

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИВОЛЬФРАМОТЕРБИАТОВ

© 2017 В. В. Игнатьева<sup>1</sup>, С. М. Вавилова<sup>2</sup>, Г. М. Розанцев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького, пр. Ильича, 16, 282003 Донецк, Украина

<sup>2</sup>Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Донецкий национальный университет им. Василя Стуса, ул. 600-летия, 21, Винница, Украина  
e-mail: ignatyevavictoriya@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2017 г.

**Аннотация.** Методом рН-потенциометрии при  $25 \pm 0.1$  °С исследовано взаимодействие в системе  $TbW_{10}O_{36}^{9-} - H^+(OH^-) - H_2O$  ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3}$  М), подобрана модель, описывающая равновесные процессы в кислой и щелочной областях. Рассчитаны логарифмы концентрационных и термодинамических констант, значения энергии Гиббса процессов, протекающих с мономерными ионами, и стандартные значения энергии Гиббса образования ( $\Delta G_{обр}^{\circ}$ ) гетерополианионов  $H_n TbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  и  $H_m TbW_5O_{18}^{(3-m)-}$ . Построены диаграммы распределения ионов в водных растворах и предложена последовательно-параллельная схема ионных переходов, термодинамическая вероятность которых оценена расчетом величин свободной энергии Гиббса данных процессов.

**Ключевые слова:** гетерополивольфраматербиат-анионы, моделирование, константы равновесия, энергия Гиббса, схемы ионных переходов.

### ВВЕДЕНИЕ

Области широкого практического применения гетерополисоединений, такие как органический катализ, люминесцентные композиции, радиоэлектроника, медицина и т.д. [1, 2], объясняют интерес к изучению ионных равновесий в растворах гетерополианионов и созданию на этой основе новых методик синтеза данных соединений или уточнению ранее разработанных. Реализация данной задачи является достаточно актуальной, что обусловлено возможностью получения соединений строго заданного состава, представляющих интерес для дальнейшего использования, в том числе и в медицинских исследованиях [3, 4].

Разработка методик получения гетерополисолей сопряжена с рядом сложностей, которые обусловлены существованием динамических ионных равновесий в растворе, зависящих, в первую очередь, от рН, концентрации растворов и природы фонового электролита. В связи с этим изучение возможных равновесных переходов в растворах гетерополивольфраматербиат (ГПВТ) ионов позволит

не только определить области доминирования анионных форм в зависимости от концентрации, что является базовой задачей при селективном синтезе новых соединений, но и использовать полученные термодинамические характеристики ( $\lg K_T$ ,  $\Delta G_{обр}^{\circ}$ ) образования гетерополианионов для прогнозирования некоторых параметров синтеза без проведения предварительного эксперимента, зачастую трудоемкого и долгосрочного.

Целью данной работы явилось изучение процессов комплексообразования в растворах ГПВТ и рассмотрение термодинамической вероятности протекания данных реакций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

рН-потенциометрическое исследование растворов ГПВТ было проведено при помощи иономер И-500, где в качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод, селективный к ионам  $H^+$  (ЭСЛ 63-07Ср), а как вспомогательный – хлорсеребряный электрод  $Ag | AgCl, KCl$  (ЭВЛ-1М3). Температурный интервал исследований  $25 \pm 0.1$  °С.

Для синтеза гетерополианионов были использованы водные растворы  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (х.ч.),  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  (х.ч.),  $\text{NaNO}_3$  (х.ч.),  $\text{NaOH}$  (х.ч.),  $\text{HNO}_3$  (х.ч.), приготовленные путем растворения твердых солей в дистиллированной воде, очищенной от  $\text{CO}_2$  (ГОСТ 4517-87), и стандартизированные методами химического анализа. Гравиметрическим методом определяли:

– содержание  $\text{WO}_4^{2-}$ : действием  $\text{HNO}_3$  осаждали вольфрам в виде гидратированного желтого оксида, прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  до гравиметрической формы  $\text{WO}_3$  ( $\delta \pm 0.5\%$ );

– содержание  $\text{Tb}^{3+}$ : избытком  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  осаждали оксалат тербия, прокаливали при  $900^\circ\text{C}$  до  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ( $\delta \pm 0.5\%$ ).

Методом кислотно-основного титрования проводилась стандартизация растворов:  $\text{HNO}_3$  (установочное вещество  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{NaOH}$  (стандартный раствор  $\text{HNO}_3$ ) ( $\delta \pm 0.8\%$ ).

Раствор ГПВТ с концентрацией  $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3}$  М, был синтезирован согласно следующей методике [5]: к раствору ортовольфрамата натрия, подкисленного добавлением строго рассчитанного количества азотной кислоты, отвечающей стехиометрии образования  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $n_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \times V_{\text{H}^+}}{C_{\text{WO}_4^{2-}} \times V_{\text{WO}_4^{2-}}} = 0.8$ ), добавляли

раствор нитрата тербия (+3) по каплям при интенсивном перемешивании до мольного соотношения  $n_{\text{Tb}^{3+}} : n_{\text{WO}_4^{2-}} = 1 : 10$ . Полученный раствор выдерживали не менее 24 часов для установления состояния близкого к равновесию.

При рН-потенциометрическом титровании количество кислоты и щелочи задавалось величиной  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} = \frac{C_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} \times V_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}}{C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} \times V_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}}$ , которая изменялась в интервалах  $Z_{\text{OH}^-} = 0 \div 4.05$  и  $Z_{\text{H}^+} = 0 \div 5.2$  (шаг  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} = 0.08$ ). Ионная сила поддерживалась постоянной в интервале  $I = 0.1 \div 1.2$  моль/л добавлением рассчитанного количества раствора фонового электролита  $\text{NaNO}_3$ .

Для создания моделей исследуемых равновесных систем, адекватно описывающих данные рН-потенциометрического титрования по зависимости состав – свойство, был использован метод математического моделирования, реализованный в компьютерной программе *Clinp 2.1* [6]. Основным критерием адекватности и достоверности выбранных моделей являлся параметр  $\chi^2$ , теоретическое значение которого всегда должно превышать ве-

личину, полученную из экспериментальных данных:  $\chi_{\text{эксп}}^2 = s_0^2 \cdot f \leq \chi_f^2(0.05)$  ( $s_0^2$  – остаточная дисперсия – параметр, рассчитываемый из взвешенных невязок  $\xi_{jk}$  для  $f$  степеней свободы).

В качестве критериев адекватности на промежуточных этапах моделирования были использованы разница в значениях экспериментальных и теоретических величин рН ( $\Delta\text{pH}$ ), которая не должна была превышать 0.15 ед. в каждой точке титрования, и величина критериальной функции (CF):  $\min U_{(\beta\alpha)} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^A F(w_{kl} \Delta_{kl})$  ( $w_{kl}$  – статистический

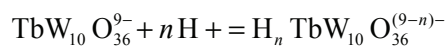
вес измерения величины  $A_{kl}$ ;  $F$  – некоторая функция;  $\Delta_{kl} = A'_{kl} - A_{kl}$  – невязка между вычисленной и измеренной величинами свойств равновесной системы; параметры  $\beta_i$  и  $\alpha_{ii}$  определяют как величины, обращающие CF в минимум). Избыточность предложенных моделей оценивалась по матрице Якоби.

Для расчета термодинамических констант образования ГПВТ-анионов по полученным концентрационным константам был использован метод Питцера (рекомендованный *IUPAC*), который позволяет учесть влияние природы и концентрации фонового электролита за счет введения в расчет коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ) параметров взаимодействия различных ионов между собой [7, 8].

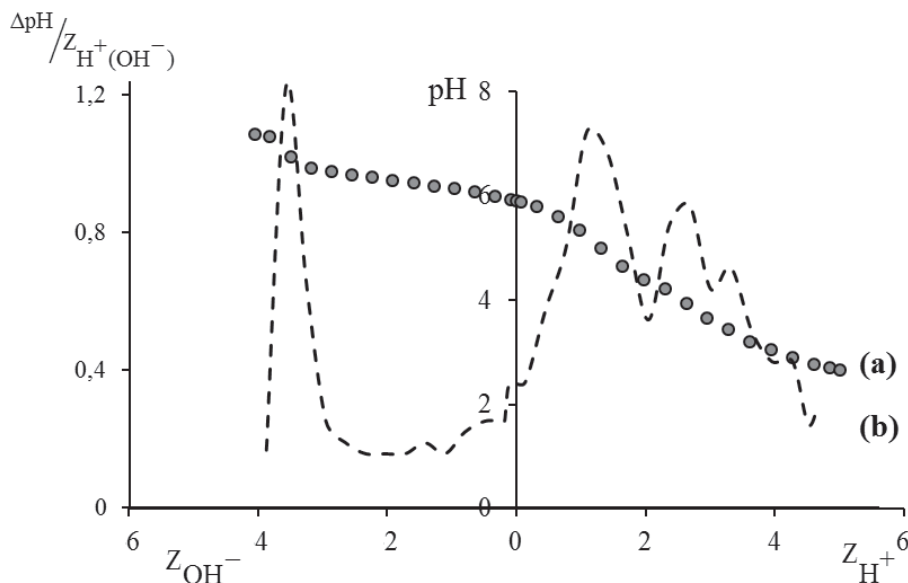
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальная зависимость рН от  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$  полученная в результате рН-потенциометрического титрования раствора  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3}$  М, фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ,  $I = 0.1$ ), имеет несколько неявно выраженных скачков в кислой и щелочной областях исследования и ограничена областью гетерогенности при  $Z_{\text{H}^+} > 5.02$  и  $Z_{\text{OH}^-} > 4.05$  (рис. 1а). Предварительный анализ кривой титрования путем построения дифференциальной зависимости  $\Delta\text{pH} / Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$  позволил более точно определить значения  $Z_{\text{OH}^-} = 3.49$  и  $Z_{\text{H}^+} = 1.32; 2.96$  и  $3.62$ , соответствующие данным перегибам (рис. 1б).

Определенные точки эквивалентности и анализ литературных данных [9] были положены в основу стартовой модели 1, необходимой для детального анализа экспериментальных данных при помощи программы *Clinp 2.1*. Модель 1 включала процессы протонирования исходного ГПВТ-аниона в кислотном диапазоне:



$$Z_{\text{H}^+(\text{теор})} = \frac{n_{\text{H}^+}}{1} = 1 \div 5$$

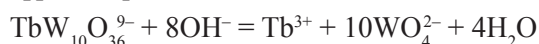


**Рис. 1.** Кривые потенциметрического титрования раствора  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М); фоновый электролит  $NaNO_3$ ;  $I = 0.1$ ): (a) интегральная кривая; (b) дифференциальная кривая  
**[Fig. 1.** Potentiometric titration curves of  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  solution ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М); background electrolyte  $NaNO_3$ ;  $I = 0.1$ ): (a) integral curve; (b) the differential curve]

и ограничивалась образованием  $H_5TbW_{10}O_{36}^{4-}$ , что обусловлено окончанием области гомогенности раствора ( $Z_{H^+} = 5.2$ ).

Статистические параметры, рассчитанные программой *Clinp 2.1.*, характеризующие модель 1, свидетельствовали о неполном соответствии процессам, протекающим в растворе. Критерий  $\chi^2_{\text{экс.}} = 2461.19 > \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 134.37$  оказался недопустимо велик, значение критериальной функции составило  $CF = 776.92$  а матрица Якоби фиксировала наличие избыточных частиц  $H_4TbW_{10}O_{36}^{5-}$  и  $H_5TbW_{10}O_{36}^{4-}$ . Для того, чтобы оценить интервалы несоответствия расчетной кривой pH и экспериментальной, была построена зависимость pH от  $Z_{H^+(OH^-)}$  (рис. 2a). Оказалось, что при достаточно хорошем соответствии расчетных и экспериментальных данных в кислой области ( $\Delta pH < 0.15$  ед.), для щелочного диапазона модель 1 оказалась неприемлема.

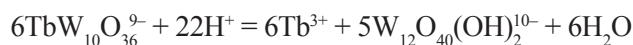
Разница величин  $pH_{\text{экс.}}$  и  $pH_{\text{расч.}}$ , начиная со значения  $Z_{H^+} = 0.24$  и во всем щелочном диапазоне, составляла от 0.24 до 4.77 ед. pH. Таким образом, стартовая модель 1 требовала уточнений. Наличие гетерогенной области при  $Z_{OH^-} > 4.05$  позволило предположить образование труднорастворимого ортовольфрамата тербия, образующегося из ионов  $Tb^{3+}$  и  $WO_4^{2-}$  при полном разрушении декавольфрамотербиат-аниона по схеме:



$$Z_{OH^- (\text{теор})} = \frac{n_{OH^-}}{1}$$

Поэтому модель 2 была сформирована на базе модели 1 добавлением процесса полного разрушения декавольфрамотербиат-аниона. Расчет показал значительное улучшение статистических параметров модели 2: величина критериальной функции уменьшилась до  $CF = 564.46$  и  $\chi^2_{\text{экс.}} = 1299.75 > \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 134.37$ , а  $\Delta pH$  в щелочной области снизилась до 0.74 ед. pH (рис. 2b). Тем не менее, предложенная модель все еще требовала уточнений.

Следующим этапом стало рассмотрение возможности образования изополивольфрамат-анионов и катионов тербия из исходного  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$ :  $W_7O_{24}^{6-}$ ;  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ ;  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ , появление которых может объяснять наличие области гетерогенности, связанной с образованием труднорастворимых изополивольфраматов тербия:

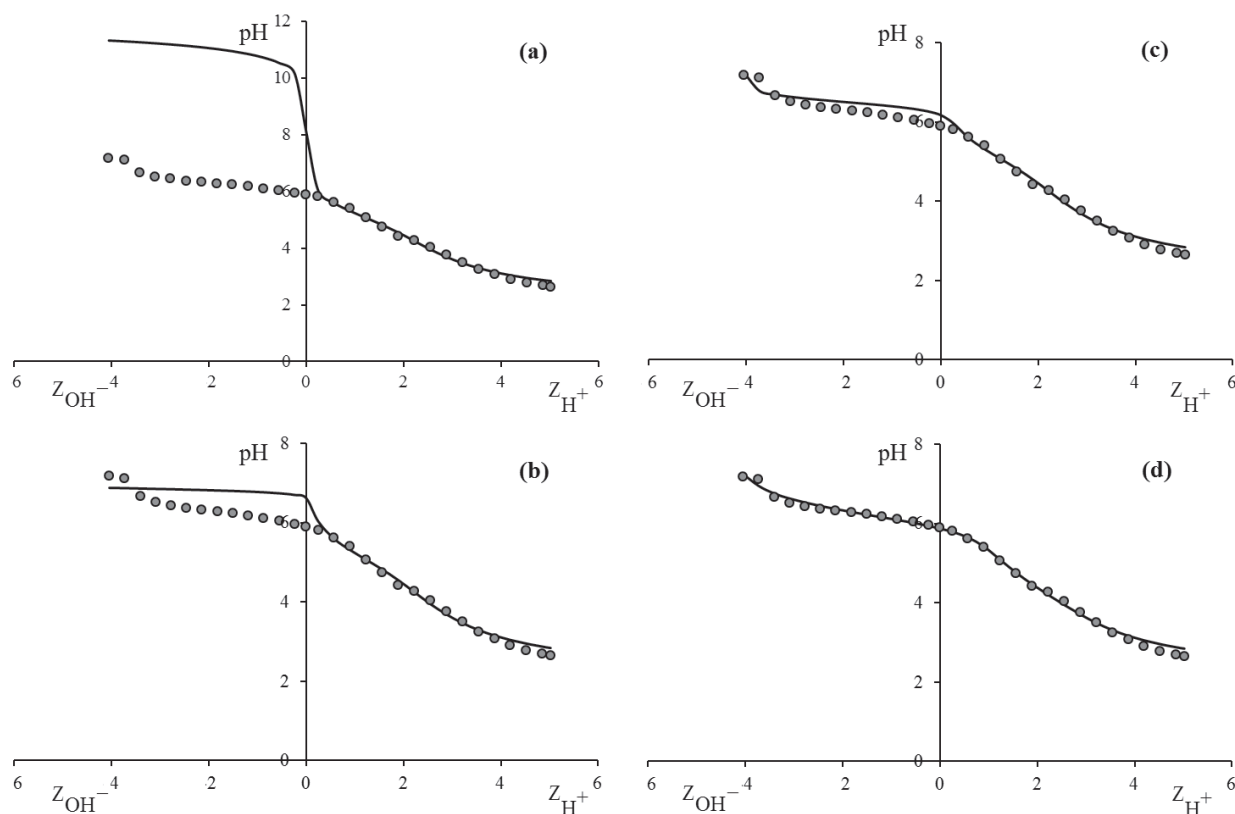


$$Z_{H^+ (\text{теор})} = \frac{22}{6} = 3.67$$



$$Z_{H^+ (\text{теор})} = \frac{24}{7} = 3.43$$

При поочередном добавлении в модель 2 реакций образования додекавольфрамот- и гептавольфрамот-анионов величины критериальной функции и  $\chi^2$ -критерия существенно не изменялись, а



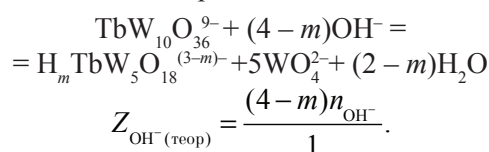
**Рис. 2.** Моделирование поведения  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  в кислых и щелочных растворах ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М); фоновый электролит  $NaNO_3$ ;  $I = 0.1$ ) (точки – эксперимент; кривые – расчет):  
 (a) – модель 1 (CF = 776.92;  $\chi_{эксп}^2 = 2461.19 > \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 134.37$ );  
 (b) – модель 2 (CF = 564.46;  $\chi_{эксп}^2 = 1299.75 > \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 134.37$ );  
 (c) – модель 4 (CF = 394.19;  $\chi_{эксп}^2 = 639.38 > \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 133.25$ );  
 (d) – модель 5 (CF = 123.35;  $\chi_{эксп}^2 = 113.94 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 141.03$ )

**[Fig. 2.** Modeling  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  behavior in acidic and alkaline solutions ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  M); background electrolyte  $NaNO_3$ ;  $I = 0.1$ ) (points – experiment; curves – calculation):  
 (a) – model 1 (CF = 776.92;  $\chi_{exp}^2 = 2461.19 > \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 134.37$ );  
 (b) – model 2 (CF = 564.46;  $\chi_{exp}^2 = 1299.75 > \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 134.37$ );  
 (c) – model 4 (CF = 394.19;  $\chi_{exp}^2 = 639.38 > \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 133.25$ );  
 (d) – model 5 (CF = 123.35;  $\chi_{exp}^2 = 113.94 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 141.03$ )]

модель становилась избыточной. Таким образом, данные реакции не были использованы при дальнейшем моделировании. В результате проведенных расчетов в качестве промежуточной рабочей версии остановились на модели 2, которая все еще требовала корректирования.

Невозможность совместного присутствия изополивольфрамат-анионов и  $Tb^{3+}$  без образования труднорастворимых соединений позволила предположить образование в исследуемой системе растворимых гетерополивольфраматов другого состава. Проведенные ранее спектрофотометрические исследования при кислотности  $n_{H^+} = \frac{C_{H^+} \times V_{H^+}}{C_{WO_4^{2-}} \times V_{WO_4^{2-}}} = 0.8$

и различных соотношениях катионов р.з.э. ( $n = 1.0 \div 50.0$ ) [5] позволили авторам зафиксировать на кривой светопоглощения два перегиба: в области  $n_{H^+} \sim 10$ , который соответствует образованию  $LnW_{10}O_{36}^{9-}$ , и в области  $n_{H^+} \sim 5$ , который, вероятно, свидетельствует об образовании аниона с соотношением  $n_{Ln^{3+}} : n_{WO_4^{2-}} = 1 : 5$ . Таким образом, модель 2 была расширена поочередным добавлением реакций образования пентавольфраматтербиатов с различным числом протонов в составе:



В результате проведенных расчетов оказалось, что наиболее достоверной является модель, включающая образование как апротонных ионов  $TbW_5O_{18}^{3-}$ , так и дипротонированных  $H_2TbW_5O_{18}^-$  (модель 4, рис. 2d). При этом добавление только аниона  $TbW_5O_{18}^{3-}$  уменьшило величины  $CF = 394.19$  и  $\chi^2$ -критерия (модель 3):  $\chi^2_{эксп} = 639.38 > \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 133.25$  (рис. 2c), но не сделало систему адекватно описывающей процессы в растворе. В тоже время, статистические параметры модели 4:  $CF = 123.25$  и  $\chi^2_{эксп} = 113.94 < \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 141.03$  удовлетворяли основным требованиям, а разница  $\Delta pH$  не превышала 0.15 ед. pH (рис. 2d) во всем диапазоне pH.

Таким образом, в качестве модели, адекватно описывающей процессы, происходящие в исследуемой системе, была выбрана модель 4, включающая образование гетерополианионов:  
 – кислотная область  $Z_{H^+} = 0 \div 5.02$ :  $H_nTbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  ( $n = 1 \div 3$ );  
 – щелочная область  $Z_{OH^-} = 0 \div 4.05$ :  $H_mTbW_5O_{18}^{(3-m)-}$  ( $m = 0; 2$ ).

При увеличении концентрации солевого фона до  $I = 1.2$  общий характер кривых pH-потенциометрического титрования оставался без существенных изменений. Поэтому дальнейшее использование базовой модели 4 ( $I = 0.1$ ) для определения влия-

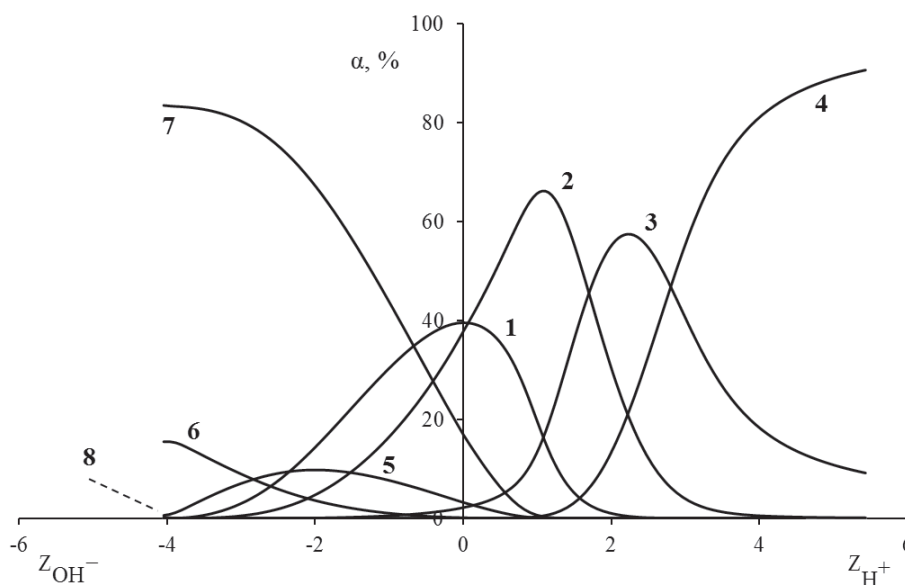
ния концентрации солевого фона на ионные переходы в растворах ГПВТ ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М) с различными ионными силами ( $I = 0.2-1.2$ ) являлось вполне обоснованным. Возможность присутствия в растворах форм  $H_4TbW_{10}O_{36}^{5-}$  и  $H_5TbW_{10}O_{36}^{4-}$  в системах с большим значением ионной силы оценивали посредством анализа матрицы Якоби.

Математически рассчитанные значения концентрационных констант равновесия процессов комплексообразования были использованы для вычисления значений равновесных концентраций ионов в растворе и построения диаграммы распределения ионных форм: зависимость мольной доли ( $\alpha$ , мол.%) от величины  $Z_{H^+(OH^-)}$  (рис. 3). Как видно из приведенной диаграммы, начальная точка титрования характеризуется присутствием различных ионных форм в растворе (табл. 1).

Наличие смеси анионов в исходном растворе может свидетельствовать о протекании при  $Z_{H^+(OH^-)} = 0$  параллельных процессов:

- гидролиза исходного ГПВТ по схеме:  
 $TbW_{10}O_{36}^{9-} + nH_2O \leftrightarrow H_nTbW_{10}O_{36}^{(9-n)-} + nOH^-$  ( $n=1; 2$ );
- гидролиза-деполимеризации ГПВТ по схеме:  
 $TbW_{10}O_{36}^{9-} + 2H_2O \leftrightarrow H_2TbW_5O_{18}^- + 5WO_4^{2-} + 2H^+$ .

Анализ полученной диаграммы распределения ионных форм (рис. 3) указывает на поэтапное про-



**Рис. 3.** Диаграмма распределения ионов в растворе  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М); фоновый электролит  $NaNO_3$ ;  $I = 0.1$ ): 1 –  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$ ; 2 –  $HTbW_{10}O_{36}^{8-}$ ; 3 –  $H_2TbW_{10}O_{36}^{7-}$ ; 4 –  $H_3TbW_{10}O_{36}^{6-}$ ; 5 –  $H_2TbW_5O_{18}^-$ ; 6 –  $TbW_5O_{18}^{3-}$ ; 7 –  $WO_4^{2-}$ ; 8 –  $Tb^{3+}$

**[Fig. 3.** Diagram of ion distribution in  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  solution ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М); background electrolyte  $NaNO_3$ ;  $I = 0.1$ ): 1 –  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$ ; 2 –  $HTbW_{10}O_{36}^{8-}$ ; 3 –  $H_2TbW_{10}O_{36}^{7-}$ ; 4 –  $H_3TbW_{10}O_{36}^{6-}$ ; 5 –  $H_2TbW_5O_{18}^-$ ; 6 –  $TbW_5O_{18}^{3-}$ ; 7 –  $WO_4^{2-}$ ; 8 –  $Tb^{3+}$ ]

**Таблица 1.** Мольное содержание ионов в исходном растворе  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $I = 0.1$ ) при  $Z_{H^+(OH^-)} = 0$

[Table 1. The mole fraction of ions in the  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$  initial solution ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $I = 0.1$ ) at  $Z_{H^+(OH^-)} = 0$ ]

Ион [Ion]	$\alpha$ , мол % [ $\alpha$ , mole %]	Ион [Ion]	$\alpha$ , мол % [ $\alpha$ , mole %]
$TbW_{10}O_{36}^{9-}$	39.59	$H_2TbW_5O_{18}^-$	3.31
$HTbW_{10}O_{36}^{8-}$	37.83	$TbW_5O_{18}^{3-}$	0.15
$H_2TbW_{10}O_{36}^{7-}$	2.21	$WO_4^{2-}$	16.89

тонирование исходного ГПВТ-анионов в кислой области, при этом максимальное содержание анионов  $H_nTbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  практически соответствует теоретическим значениям  $Z_{H^+}$  их образования (табл. 2).

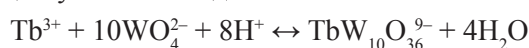
Незначительные отклонения рассчитанных и экспериментальных величин  $Z_{H^+}$  образования ГПВТ можно объяснить параллельным протеканием процессов протонирования исходного  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$ .

Щелочная область исследуемых растворов характеризуется образованием незначительных количеств ионов  $TbW_5O_{18}^{3-}$  и  $H_2TbW_5O_{18}^-$  (табл. 2). Содержание ортовольфрамат-иона при этом изменяется неоднородно: резкое увеличение мольной доли до значения  $Z_{OH^-} = 3.41$ , а затем более плавное – до  $Z_{OH^-} = 4.05$ . Подобные изменения позволили сделать вывод о том, что реакции образования пентавольфраматотербиатов из исходного ГПВТ протекают практически до конца, а полное разрушение на  $Tb^{3+}$  и  $WO_4^{2-}$  в растворе только начинается.

Полученный набор логарифмов концентрационных констант ( $\lg K_c$ ) при различных значениях ионной силы был использован для расчета логарифмов термодинамических констант ( $\lg K_T$ ) образования ГПВТ-анионов. Достоверность полученных значений оценивали величинами остаточных дисперсий ( $S^2$ ) и значениями относительных погрешностей ( $\delta$ ), табл. 3.

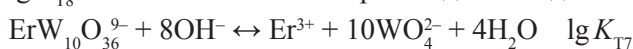
Рассчитанные величины  $\lg K_T$  в дальнейшем были использованы для расчета логарифмов констант образования различных ГПВТ-анионов в растворе из мономерных ионов  $WO_4^{2-}$  и  $Tb^{3+}$ .

Согласно рекомендациям IUPAC, константа образования гетерополианиона 10-го ряда отвечает процессу и имеет вид:



$$K_{T8} = \frac{[TbW_{10}O_{36}^{9-}]}{[Tb^{3+}][WO_4^{2-}]^8[H^+]^8}$$

Благодаря аддитивности термодинамических функций и соответствующих им химических уравнений, величина  $\lg K_{T9}$  была вычислена из значений  $\lg K_{T8}$  и величины ионного произведения воды:



$$\lg K_{T8} = -(\lg K_{T7} + 8 \lg K_w) = -(-52.65 + 8 \cdot (-13.90)) = 163.82 \pm 0.22$$

Аналогичным образом были вычислены значения десятичных логарифмов констант реакций образования  $H_nTbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  и  $H_mTbW_5O_{18}^{(3-m)-}$  (табл. 4) с использованием значения  $\lg K_{T8}$  и данных табл. 3. Расчет термодинамической константы образования

**Таблица 2.** Максимальное содержание ГПВТ ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $I = 0.1$ ) и значения  $Z_{H^+(OH^-)}$

[Table 2. The Maximum mole fraction of heteropolytungstotribates ( $C_{TbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $I = 0.1$ ) and  $Z_{H^+(OH^-)}$  values]

Ион [Ion]	$\alpha$ , мол % [ $\alpha$ , mole %]	$Z_{H^+}$	Ион [Ion]	$\alpha$ , мол % [ $\alpha$ , mole %]	$Z_{H^+}$
$TbW_{10}O_{36}^{9-}$	39.59	0	$H_2TbW_{10}O_{36}^{7-}$	57.50	2.22
$HTbW_{10}O_{36}^{8-}$	66.23	1.07	$H_3TbW_{10}O_{36}^{6-}$	91.63	5.02
Ион [Ion]	$\alpha$ , мол % [ $\alpha$ , mole %]	$Z_{OH^-}$	Ион [Ion]	$\alpha$ , мол % [ $\alpha$ , mole %]	$Z_{OH^-}$
$TbW_5O_{18}^{3-}$	10.01	1.98	$WO_4^{2-}$	83.21	4.05
$H_2TbW_5O_{18}^-$	15.82	3.97	$Tb^{3+}$	0.28	4.05

**Таблица 3.** Значения логарифмов концентрационных констант ( $\lg K_c$ ) процессов, протекающих в системе  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ), и величины остаточных дисперсий ( $S^2$ )

**[Table 3.** The Values of the concentration constants logarithms ( $\lg K_c$ ) of the processes occurring in the  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, background electrolyte  $\text{NaNO}_3$ ) and residual dispersions ( $S^2$ )

№	Процесс [Process]	$\lg K_c (S^2)$								$\lg K_r \pm \delta(S^2)$
		I=0.1	I=0.2	I=0.3	I=0.4	I=0.5	I=0.8	I=1.0	I=1.2	
1.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HTbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	5.85 ( $7.7 \cdot 10^{-3}$ )	6.35 ( $7.9 \cdot 10^{-3}$ )	5.72 ( $5.9 \cdot 10^{-3}$ )	6.00 ( $2.1 \cdot 10^{-3}$ )	5.85 ( $2.8 \cdot 10^{-3}$ )	5.92 ( $1.7 \cdot 10^{-3}$ )	5.72 ( $1.8 \cdot 10^{-3}$ )	5.85 ( $2.4 \cdot 10^{-3}$ )	$7.41 \pm 0.09$ ( $1.6 \cdot 10^{-2}$ )
2.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	10.49 ( $4.6 \cdot 10^{-3}$ )	10.71 ( $5.6 \cdot 10^{-3}$ )	10.26 ( $4.2 \cdot 10^{-3}$ )	10.44 ( $1.4 \cdot 10^{-3}$ )	9.97 ( $2.0 \cdot 10^{-3}$ )	10.24 ( $1.3 \cdot 10^{-3}$ )	9.73 ( $1.5 \cdot 10^{-3}$ )	9.83 ( $2.3 \cdot 10^{-3}$ )	$13.23 \pm 0.10$ ( $2.1 \cdot 10^{-2}$ )
3.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	14.26 ( $6.9 \cdot 10^{-3}$ )	14.98 ( $7.6 \cdot 10^{-3}$ )	13.33 ( $9.4 \cdot 10^{-3}$ )	14.29 ( $2.2 \cdot 10^{-3}$ )	13.23 ( $8.2 \cdot 10^{-3}$ )	13.01 ( $3.6 \cdot 10^{-2}$ )	12.67 ( $3.9 \cdot 10^{-3}$ )	13.30 ( $3.8 \cdot 10^{-3}$ )	$18.04 \pm 0.25$ ( $2.3 \cdot 10^{-1}$ )
4.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	–	16.40 ( $2.9 \cdot 10^{-1}$ )	–	–	15.39 ( $7.0 \cdot 10^{-2}$ )	16.66 ( $2.8 \cdot 10^{-3}$ )	–	–	–
5.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-12.06 ( $7.2 \cdot 10^{-3}$ )	-11.92 ( $7.9 \cdot 10^{-3}$ )	-12.26 ( $7.5 \cdot 10^{-3}$ )	-12.35 ( $2.4 \cdot 10^{-3}$ )	-12.08 ( $4.3 \cdot 10^{-3}$ )	-12.29 ( $2.7 \cdot 10^{-3}$ )	-12.14 ( $2.7 \cdot 10^{-3}$ )	-12.34 ( $3.6 \cdot 10^{-3}$ )	$-7.20 \pm 0.07$ ( $1.2 \cdot 10^{-2}$ )
6.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{TbW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-25.15 ( $6.5 \cdot 10^{-3}$ )	-25.18 ( $6.9 \cdot 10^{-3}$ )	-25.30 ( $6.1 \cdot 10^{-3}$ )	-25.62 ( $2.0 \cdot 10^{-2}$ )	-25.02 ( $2.7 \cdot 10^{-3}$ )	-25.42 ( $1.7 \cdot 10^{-3}$ )	-25.19 ( $1.2 \cdot 10^{-3}$ )	-25.64 ( $2.9 \cdot 10^{-3}$ )	$-21.12 \pm 0.46$ ( $1.9 \cdot 10^{-1}$ )
7.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Tb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-55.63 ( $1.1 \cdot 10^{-1}$ )	-55.89 ( $8.8 \cdot 10^{-2}$ )	-55.67 ( $3.2 \cdot 10^{-1}$ )	-56.27 ( $7.2 \cdot 10^{-2}$ )	-54.54 ( $6.3 \cdot 10^{-2}$ )	-55.33 ( $7.3 \cdot 10^{-2}$ )	-55.10 ( $1.0 \cdot 10^{-1}$ )	-55.88 ( $1.2 \cdot 10^{-1}$ )	$-52.65 \pm 0.22$ ( $6.8 \cdot 10^{-2}$ )

**Таблица 4.** Значения логарифмов термодинамических констант ( $\lg K_r$ ), стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{р-ции}}^\circ$ , кДж) реакций образования ГПВТ и величин погрешностей ( $\delta$ )

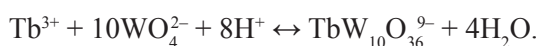
**[Table 4.** The values of the thermodynamic constants logarithms ( $\lg K_r$ ), the standard Gibbs energy ( $\Delta G_{\text{reaction}}^\circ$ , кJ) of the reactions of heteropolytungtoterbiates formation and the error values ( $\delta$ )

№	Процесс [Process]	$\lg K_r \pm \delta$	$\Delta G_{\text{р-ции}}^\circ \pm \delta$ [ $\Delta G_{\text{reaction}}^\circ \pm \delta$ ]
8.	$\text{Tb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$163.82 \pm 0.22$	$-935.04 \pm 1.26$
9.	$\text{Tb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HTbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$171.23 \pm 0.24$	$-977.33 \pm 1.36$
10.	$\text{Tb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$177.05 \pm 0.24$	$-1010.55 \pm 1.38$
11.	$\text{Tb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$181.86 \pm 0.33$	$-1038.01 \pm 1.90$
12.	$\text{Tb}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$156.62 \pm 0.23$	$-893.94 \pm 1.32$
13.	$\text{Tb}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TbW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$142.70 \pm 0.51$	$-814.49 \pm 2.91$

аниона  $\text{H}_4\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$  не был осуществлен в силу того, что образование данного иона наблюдалось не во всех исследуемых растворах, что явилось причиной недостаточного количества данных ( $\lg K_c$ ).

Оценить термодинамическую вероятность протекания процессов комплексообразования в растворах ГПВТ можно, используя рассчитанные значения термодинамических функций образования ( $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ ) каждой отдельной частицы, принимающей участие в химическом процессе.

Таким образом, образование гетерополианиона  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  из мономерных ионов протекает по схеме:



Следовательно, величина стандартной свободной энергии Гиббса образования ГПВА может быть найдена из значения  $\Delta G_{\text{р-ции}}^\circ$ :

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^\circ = (\Delta G_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}^\circ + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (\Delta G_{\text{Tb}^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^\circ + 8\Delta G_{\text{H}^+}^\circ),$$

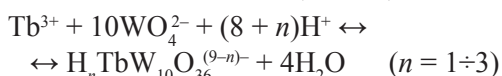
а учитывая, что  $\Delta G_{\text{H}^+}^\circ = 0$  кДж/моль, тогда можно вычислить энергию Гиббса образования:

$$\Delta G_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}^\circ = \Delta G_{\text{р-ции}}^\circ + \Delta G_{\text{Tb}^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^\circ - 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ.$$

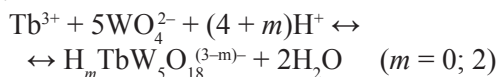
При расчетах были использованы данные табл. 4 и справочные величины [10]:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Tb}^{3+}}^\circ &= -664.18 \text{ кДж/моль;} \\ \Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^\circ &= -931.36 \text{ кДж/моль;} \\ \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ &= -237.45 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Величины энергии Гиббса образования протонированных пента- и декавольфрамотербиат-анионов были рассчитаны по приведенным ниже схемам и следствию из закона Гесса (табл. 4):



$$\Delta G_{\text{H}_n\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}}^{\circ} = \Delta G_{\text{p-ции}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Tb}^{3+}}^{\circ} + 10\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^{\circ} - 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$$



$$\Delta G_{\text{H}_m\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}}^{\circ} = \Delta G_{\text{p-ции}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Tb}^{3+}}^{\circ} + 5\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^{\circ} - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$$

Полученные результаты приведены в табл. 5.

В результате анализа построенных диаграмм распределения анионных форм для всех исследуемых систем была предложена обобщенная последовательно-параллельная схема перехода ионных форм в растворе ГПВТ с концентрацией  $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М (фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ;  $I = 0.1-1.2$ ), согласно которой в начале образуется анион  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ , имеющий октаэдрическое вольфрам-кислородное окружение, аналогичное лакунарным лигандам в анионе  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  (рис. 4). Тем не менее, форма  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$  в растворе не накапливается и даже не фиксируется на диаграмме распределения, что, вероятнее всего, объясняется его фактически мгновенным расходом на образование частиц апротонного пентавольфрамотербиат-аниона, который затем переходит в  $\text{H}_2\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{-}$ . Анионы  $\text{H}_m\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$  разной степени протонирования являются исходными для образования декавольфрамотербиатов состава  $\text{H}_n\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ . Близкие значения  $\Delta G_{\text{p-ции}}^{\circ}$  протонирования декавольфрамотербиатов подтверждают последовательно-параллельный характер данных процессов. Следует отметить, что при составлении предложенной последовательно-параллельной схемы был принят во внимание только термодинамический аспект без изучения кинетических особенностей данных систем.

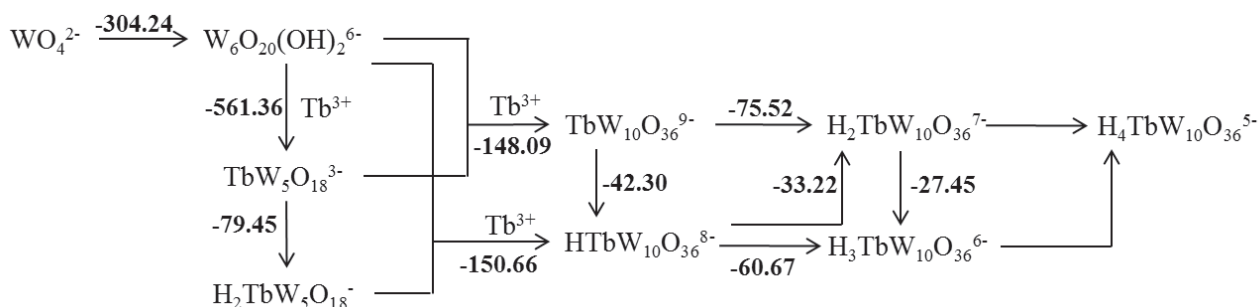
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного рН-потенциометрического исследования растворов  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  с концентрацией  $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М величинами ионной силы  $I = 0.1-1.2$  (фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ) было проведено моделирование ионных равновесий в растворах, рассчитаны величины логарифмов концентрационных и термодинамических констант данных процессов. Используя полученные равновесные концентрации различных ионных форм, была построена диаграмма распределения и определены области преимущественного содержания ГПВТ-анионов в растворе.

**Таблица 5.** Значения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль) образования гетерополивольфрамотербиат-анионов

[Table 5. The values of the standard Gibbs energy formation ( $\Delta G_{\text{formation}}^{\circ}$ , kJ/mol) of the heteropolytungtoterbiate-anions]

№	Анион [Anion]	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль [ $\Delta G_{\text{formation}}^{\circ}$ , kJ/mol]	№	Анион [Anion]	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль [ $\Delta G_{\text{formation}}^{\circ}$ , kJ/mol]
1.	$\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	$-9963.81 \pm 2.08$	4.	$\text{H}_3\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	$-10066.78 \pm 2.52$
2.	$\text{HTbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	$-10006.11 \pm 2.14$	5.	$\text{H}_2\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{-}$	$-5740.42 \pm 2.12$
3.	$\text{H}_2\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	$-10039.33 \pm 2.16$	6.	$\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	$-5660.97 \pm 3.35$

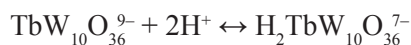
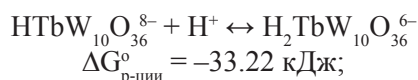
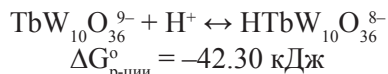
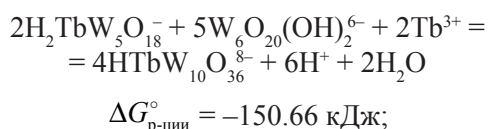
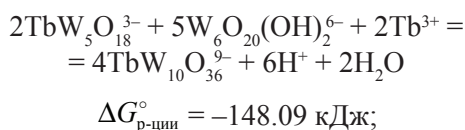
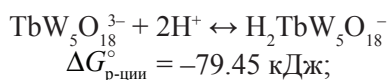
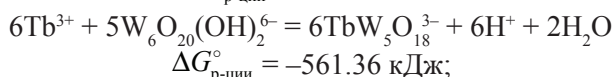


**Рис. 4.** Схема ионных переходов и энергии Гиббса (кДж) переходов в растворах пента- и декавольфрамотербиатов [Fig. 4. Scheme of ion changes and Gibbs energy (kJ) of complex reactions in penta- and decatungtoterbiate solutions]

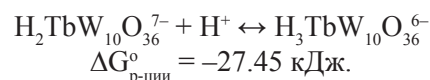
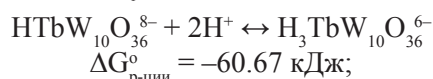


Используя величины  $\lg K_f$  и уравнение изотермы химической реакции, были вычислены значения энергии Гиббса для реакций, протекающих в растворах гетерополивольфрамоторбиат-анионов. По следствию из закона Гесса вычислены  $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$  анионов  $\text{H}_n\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$  и  $\text{H}_m\text{TbW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ , которые могут быть использованы в качестве справочных данных.

На основании диаграммы распределения ионов в растворе была предложена последовательно-параллельная схема ионных переходов при изменении кислотности растворов, термодинамическая вероятность протекания которых была подтверждена расчетом  $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ}$ :



$$\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -75.52 \text{ кДж};$$



#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shiozaki R., Inagakia A., Ozakia A. // *J. of Alloy and Compounds*, 1997, vol. 261, № 1–2, pp. 132–139.
2. Yamase T. // *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, vol. 7, № 4, pp. 245–253.
3. Hill C., Weeks M., Schinazi R. // *J. Med. Chem.*, 1990, vol. 33, pp. 2767–2772.
4. Mioc U. B., Todorovic M. R., Davidovic M. // *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, pp. 3005–3017.
5. Банникова Т. И., Кривобок В. И., Розанцев Г. М., Шелест О. И. // *Журн. неорганической химии*, 1988, т. 33, № 6, с. 1460–1465.
6. Холин Ю. В. *Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения*. Харьков, Фолио, 2000, 288 с.
7. Pitzer K. S. // *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, № 2, pp. 268–278.
8. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. // *Журн. общей химии*, 1998, т. 68, № 5, с. 753–757.
9. Кривобок В. И., Пупейко Т. И., Розанцев Г. М. // *Журн. неорганической химии*, 1986, т. 31, № 10, с. 2567–2572.
10. *Термические константы веществ: Справочник в десяти выпусках. Вып. VII – Ч I. Таблицы принятых значений* [под ред. академика В. П. Глушко]. М.: ВИНТИ, 1974, 154 с.

## THERMODYNAMIC POSSIBILITY OF THE COMPLEX FORMATION PROCESSES IN POLYTUNGSTOTERBIATE SOLUTIONS

© 2017 V. V. Ignatyeva<sup>1</sup>, S. M. Vavilova<sup>2</sup>, G. M. Rosantsev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M. Gorky Donetsk national medical university, Ave Illicha, 16, 282003 Donetsk, Ukraine

<sup>2</sup>Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko, 10 Studencheskaya str., 394036 Voronezh, Russia

<sup>3</sup>Vasyl'Stus Donetsk national university, Ukraine

e-mail: ignatyevavictoriya@gmail.com

Received 22.02.2017

**Abstract.** The purpose was to investigate the formation of complex compounds in heteropolytungstoterbiat-ion solutions and to consider thermodynamic probability of these reactions.

**Methods and methodology.** pH-potentiometry at 25±0.1 °C was used to study interactions within  $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}-\text{H}^+(\text{OH}^-)-\text{H}_2\text{O}$  system ( $C_{\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  M). A model describing equilibrium processes in acidic and alkaline areas was selected by using computer program Clinp 2.1. Pitzer equations were used to calculate of the thermodynamic constants of processes in solutions.

**Results.** A model that describes the formation of heteropolyanions  $H_nTbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  and  $H_mTbW_5O_{18}^{(3-m)-}$  was provided. Diagrams of ion distribution in aqueous solutions were constructed. Heteropolytungstoterbates hydrolysis and hydrolysis-depolymerization processes were determined in initial solutions and areas of prevailing ion presence in solution were defined. Logarithms of the concentration and thermodynamic constants, Gibbs energy values for processes with monomer ions and standard Gibbs energy values ( $\Delta G_f^\circ$ ) of heteropolyanions formation were calculated. A series/parallel scheme of ion changes was provided.

According to which in the beginning an anion  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$  is formed, which has an octahedral tungsten-oxygen surrounding that is similar to lacunar ligands in the anion  $TbW_{10}O_{36}^{9-}$ . Nevertheless, the  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$  ion does not accumulate in the solution and is not fixed in the distribution diagram. It can probably be explained by its instantaneous consumption to the aprotic pentatungstoterbate, which then forms  $H_2TbW_5O_{18}^-$ . Anions  $H_mTbW_5O_{18}^{(3-m)-}$  are initial for the formation of the decatungstoterbates  $H_nTbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ . The close values of Gibbs energies of the protonation reactions for decatungstoterbates confirm the parallel nature of these processes.

**Conclusions.** The formation of heteropolytungstoterbate anions in solutions was selected by computer modelling based on the results of pH-potentiometry. Thermodynamic characteristics were determined and used for providing a scheme of ion changes, the thermodynamic possibility of processes being assessed by calculating the Gibbs free energy of the ions changes.

**Keywords:** heteropolyanion, modelling, concentration and thermodynamic formation constants, standard Gibbs energy, scheme ion transitions.

#### REFERENCES

1. Shiozaki R., Inagakia A., Ozakia A. *J. of Alloy and Compounds*, 1997, vol. 261, no. 1-2, pp. 132–139. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00185-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00185-0)
2. Yamase T. *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, vol. 7, no. 4, pp. 203–217. DOI:10.1023/B:CATS.0000008161.21857.0d
3. Hill C., Weeks M., Schinazi R. *J. Med. Chem.*, 1990, vol. 33, pp. 2767–2772. DOI: 10.1021/jm00172a014
4. Mioc U. B., Todorovic M. R., Davidovic M. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, pp. 3005–3017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.056>
5. Bannikova T. I., Krivobok V. I., Rozantsev G. M., Shelest O. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1988, vol. 33, no. 6, pp. 1460–1465. (in Russian)
6. Kholin Yu. V. *Quantitative Physico-Chemical Analysis of Complexation in Solutions and on the Surface of Modified Silica: Content Models, Mathematical Methods and their Applications*. Kharkiv, Folio Publ., 2000, 288 p. (in Russian)
7. Pitzer K. S. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, no. 2, pp. 268–278. DOI: 10.1021/j100621a026
8. Bugayevskiy A. A., Kholin Yu. V. *Russian Journal of General Chemistry*, 1998, vol. 68, no. 5, pp. 753–757. (in Russian)
9. Krivobok V. I., Pupeyko T. I., Rozantsev G. M. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1986, vol. 31, no. 10, pp. 2567–2572. (in Russian)
10. Glushko V. P. *Thermal Constants of Substances*. Issue. VII–PI. Tables of Accepted Values [ed. Academician]. Moscow, VINITI Publ., 1974, 154 p. (in Russian)

Игнатъева Виктория Владимировна – к. х. н., доцент, Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького; тел.: +38(050) 9001116, e-mail: ignatyevavictoriya@gmail.com

Розанцев Георгий Михайлович – д. х. н., профессор кафедры неорганической и аналитической химии, Донецкий национальный университет им. Василя Стуса; тел.: +3(809) 53728766, e-mail: grozantsev@yahoo.com

Вавилова Светлана Михайловна – к. х. н., преподаватель кафедры естественно-научных и математических дисциплин, Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко; тел.: +7(960) 1220157, e-mail: svavilova@mail.ru

Vavilova Svetlana M. – Cand. Sci. (Chem.), Lecture, Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko; ph.: +7(960) 1220157, e-mail: svavilova@mail.ru

Ignatyeva Victoria V. – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, M. Gorky Donetsk National Medical University; ph.: +38(050) 9001116, e-mail: ignatyevavictoriya@gmail.com

Rozantsev Georgei M. – Dr. Sci. (Chem.), Professor of General and Analytical Chemistry Department, Vasyl' Stus Donetsk national university, Ukraine; ph.: +3(809) 53728766, e-mail: grozantsev@yahoo.com