

УДК 546(786 + 544 + 342)

Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, Е. Е. Белоусова, Е. С. Чунтук

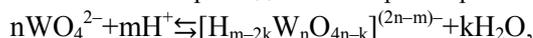
СОСТОЯНИЕ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНОЙ СРЕДЕ

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования (программа CLINP 2.1) и электронной спектроскопии изучен процесс образования изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в подкисленных водно-ацетонитрильных растворах с $C_W = 0,01$ М, рассчитаны концентрационные константы образования ИПВА. В системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $\text{CH}_3\text{CN} > 30\%$ (v/v) устойчив гептавольфрамат-анион, наибольшая доля декавольфрамат-аниона образуется при $\text{CH}_3\text{CN} 20\%$ (v/v), при $\text{CH}_3\text{CN} > 30\%$ (v/v) в системе образуется гесавольфрамат-анион со структурой Линдквиста ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$).

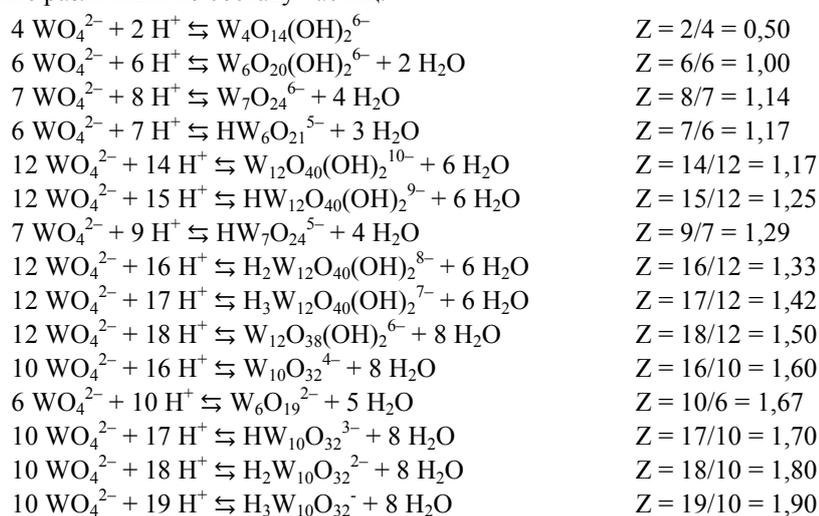
Ключевые слова: рН-потенциометрия, моделирование, равновесие, водно-ацетонитрильная среда, изополивольфрамат-анионы

Введение. Известно, что условия образования ИПВА существенно зависят от рН, исходной концентрации вольфрама (C_W), температуры, природы растворителя. Поведение в водных растворах изополивольфрамат-анионов, таких как $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (паравольфрамат А), $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (паравольфрамат В), $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ (поливольфрамат Y), $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (ψ -метавольфрамат), $\beta\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и $[\text{H}_4\text{W}_{11}\text{O}_{38}]^{6-}$, достаточно детально описано в литературе как наиболее стабильных [1–7]. В то же время известно, что в водно-органических системах в отличие от водной среды намного более стабильны ИПВА $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ и $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ [1, 6, 8, 9]. В рамках систематического исследования подкисленных водно-органических растворов натрия вольфрамата имеет смысл расширить круг исследуемых растворителей, изучить в первую очередь влияние таких, которые наиболее часто используются при органических синтезах, в которых полиоксометаллаты (ПОМ) используют в качестве катализаторов. Об одном из таких растворителей – ацетонитриле (CH_3CN) и пойдет речь далее.

Общее уравнение образования ИПВА при подкислении раствора можно представить в виде:



где в зависимости от мольного соотношения между H^+ и WO_4^{2-} (кислотность $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-})$) возможно образование различных по составу частиц:



В работе [10] методами электронной спектроскопии и капиллярного электрофореза было проанализировано состояние ИПВА в водно- CH_3CN растворах натрия вольфрамата с $C_W = 3 \cdot 10^{-5}$ М и показано, что в данных растворах существуют изополианионы $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ и $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{4-}$. Данное исследование показало значительное влияние органического растворителя на комплексобразование в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+$, так как считалось, что в водных растворах при $C_W \leq 3 \cdot 10^{-5}$ М [1,11] происходит только образование протонированных форм HWO_4^- , H_2WO_4 и тетрамера $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{4-}$.

В данной работе методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и электронной спектроскопии исследовано взаимодействие в растворах $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ при $C_W = 0,1$ М в области $Z = 0,00 \div 2,50$ и ионной силе 0,5 М (NaCl). Выбранный интервал кислотностей наиболее полно охватывает образование различных по составу ИПВА. Также полученные результаты

позволили провести сравнительный анализ данных для среды вода-CH₃CN с данными для водной, водно-ДМФА и водно-ДМСО среды.

Экспериментальная часть. При проведении исследований были использованы водные растворы Na₂WO₄·2H₂O, HCl, NaCl и ацетонитрил (х.ч.). Точные концентрации устанавливали с помощью химического анализа: содержание W гравиметрически (гравиметрическая форма WO₃, δ ≤ ±0,5 %); концентрацию HCl титрованием навески натрия тетрабората Na₂B₄O₇·10H₂O (δ ≤ ±0,5 %).

Исследование превращений в водно-диметилформамидных растворах натрия вольфрамата проводили с помощью pH-потенциометрического титрования хлоридной кислотой в интервале кислотностей Z = 0,0 ÷ 2,5 с шагом титрования ΔZ = 0,02 с использованием исходной концентрации натрия вольфрамата C_w = 0,01 М и ионной силы μ = 0,5 М, которую задавали введением 4 М натрия хлорида. Вследствие ограниченной растворимости натрия вольфрамата в водно-ацетонитрильных растворах состав растворителя был ограничен концентрацией CH₃CN 40 % (v/v), а титрования были проведены в системах с содержанием CH₃CN от 0 до 40 % (v/v) (системы 0–IV соответственно).

Измерения значений pH (с точностью δ ≤ ±0,04) проводили на иономере лабораторном И-160 при 25,0 ± 0,1 °С. Индикаторным электродом был селективный по отношению к ионам водорода стеклянный электрод ESL 63-07 Sr с координатами изопотенциальной точки pH_i = 7,0 ± 0,3 pH и E_i = -25 ± 10 mV, вспомогательным хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl, насыщенный раствор KCl) марки EVL-1M3, потенциал которого составляет 202 ± 2 mV относительно нормального водородного электрода. Небольшие отклонения температуры компенсировались с помощью термокомпенсатора (ТСА 7.1). Правильность показаний иономера устанавливали с помощью стандартных буферных растворов – гидрофталата калия (pH = 4,01), тетрабората натрия (pH = 9,18) и тетраоксалата калия (pH = 1,68). Значения pH в системах с соответствующим содержанием ацетонитрила были получены на основе измеренных значений pH_{Aq-CH₃CN} с учетом поправки Δ (-0,030, -0,067, -0,114 и -0,175 соответственно для систем I, II, III, IV), согласно уравнению: pH = pH_{Aq-DMF} - Δ [12].

Спектры поглощения растворов систем I–IV с Z=1,60 записывали на двухлучевом спектрофотометре SF-2000 в диапазоне λ = 200 ÷ 1000 nm. Растворы помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 mm и записывали спектры относительно водно-CH₃CN растворов с соответствующей концентрацией ацетонитрила.

Обсуждение. Для получения информации о частицах, присутствующих в водно-ацетонитрильных растворах натрия вольфрамата при разных кислотностях, было проведено pH-потенциометрическое титрование при 25,0 ± 0,1 °С. На основе данных титрования были построены зависимости pH = f(Z) для систем 0–IV с разным содержанием CH₃CN (рис. 1). На кривых титрования, как и в случае других изученных систем: водной, водно-ДМФА [8] и водно-ДМСО [9] наблюдается два перегиба при Z=1,00 ÷ 1,20 и 1,40 ÷ 1,70, которые, скорее всего, обусловлены образованием паравольфраматов в гепта- и додекаформе и мета- и декавольфраматов соответственно.

Базируясь на результатах титрования было проведено математическое моделирование химических процессов, протекающих в системе Na₂WO₄ – HCl – NaCl – CH₃CN – H₂O с использованием метода Ньютона, реализованного в программе CLINP 2.1 [13]. Целью такого моделирования был поиск модели, которая бы адекватно описала полученные физико-химические измерения с помощью уравнений закона действующих масс и уравнением материального баланса. В первую очередь модель формировали из наиболее вероятных реакций образования ИПВА, далее проводили последовательную выбраковочную оптимизацию модели путем включения в ее состав реакций образования только тех комплексов, которые улучшали статистические характеристики модели (χ²-критерий, критериальная функция $U = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2$ (w_k – статистический вес, Δ_k = [H⁺]^(рас) – [H⁺]^(экс)), математическое ожидание, сумма квадратов отклонений между рассчитанными и экспериментальными значениями pH $Q = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k^{рас} - \Delta pH_k^{экс})^2$ для числа N точек кривой титрования pH = f(Z)) по сравнению с полученными на предшествующих этапах моделиро-

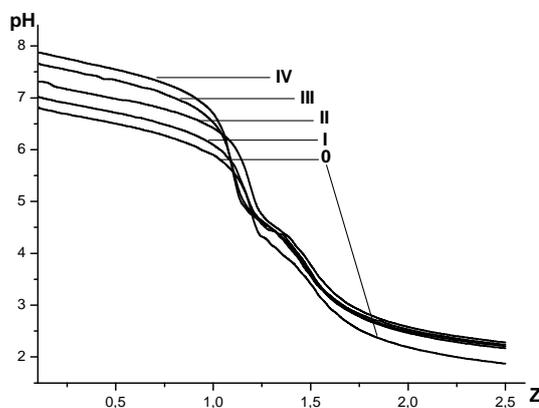


Рис. 1. Зависимость pH от Z в системах Na₂WO₄ – HCl – NaCl – CH₃CN – H₂O с концентрацией CH₃CN 0 ÷ 40 % (v/v) (I=0,50 моль/л)

вания. Для каждой точки титрования определялась величина $\Delta pH_i = pH_i^{рас.} - pH_i^{эксп.}$ (pH_i – значение pH системы в i -той точке), которая не должна была превышать значение 0,15 (утроенная ошибка эксперимента). Модель считалась адекватной, если для критерия χ^2 выполнялось неравенство $\chi_{эксп}^2 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2$, где $\chi_{f, \alpha=0.05}^2$ – 5 %-я точка распределения χ^2 для $f = N - z$ степеней свободы, z – число неизвестных констант равновесия.

Поэтому на базе литературных данных с учётом наиболее часто предлагаемых разными авторами ИПВА для математического моделирования процессов в растворе в качестве стартовой для системы $Na_2WO_4 - HCl - H_2O - CH_3CN$ (10 % v/v) была использована **Модель 1**, включающая анионы, образующие в водном растворе: $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$. Оказалось, что модель хорошо описывает зону образования паравольфраматов $1,00 < Z < 1,20$, тогда как в области мета- и декавольфраматов $Z \geq 1,40$, расхождение в рассчитанном и экспериментальном pH ($\Delta pH \approx 5,99$) значительно превышает допустимую величину $\Delta pH \leq 0,15$ при неудовлетворительном глобальном критерии адекватности: $\chi_{эксп}^2 = 587,4 \gg \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 148,8$. Таким образом, данную модель нельзя использовать для описания реальной ситуации в 10 % (v/v) CH_3CN растворе. Скорее всего, что как и в случае водно-диметилформамидных [8] и водно-диметилсульфоксидных [9] систем в области $Z \geq 1,50$ в 10 % (v/v) растворе наряду с использованными в модели анионами существует еще одна или несколько форм ИПВА. Поэтому в **Модель 1** был добавлен анион $W_{10}O_{32}^{4-}$. Новая **Модель 2** лучше описала область $Z \geq 1,50$ ($\chi_{эксп}^2 = 78,1 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 147,7$), но расхождение в рассчитанном и экспериментальном pH превышало допустимую величину ($\Delta pH > 0,15$), поэтому в **Модель 3** была включена частица $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$ ($Z=1,42$), кислотность образования которой лежит в неописанной **Моделью 2** области $Z=1,35 \div 1,45$. Таким образом **Модель 3** ($W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, $W_{10}O_{32}^{4-}$) благодаря хорошему совпадению экспериментальных точек с теоретической кривой (рис. 2) ($\Delta pH < 0,12$, $\chi_{эксп}^2 = 20,5 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 146,6$), адекватна реальному процессу. Аналогичным образом для систем **II-IV** были подобраны модели, которые представлены в табл. 1.

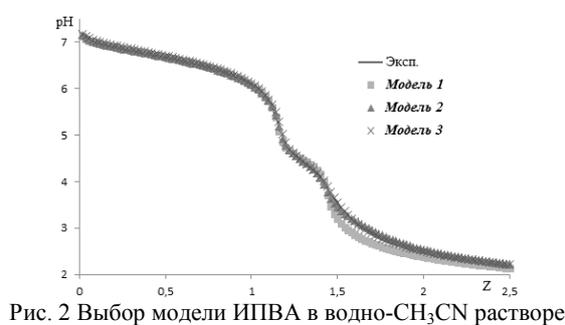


Рис. 2 Выбор модели ИПВА в водно- CH_3CN растворе

Таблица 1

Средние значения концентрационных констант lgK_c образования ИПВА в системах $Na_2WO_4 - HCl - NaCl - CH_3CN - H_2O$

Частица	Z	lgK_c ($I=0,50$ моль/л) при концентрации CH_3CN v/v %				
		0	10	20	30	40
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	1,00	50,2	50,6	52,1	54,8	56,2
$W_7O_{24}^{6-}$	1,14	–	–	–	71,0	72,6
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	1,17	117,5	117,8	121,9	–	–
$HW_7O_{24}^{5-}$	1,29	71,6	71,1	73,9	–	–
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	1,33	–	–	–	135,9	141,2
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	1,42	130,6	131,0	135,5	138,7	145,1
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	1,50	135,9	134,7	139,7	142,2	–
$W_{10}O_{32}^{4-}$	1,60	–	114,4	119,9	120,8	122,7
$W_6O_{19}^{2-}$	1,70	–	–	–	72,0	74,2

В ходе математического моделирования с доверительной вероятностью 95 % были рассчитаны концентрационные константы равновесия образования K_c частиц в исследуемой системе, которые составляли химическую модель (табл. 1). Как и в случае водно-ДМФА [8] и водно-ДМСО систем [9], в данном случае можно отметить рост значения $lg K_c$ с увеличением доли ацетонитрила.

Рассчитанные константы образования позволили построить диаграммы распределения разных ионных форм в соответствии с кислотностями в системах с различным содержанием CH_3CN . Полученные диаграммы распределения ИПВА (рис. 3) свидетельствуют о том, что добавление ацетонитрила в водную систему смещает равновесие процесса в сторону образования гептавольфрамат-аниона $7W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 2OH^- \rightleftharpoons 12W_7O_{24}^{6-} + 8H_2O$, что согласуется и с поведением данного процесса в водно-ДМФА и водно-ДМСО системах, причем при концентрациях $CH_3CN > 30$ % доля гептавольфрамат-аниона в растворе при выше 90 %, что свидетельствует о стабилизирующем действии ацетонитрила на $W_7O_{24}^{6-}$. Доля гексавольфрамат-аниона ($W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$) с возрастанием содержания ацетонитрила в системе увеличивается. В системах **I-IV** при увеличении содержания органического компонента раствори-

теля наблюдается смещение равновесий $12\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 7\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-} + 4\text{OH}^-$ и $12\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 7\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-} + \text{OH}^-$ в сторону образования протонированных форм паравольфрамата Б, таким образом $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ полностью исчезает из растворов при 30 % (v/v) CH_3CN . Анионы $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ находятся в равновесии друг с другом: $5\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$, причем равновесие в водно-ацетонитрильном растворе смещено в сторону декавольфрамат-аниона. Однако содержание декавольфрамат-аниона максимальное при 20 % (v/v) CH_3CN (рис. 3, а), а при дальнейшем повышении доли ацетонитрила содержание $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ уменьшается, однако не становится меньше 45 %. Это уменьшение связано с тем, что в системе при концентрации $\text{CH}_3\text{CN} \geq 30\%$ (v/v) образуется гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ (рис. 3, б). Данный факт подтверждает литературные данные о том, что в смешанных растворителях $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ сосуществуют в равновесии, а добавление H_2O смещает равновесие в сторону $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ [14].

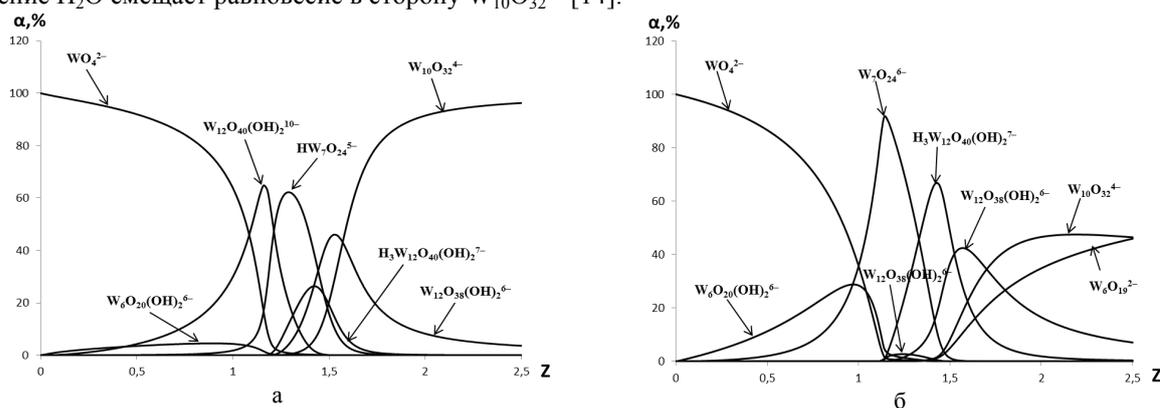


Рис. 3 Диаграммы распределения частиц ИПВА в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ при содержании CH_3CN 20 (а), 30 (б) (v/v) %.

Таким образом, в 0,01 М растворе натрия вольфрамата при подкислении до $Z=1,60$ (кислотность образования декавольфрамат-аниона) наибольшая доля $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ образуется при 20 % v/v содержании CH_3CN . Подтверждением этому служат абсорбционные спектры растворов натрия вольфрамата, подкисленных до $Z=1,60$, с различным содержанием ацетонитрила. Пик при 325 нм, характерный для декавольфрамат-аниона, становится наиболее интенсивным при содержании 20 % v/v CH_3CN (рис. 4).

Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [10] для растворов с исходной концентрацией натрия вольфрамата $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Выводы. Методом рН-потенциометрического титрования и электронной спектроскопии исследованы процессы образования ИПВА в водно-ацетонитрильной среде. В системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчивы ИПВА: гептавольфрамат-анион ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$), декавольфрамат-анион ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$), гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$) и протонированный паравольфрамат-анион ($\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$). Установлено стабилизирующее влияние вода-ацетонитрильного раствора с концентрацией $\text{CH}_3\text{CN} > 30\%$ (v/v) на гептавольфрамат-анион, декавольфрамат-анион образуется в растворах во всем диапазоне концентрации CH_3CN от 10 до 40 % (v/v), причем при $\text{CH}_3\text{CN} < 40\%$ (v/v) он образуется дополнительно из метавольфрамата, однако при $\text{CH}_3\text{CN} \geq 30\%$ (v/v) переходит в гексавольфрамат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates / M. T. Pope. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. – 285 p.
2. Haufe P. Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems / P. Haufe // Fresenius Z. Anal. Chem. 1982. – Vol. 310, No 5. – P. 388–391.
3. Maksimovskaya R. I. ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions / R. I. Maksimovskaya, K. G. Burtseva // Polyhedron. – 1985. – Vol. 4, No 9. – P. 1559–1562.
4. Cruywagen J. J. Van der Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation / J. J. Cruywagen, F. I. Merve // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – P. 1701–1705.

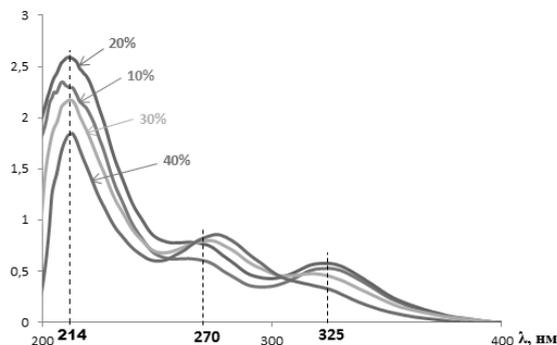


Рис. 4 Электронные спектры, записанные для свежеприготовленных водно-ацетонитрильных растворов Na_2WO_4 ($C=5 \cdot 10^{-3}$ М) при $Z=1,60$. Содержание ацетонитрила в растворах % (v/v) отмечено на рисунке

5. Hastings J. J. A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates / J. J. Hastings, O. W. Howarth // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1992. – P. 209–215.
6. Terms S. Reduction of the decatungstate anion in nonaqueous solution and its confirmation as “polytungstate-Y” / S. Terms, M. T. Pope // Inorganic Chemistry. – 1978. – Vol. 17, No 2. – P. 500–501.
7. Electronic spectra of mixed valence reduced heteropolyanions / J. M. Fruchart, G. Hervé, J. P. Launay [et al.] // Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. – 1976. – Vol. 38. – P. 1627–1634.
8. Пойманова Е. Ю. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде / Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, Е. Е. Белоусова // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 152–156.
9. Пойманова Е. Ю. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-диметилсульфоксидной среде / Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, А. С. Божий // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С. 127–132.
10. Himeno S. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous- CH_3CN media / S. Himeno, I. Kitazumi // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – Vol. 355. – P. 81–86.
11. Загальская Е. Ю. Анализ состояния вольфрама (VI) в разбавленных водном и ацетонитрильном растворах / Е. Ю. Загальская, Г. М. Розанцев, С. В. Радио // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип. 14 (162). – С. 40–48.
12. δ Conversion parameter between pH scales (${}^{\text{w}}\text{pH}$ and ${}^{\text{s}}\text{pH}$) in acetonitrile/water mixtures at various compositions and temperatures / L. G. Gagliardi, C. B. Castells, C. Rafols [et al.] // Anal. Chem. – 2007. – Vol. 79. – P. 3180–3187.
13. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю. В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
14. Das polywolframation Y, ein dekawolframation / E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller [et al.] // Z. Naturforsch. – 1971. – Vol. 26b, No 4. – P. 365–366.

Поступила в редакцію 29.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методами рН-потенциометричного титрування, математичного моделювання (програма CLINP 2.1) та електронної спектроскопії досліджено процес утворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) у підкислених водно-ацетонітрильних розчинах із $C_{\text{W}}=0,01$ М, розраховано концентраційні константи утворення ІПВА. У системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрації $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) стійкий гептавольфрамат-аніон, найбільша частка декавольфрамат-аніону утворюється при $\text{CH}_3\text{CN} 20$ % (v/v), при $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) в системі утворюється гесавольфрамат-аніон зі структурою Ліндквіста ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$).

Ключові слова: рН-потенціометрія, моделювання, рівновага, водно-ацетонітрильне середовище, ізополівольфрамат-аніон.

SUMMARY

The methods of the pH-potentiometric titration, mathematical simulation (CLINP 2.1 program) and electronic spectroscopy were used to investigate the isopolytungstate-anion (IPTA) formation processes in acidified aqueous-acetonitrile solutions of sodium tungstate at $C_{\text{W}} = 0,01$ M, concentration formation constants of IPTA were calculated. In the systems $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ with concentrations $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) heptatungstate-anion is stable, the highest content of decatungstate-anion was noted in the system with $\text{CH}_3\text{CN} 20$ % (v/v), at concentration $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) hexatungstate-anion with Lindkvist structure is formed.

Keywords: pH-potentiometric investigation, modeling, equilibrium, aqueous-acetonitrile media, isopolytungstate-anion.