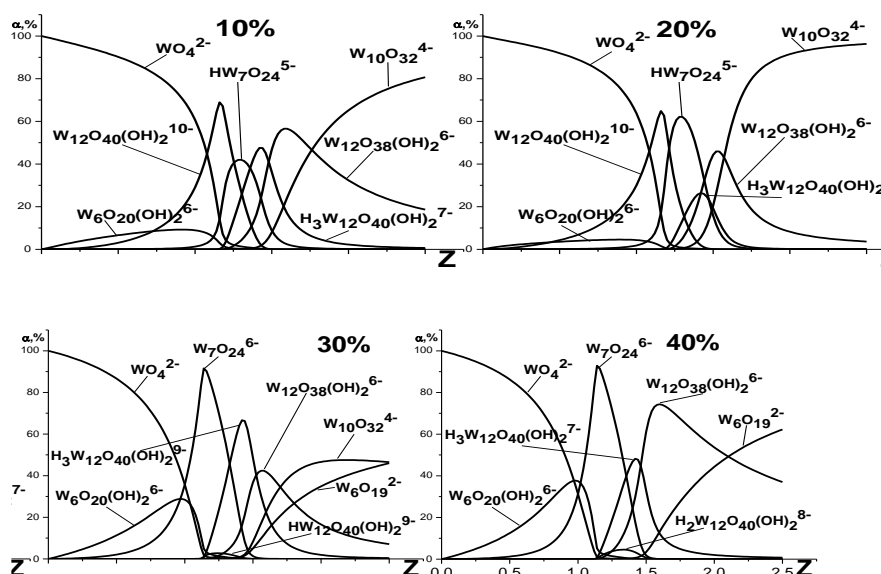


Рис. 4. Диаграммы распределения ИПВА в водно-АН растворах для всех ф АН

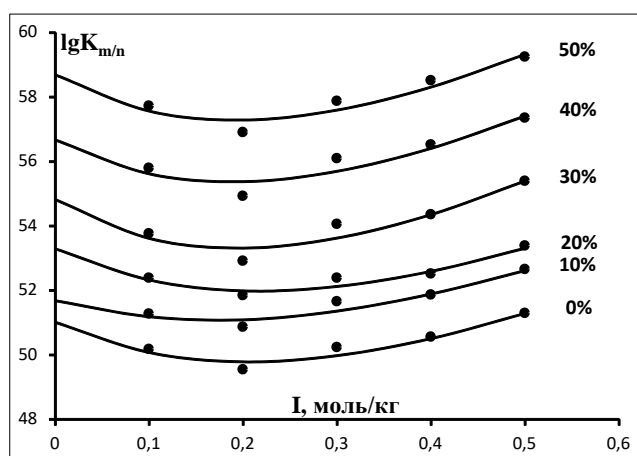


Рис. 5. Расчет термодинамических констант реакций образования $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ при разных составах растворителя (0–50 % v/v ДМФА)

На основе концентрационных констант $lgK_{m/n}$ для разных ф и соответствующих значений ионной силы путем экстраполяции зависимости $lgK_{m/n} = f(I)$ на значение $I = 0$ моль/кг (рис. 5) в рамках метода Питцера [11; 12] были получены термодинамические константы lgK^0 . Последние, в отличие от концентрационных констант, пригодны для дальнейших термодинамических расчетов с целью описания конкурирующих процессов комплексообразования в растворах. Средние значения lgK^0 для водно-ДМФА систем представлены в табл. 1.

Таблица 1

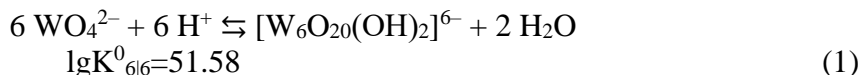
Термодинамические константы $\lg K^0 (S_0^2)$ реакций при разных φ
(ДМФА, % (v/v))

0	10	20	30	40	50
$6 \text{WO}_4^{2-} + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-} + 2\text{H}_2\text{O}, Z=1.00$					
51.01 (0.2500)	51.68 (0.0729)	53.29 (0.0484)	54.82 (0.1764)	56.67 (0.2025)	58.69 (0.1444)
$7 \text{WO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4 \text{H}_2\text{O}, Z=1.14$					
-	-	-	-	73.45 (0.1444)	78.50 (0.1296)
$12 \text{WO}_4^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-} + 6 \text{H}_2\text{O}, Z=1.17$					
114.6 (0.2800)	118.3 (0.0900)	120.9 (0.1089)	124.0 (0.0676)	129.3 (0.0225)	132.8 (0.1444)
$7 \text{WO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4 \text{H}_2\text{O}, Z=1.29$					
72.27 (0.5600)	74.12 (0.0576)	76.96 (0.0225)	77.76 (0.0004)	80.48 (0.1024)	83.22 (0.0625)
$12 \text{WO}_4^{2-} + (14+x) \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-} + 6 \text{H}_2\text{O}, Z=1.25, Z=1.33, Z=1.42 (x=1, 2, 3)$					
$x=3$ 131.6 (0.34)	$x=3$ 135.6 (0.0676)	$x=2$ 131.6 (0.0676)	$x=1$ 129.9 (0.0729)	$x=1$ 134.0 (0.0400)	-
$12 \text{WO}_4^{2-} + 18 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-} + 8 \text{H}_2\text{O}$					
138.7 (0.60)	140.8 (0.0036)	142.9 (0.0484)	147.0 (0.0625)	-	-
$10 \text{WO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-} + 8 \text{H}_2\text{O}$					
-	121.8 (0.0049)	124.0 (0.0625)	127.3 (0.0576)	131.2 (0.0529)	136.9 (0.0676)
$10 \text{WO}_4^{2-} + 17 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-} + 8 \text{H}_2\text{O}$					
-	-	127.2 (0.0576)	131.4 (0.0576)	136.2 (0.0729)	142.2 (0.0625)
$10 \text{WO}_4^{2-} + 18 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$					
-	-	-	-	139.7 (0.0484)	146.3 (0.0529)
$S_0^2 = \frac{1}{p-3} \cdot \left(\sum_{p=1}^p \left[(\lg K_{m n,p})^{\text{эксп}} - (\lg K_{m n,p})^{\text{расчет}} \right]^2 \right)$ – остаточная дисперсия					

Использование величин ΔG^0 , ΔG^0_{H} (в перерасчете на 1 моль H^+) реакций образования ИПВА позволяет оценить термодинамическую вероятность переходов частиц ИПВА, предложенных при анализе диаграмм распределения. Далее показаны термодинамические расчеты образования ИПВА на примере водно-ДМФА системы.

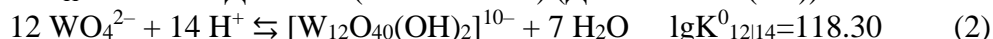
Первоначальное повышение Z растворов с содержанием ДМФА 10-50 % (v/v) ортовольфрамат-аниона приводит к образованию сначала гексавольфрамат-аниона $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ (уравн. 1). А после $Z = 0.5$ в растворе появляется паравольфрамат Б-аниона $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, образование которого возможно как из мономерного иона WO_4^{2-} по уравнению 2, так и из аниона $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ (уравнение 3). Сравнение величин ΔG^0 образования паравольфрамата Б, особенно в перерасчете на 1 моль H^+ , не вызывает противоречий приведенной гипотезе, таким

образом позволяя сделать вывод о термодинамической равновероятности обоих процессов, указывая на параллельное образование паравольфрамат Б-аниона по уравнениям 2–3, при отсутствии преимуществ одного из них в независимости от содержания ДМФА.



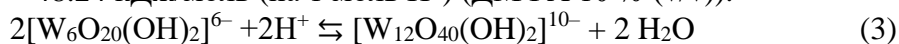
$$\Delta G^0 = -2.303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K^0_{6|6} = -2.303 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 \cdot 51.58 = -294.5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{\text{H}} = -49.08 \text{ кДж/моль (на 1 моль H}^+) \text{ (ДМФА 10 \% (v/v))}.$$



$$\Delta G^0 = -2.303RT \lg K^0_{12|14} = -2.303 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 \cdot 118.30 = -675.3 \text{ кДж/моль};$$

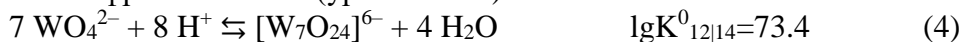
$$\Delta G^0_{\text{H}} = -48.24 \text{ кДж/моль (на 1 моль H}^+) \text{ (ДМФА 10 \% (v/v))}.$$



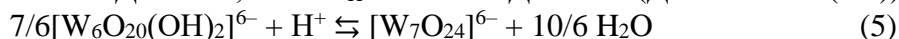
$$\lg K^0 = \lg K^0_{12|14} - 2 \cdot \lg K^0_{6|6} = 118.30 - 2 \cdot 51.58 = 14.94;$$

$$\Delta G^0 = -85.29 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G^0_{\text{H}} = -42.64 \text{ кДж/моль} \quad \text{(ДМФА 10 \% (v/v))}.$$

Следует отметить, что при большем содержании ДМФА (40–50% (v/v)) уже при $Z > 0.25$ наряду с гексавольфраматом образуется гептавольфрамат-анион, судя по значениям ΔG^0_{H} реакций, по двум потокам: из ортовольфрамат-аниона (уравнение 4) и из гексавольфрамат-аниона (уравнение 5):



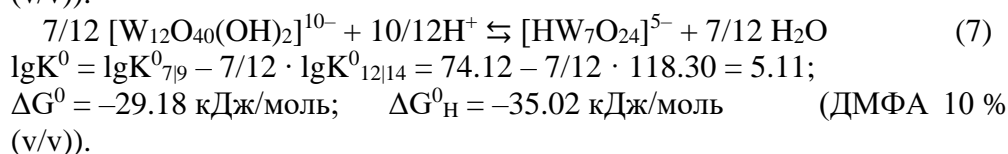
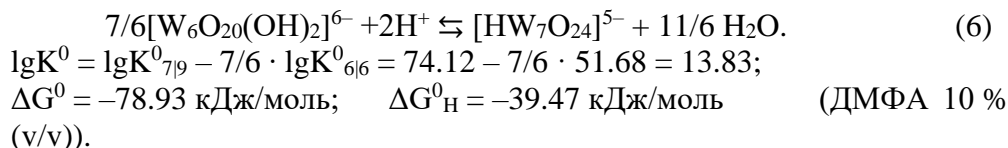
$$\Delta G^0 = -419.3 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G^0_{\text{H}} = -52.41 \text{ кДж/моль (ДМФА 40 \% (v/v))}.$$



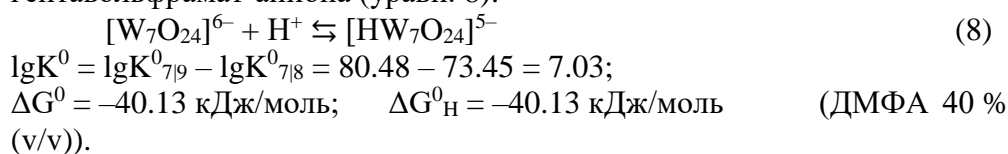
$$\lg K^0 = \lg K^0_{7|8} - 7/6 \cdot \lg K^0_{6|6} = 73.45 - 7/6 \cdot 56.67 = 7.34;$$

$$\Delta G^0 = -41.87 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G^0_{\text{H}} = -41.87 \text{ кДж/моль} \quad \text{(ДМФА 40 \% (v/v))}.$$

Вопрос о переходе при подкислении $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ в $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ в водных растворах: либо через образование смеси пара- и метавольфрамата в различных мольных отношениях [13; 14], либо через образование вначале поливольфрамата-ψ, заряд и степень поликонденсации которого не были доказаны [15; 16], оставался неразрешенным до тех пор, пока полученные результаты [17] моделирования равновесий в зоне $Z = 1.17-1.50$ полностью исключили версию об образовании смеси пара- и метавольфраматов и постулировали существование поливольфрамата-ψ в виде $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$. Так же, как и в водных растворах, в водно-диметилформамидных системах с содержанием ДМФА 10–40% (v/v) согласно диаграммам распределения возможно образование $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ из гексавольфрамат-аниона и, что более вероятно, из паравольфрамат Б-аниона по уравнениям 6–7:

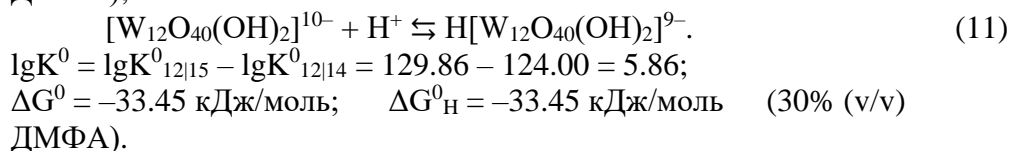
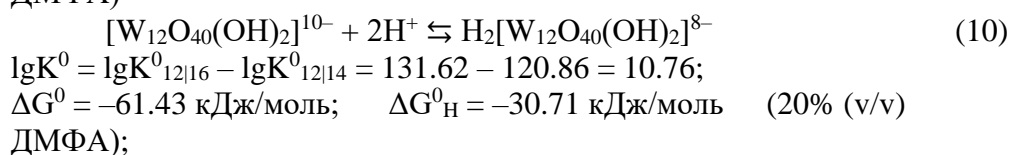
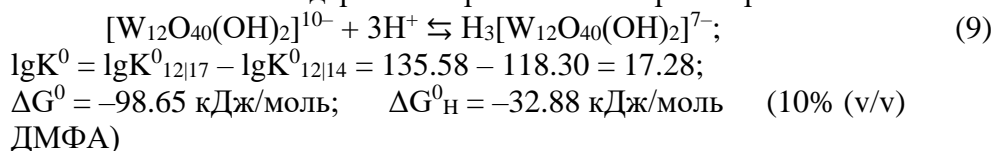


В системах с содержанием 40-50 % (v/v) гидрогептавольфрамат-анион возможно также образуется в результате протонирования гептавольфрамат-аниона (уравн. 8):

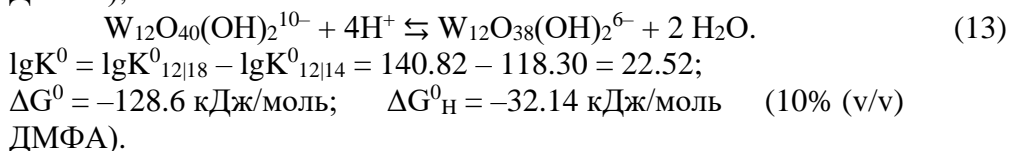
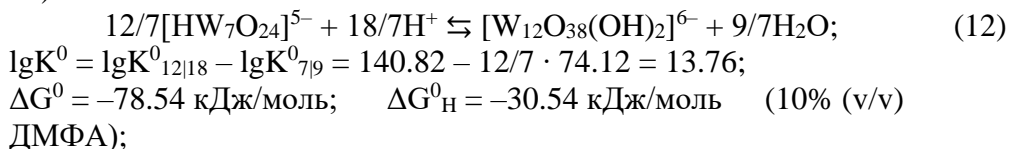


Доля $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в растворах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{ДМФА}$ при увеличении концентрации ДМФА от 10 до 50 % (v/v) при $Z=1.14-1.17$ уменьшается, тогда как при $C(\text{ДМФА})=40-50\%(\text{v/v})$ образуется $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{4-}$, причем его мольная доля достигает 65% при $C(\text{ДМФА})=50\%(\text{v/v})$.

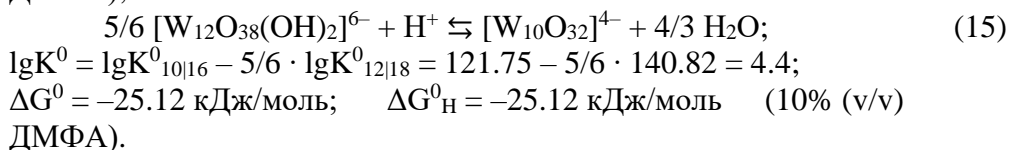
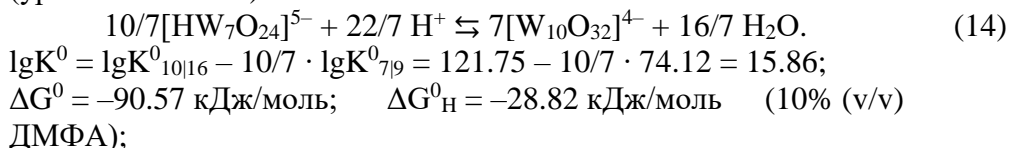
Повышение кислотности до $Z = 1.42$ в системах при всех соотношениях воды и диметилформамида согласно диаграммам распределения сопровождается протонированием паравольфрамата Б (уравнение 9–11) с образованием протонированных форм $\text{H}_x[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$ ($x=1-3$), но степень протонированности аниона уменьшается с уменьшением полярности среды при росте содержания органического растворителя, что вероятно связано с протонированием диметилформамида ($\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}_2^+ + \text{OH}^-$), и сопровождается повышением pH системы, причем тем больше, чем больше становится содержание органического растворителя.



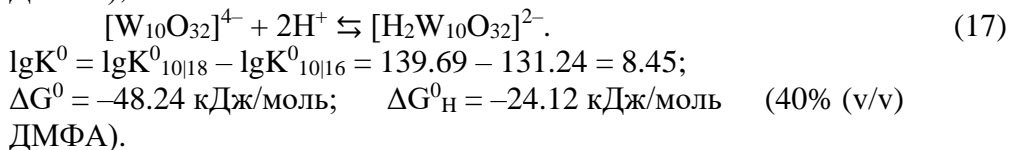
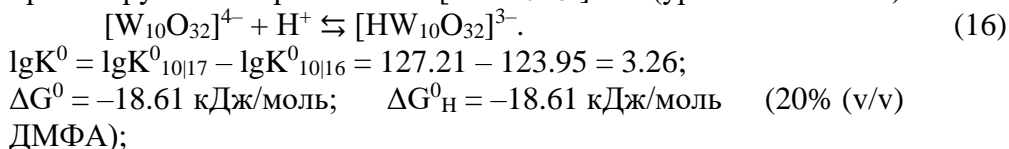
При дальнейшем подкислении метавольфрамат-анион $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ образуется по двум возможным реакциям: из гидрогептавольфрамат-аниона и паравольфрамат Б-аниона – такое поведение схоже с переходами ионов в водном растворе (уравнения 12–13):



При кислотности $Z > 1.20$ образование декавольфрамат-аниона в системах может происходить двумя способами – из гидрогептавольфрамат-аниона или из метавольфрамат-аниона (уравнения 14–15):

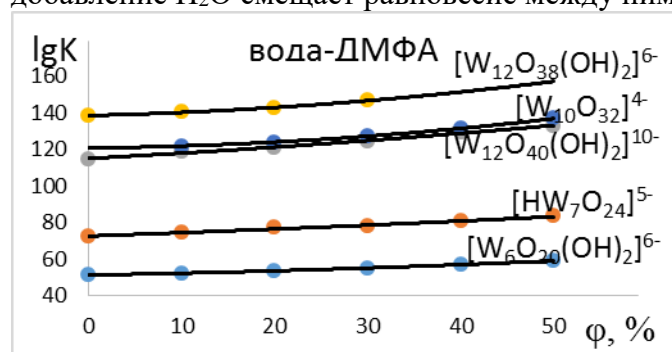


При повышении кислотности декавольфрамат-анион протонируется с образованием $[H_nW_{10}O_{32}]^{(3-n)-}$ (уравнения 16–17).



Доля $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ растет с увеличением содержания ДМФА в системе, а $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ настолько хуже образуется в системе с повышением доли ДМФА, что при 40 и 50% (v/v) его уже не удастся изобразить в пределах выбранного масштаба. Это связано с тем, что, несмотря на то, что метавольфрамат-анион образуется из $[HW_7O_{24}]^{5-}$, доля которого кстати тоже уменьшается с ростом содержания ДМФА, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ почти полностью расходуется на образование $[W_{10}O_{32}]^{4-}$.

Выгодным отличием водно-CH₃CN системы от водно-DMФА и – ДМСО систем является то, что модели оказались чувствительны к введению [W₆O₁₉]²⁻, что может быть связано с более ярко выраженным дифференцирующим действием этого растворителя по сравнению с DMФА и ДМСО. В растворах с концентрацией CH₃CN > 30% (v/v) метавольфрамат-анион перестает расходоваться на образование декавольфрамат-аниона и является исходным для получения только гексавольфрамат-аниона со структурой Линдквиста. Этот факт подтверждает литературные данные о том, что в смешанных растворителях W₆O₁₉²⁻ и W₁₀O₃₂⁴⁻ сосуществуют в равновесии, а добавление H₂O смещает равновесие между ними в сторону W₁₀O₃₂⁴⁻.



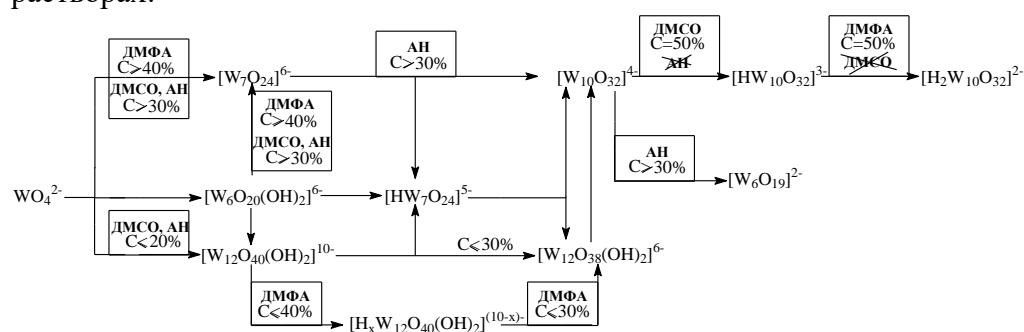
Р и с. 6 Изменение констант в зависимости от состава растворителя H₂O – DMФА

С изменением состава растворителя, влияющего на полярность смешанного растворителя, его структуру, систему водородных связей, состав ассоциатов H₂O – Solvent, изменяются и значения концентрационных констант (рис. 6).

Так, с увеличением концентрации органического растворителя во всех системах наблюдается рост концентрационных констант. Это изменение может быть описано зависимостью логарифма константы от объемной доли растворителя в виде полинома второй степени, например: $\lg K([W_{10}O_{32}]^{4-}) = 0.0053\phi^2 + 0.0568\phi + 120.78$ ($R^2 = 0.9995$) [18]. Однако подобная зависимость не учитывает влияния изменения параметров смешанного растворителя в зависимости от его состава, в первую очередь таких, как полярность (π^*); кислотность (α); основность (β); диэлектрическая проницаемость (ξ) растворителя. Поэтому планируется провести подробное изучение зависимости константы образования ИПВА от состава смешанного растворителя с учетом вышеперечисленных сольватохромных параметров, что будет реализовано с использованием уравнения Камлета–Тафта $\lg K_{\text{ИПВА}} = \lg K_0 + \rho \cdot \pi^* + a \cdot \alpha + b \cdot \beta + e \cdot \xi$, где $\lg K_{\text{ИПВА}}$ – константа образования ИПВА; $\lg K_0$ представляет собой величину $\lg K_{\text{ИПВА}}$ в некоторой гипотетической среде с нулевыми α , β , π^* и ξ (или, в первом приближении, в вакууме) [19]. Предварительные данные позволили объяснить причину смещения равновесия $5 [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 6 H^+ \rightleftharpoons 6 [W_{10}O_{32}]^{4-} + 8 H_2O$ в сторону образования декавольфрамат-аниона при увеличении доли диметилформамида в растворе. Параметр

основности β увеличивается с ростом концентрации ДМФА, а на образование $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ он оказывает большее влияние, чем на $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, так как коэффициент при β для декавольфрамат-аниона в уравнении Камлета–Тафта больше, чем для метавольфрамат-аниона. Учет влияния сольватохромных параметров, которые меняются при изменении состава растворителя, позволит подтвердить результаты моделирования и термодинамических расчетов процессов комплексообразования ИПВА в водно-органических растворах. Этому будет посвящено отдельное исследование.

Наличие диаграмм распределения, термодинамических констант образования и на их основе энергий Гиббса взаимных переходов между анионами в растворе дало возможность построения суммарной по трем растворителям схемы превращений ИПВА в водно-органических растворах:



Для получения информации о частицах, присутствующих в водно-ДМФА и водно-ДМСО растворах при разных Z , и об изменении их количества во времени при помощи точечного рН-потенциометрического титрования получены зависимости $pH = f(Z)$ для разных промежутков времени от начала взаимодействия (0-30240 мин). Это позволило выявить особенности в поведении ИПВА в водно-органических растворах, которые происходят с течением времени и которым ранее практически не уделялось внимания. Во всех случаях на зависимостях с увеличением времени наблюдается рост рН в области $Z=1.00-1.60$. Это может свидетельствовать о том, что, как и в водных растворах, в водно-органических растворах равновесие между ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ устанавливается очень быстро, в то время как равновесие взаимопревращения между некоторыми ИПВА устанавливается медленно, о чем свидетельствует постоянство $lgK_{m|n}$ во времени.

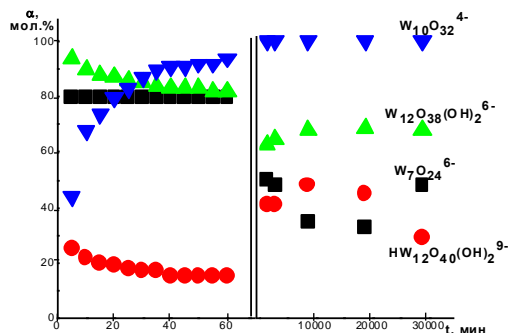


Рис. 7. Изменение содержания ИПВА со временем выдерживания растворов $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMSO}(40\% \text{ v/v}) - \text{H}_2\text{O}$

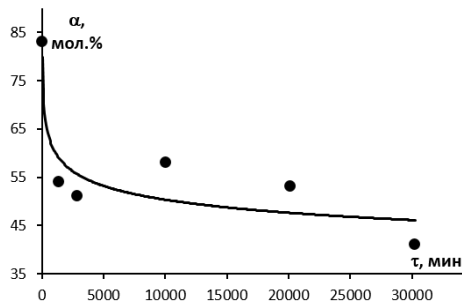


Рис. 8. Изменение мольной доли $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ со временем выдерживания раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMF}(40\% \text{ v/v}) - \text{H}_2\text{O}$, $Z=1.60$

Содержание монопротонированной формы паравольфрамата Б в водно-ДМСО растворах с $\phi(\text{ДМСО})=40\%$ (рис. 7) увеличивается с течением времени, а содержание $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ уменьшается. Отличием от водных растворов является поведение метавольфрамат-анионов – их доля уменьшается с течением времени. Одновременно с этим $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ накапливается в растворе [20].

В водно-ДМФА растворах со временем происходит уменьшение содержания всех полимерных форм и образование в результате глубокого гидролиза WO_2^{2+} и H_2WO_4 . Таким образом, синтез декавольфраматов целесообразно проводить из свежеприготовленного раствора с содержанием ДМФА 40 % (v/v) при $Z=1.60$. Вместе с тем содержание $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ не опускается ниже 45 мол.% даже при длительном выдерживании растворов и анион остается доминирующим в растворе (рис. 8). Последнее утверждение позволяет синтезировать декавольфраматы и из выдержанных длительное время растворов, что особенно важно при получении монокристаллических образцов [21; 22].

По экспериментальным зависимостям $\text{pH} = f(Z)$ для растворов $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, CH_3CN) ($t=25,0^\circ\text{C}$) подобрана модель взаимодействий, которая включает реакции образования изополивольфрамат-анионов $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{H}_x\text{W}_7\text{O}_{24}^{(6-x)-}$ ($x=0-1$), $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ($x=0-3$), $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$ ($x=0-3$), построены диаграммы распределения ИПВА в интервале кислотности $Z = 0,00 - 2,50$. С помощью программы CLINP 2.1 проведено математическое моделирование состояния ионов в растворах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, CH_3CN) с разными ионными силами и рассчитаны логарифмы концентрационных констант образования ИПВА, а методом Питцера рассчитаны логарифмы термодинамических констант реакций

образования ИПВА при разных составах растворителя. Установлено, что рост константы образования ИПВА с увеличением доли органического растворителя связан с изменением сольватохромных параметров растворителя согласно уравнению Камлета–Тафта. Объяснено стабилизирующее действие ДМФА и ДМСО на декавольфрамат-анион и смещение в сторону образования декавольфрамат-аниона равновесия $5 [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 6 H^+ \rightleftharpoons 6 [W_{10}O_{32}]^{4-} + 8 H_2O$ при увеличении доли диметилформамида в растворе вследствие большего вклада параметра основности β , увеличивающегося с ростом концентрации ДМФА, в константу образования $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. Впервые предложена суммарная схема превращений ИПВА в растворах в зависимости от природы и состава растворителя.

Список литературы

1. Long D.-L., Burkholder E., Cronin L. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 105–121.
2. Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М., Белоусова Е.Е. // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. 2012. № 1. С. 152-156.
3. Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М., Божий А.С.. // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 5. С. 127–132.
4. Пойманова Е.Ю. и др. // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. 2014. № 2. С. 126–130.
5. Пойманова Е.Ю. и др. // Вестник Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого. Сер.: «Физико-математические науки». 2015. Т. 89, № 6, С. 29–34.
6. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. 152 с.
7. Papanastasiou, G., Ziogas I. // Analytica Chimica Acta. 1989. No 221. P. 295-303.
8. Gagliardi L. G. et al. // Anal.Chem. 2007. V. 79. P. 3180-3187.
9. Розанцев Г.М., Лысенко О.Н., Белоусова Е.Е. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 10. С. 1761–1767.
10. Холин 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. Бугаевский А.А. и др. // Журн. общей химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 753-757.
12. Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268-277.
13. Redkin A.F., Bondarenko G.V. // J. Solution Chem. 2010. V. 39. P. 1549–1561.

14. Koutsospyros A., Braida W., Christodoulatos C. et al. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. № 1. P. 1–19.
15. Glemser O., Höltje W. // Z. Naturforsch. 1965. V. 20b, № 3. P. 398–406.
16. Glemser O., Тутко К.Н. // Z. Naturforsch. 1969. V. 24b. № 7. P. 648.
17. Розанцев Г.М., Радио С.В., Белоусова Е.Е. // Вопр. химии и хим. технологии. 2005. № 5. С.32–36.
18. Комплексообразование в неводных растворах / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, А. В. Агафонов, др., . М. : Наука, 1989. 255 с.
19. Mohammadi B. Mohammadi J. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. V. 81. № 10. P. 1627–1631.
20. Пойманова О.Ю. // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. 2014. № 1. С. 166–169.
21. Poimanova O.Yu. et. al // Journal of Coordination Chemistry. 2015. V. 68. № 1, P. 1–17.
22. Poimanova O.Yu. et. al // Journal of Coordination Chemistry. 2015. V. 68. № 23. P. 4170–4183.

THERMODYNAMIC AND KYNETIC ASPECTS OF ISOPOLYTUNGSTATE ANIONS` FORMATION IN AQUEOUS ORGANIC SOLUTIONS

**Poimanova O.Yu., Bilousova K.Ye., Kretova Ye.A., Medved A.O.,
Rozantsev G.M.**

SEI HPE Donetsk National University
Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry

Thermodynamic formation constants of isopolytungstate anions (IPTA) are calculated for fresh and held in time aqueous organic solutions. They allow assessing the transitions between IPTA in the solutions of sodium tungstate at acidification and in dependence of time. The comparing analysis is done for three solvents: dimethylformamide, dimethylsulfoxide, acetonitrile. As a result the scheme of IPTA transitions is proposed. The influence of solvatochromic parameters of the medium on the IPTA formation is recognized.

Keywords: *modeling in aqueous organic solutions, isopolytungstate anion, complexation*

Об авторах:

ПОЙМАНОВА Елена Юрьевна – старший преподаватель кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет,, poymanovahe@gmail.com.

БЕЛОУСОВА Екатерина Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет, v.v.bilousov@gmail.com.

КРЕТОВА Елена Алексеевна – студентка III курса кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет, poymanovaha@gmail.com.

МЕДВЕДЬ Анна Олеговна – студентка магистратуры, кафедра неорганической химии, Донецкий национальный университет, asia.med@yandex.ru.

РОЗАНЦЕВ Георгий Михайлович – доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет, g.rozantsev@donnu.edu.ua.