

УДК 546.766: 544.354.5

**Ю. А. Олексій¹, О. Ю. Марійчак¹, Г. М. Розанцев¹, С. О. Шишканов²,
С. В. Радіо^{1,*}**¹ Донецький національний університет імені Василя Стуса, факультет хімії, біології і біотехнологій, кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії, вул. 600-річчя, 21-215А, Вінниця, 21027, Україна

* radio@donnu.edu.ua

² Embion Technologies S.A., En Courta-Rama 10, 1163 Etoy VD, Switzerland**РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ
K₂CrO₄ – HNO₃ – KNO₃ – H₂O та K₂Cr₂O₇ – NaOH – KNO₃ – H₂O**

Методами рН-потенціометричного титрування, математичного моделювання та спектрофотометрії в УФ і видимій області досліджено рівноваги у водних розчинах систем CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O та Cr₂O₇²⁻ – OH⁻ – H₂O за різних іонних сил (I(KNO₃) = 0,2–1,0 моль/л). Встановлено, що в розчині CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O відбуваються процеси утворення дихромат- та гідрохромат-аніонів і гідролітичне перетворення дихромат-аніону на гідрохромат-аніон, для яких методом Ньютона (quasi-Newton, програма CLINP 2.1) розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги. Методом Пітцера (Pitzer) вперше розраховано термодинамічні константи рівноваги процесів утворення гідрохромат-аніону HCrO₄⁻ (lgK₁⁰ = 6,94), дихромат-аніону Cr₂O₇²⁻ (lgK₂⁰ = 15,49) з іонів CrO₄²⁻ та H⁺, а також логарифм константи рівноваги взаємоперетворення дихромат-аніону на гідрохромат-аніон (lgK₃⁰ = -1,61). Математичним моделюванням та спектрофотометрією в УФ і видимій області показано, що склад частинок у розчинах Cr₂O₇²⁻ – OH⁻ – H₂O є ідентичним до систем CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O. Встановлено, що експериментальні залежності рН = f(Z) можна надійно відтворити реакціями гідролізу дихромат-аніону до гідрохромат-аніону та подальшою нейтралізацією до хромат-аніону з константами рівноваги, розрахованими для процесів у розчинах CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O за аналогічних іонних сил.

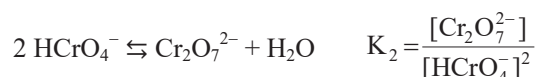
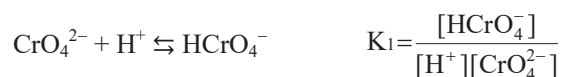
Ключові слова: Хром(VI), хромат-аніон, іонні рівноваги, моделювання рівноваг, метод Пітцера, термодинамічна константа.

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

Для оксоаніонів d-елементів VI групи властиве утворення в підкисленому розчині різних за складом та будовою поліоксоаніонів. Вольфрам (VI) та Молібден (VI) мають дуже обширну хімію октаедрично координованих поліоксометалатів. Відомо [1–2], що ортовольфрамат-аніон залежно від кислотності розчину (Z = v(H⁺) / v(XO₄²⁻), v(H⁺) та v(XO₄²⁻) – мольні кількості вихідних речовин нітратної або хлоридної кислоти та A₂XO₄ (A = Na або K, X = Cr, Mo, W) може перетворюватися на ізополівольфрамат-аніони різного складу: W₆O₂₀(OH)₂⁶⁻ (Z = 1,00), H_xW₁₂O₄₀(OH)₂^{(10-x)-} (Z = 1,17–1,42), HW₇O₂₄⁵⁻ (Z = 1,29), W₁₂O₃₈(OH)₂⁶⁻ (Z = 1,50), H_xW₁₂O₃₈(OH)₂^{(6-x)-} (Z > 1,50) W₁₀O₃₂⁴⁻ (Z = 1,60).

Відмічають [3–4], що склад частинок для Молібдену (VI) у розчині відрізняється від ізополіаніонів Вольфраму (VI): HMoO₄⁻ (Z = 1,00), H₂MoO₄ (Z = 2,00), Mo₂O₇²⁻ (Z = 1,00), HMo₃O₁₁³⁻ (Z = 1,00), Mo₆O₁₉²⁻ (Z = 1,67), Mo₇O₂₄⁶⁻ (Z = 1,14), HMo₇O₂₄⁵⁻ (Z = 1,29), H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ (Z = 1,43), Mo₈O₂₆⁴⁻ (Z = 1,50), HMo₈O₂₆³⁻ (Z = 1,63), Mo₁₂O₃₇²⁻ (Z = 1,83), H₇Mo₂₄O₇₈⁵⁻ (Z = 1,79), Mo₃₆O₁₁₂⁸⁻ (Z = 1,78).

Хімія поліаніонів Хрому(VI) є значно більш обмеженою, що обумовлено меншим розміром Cr(VI) у порівнянні з Mo(VI) та W(VI). Розмірний фактор призводить також до того, що максимальне координаційне число Cr(VI) за Оксигеном дорівнює 4. Відомо декілька ізополіхроматів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$), але всі вони побудовані зі з'єднаних вершинами тетраедрів $[\text{CrO}_4]$. Ці аніони існують доволі обмежено в розчині й легко піддаються гідролізу до CrO_4^{2-} та HCrO_4^- [5–6]. У свою чергу, в [5] відмічають існування для Хрому(VI) семи частинок, які можуть утворюватися в розчині за різних значень pH: хромат CrO_4^{2-} , дихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, гідрохромат HCrO_4^- , дигідрохромат H_2CrO_4 , гідродихромат HCr_2O_7^- , тетрахромат $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, трихромат $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Було зазначено, що останні три частинки не існують у розчинах із $\text{pH} > 0$ або за $C_{\text{Cr(VI)}} < 1$ моль/л. Так, при відповідному підкисленні процес полімеризації хромат-іонів іде з утворенням $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (сполуки темно-червоного кольору) та $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ (коричнево-червоний колір), а потім утворюється кристалічний CrO_3 . Враховуючи це, найчастіше у водних розчинах присутні частинки CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- та H_2CrO_4 , між якими можливі взаємоперетворення, які описуються наступними схемами та константами:



Проте, на сьогодні немає спільної думки щодо значення таких констант, оскільки їх значення, знайдені за результатами pH-потенціометричних та спектрофотометричних досліджень, досить суттєво різняться (табл. 1).

Таблиця 1

Значення констант рівноваги, визначені за результатами pH-потенціометричних та спектрофотометричних досліджень

Table 1

Values of equilibrium constants determined by the results of pH-potentiometric and spectrophotometric studies

$\lg K_1$	$\lg K_2$	T, C°	Метод визначення	Джерело
5,73	1,51	25	Спектрофотометрія	[5]
5,89 ± 0,02 5,91 ± 0,01	2,20 ± 0,02 2,18 ± 0,08	25	Потенціометрія Спектрофотометрія	[6]
6,52	1,20	25	Потенціометрія	[7]
6,55	1,60	25	Потенціометрія	[8]

У роботі методом рН-потенціометричного титрування досліджено взаємодію у водних розчинах систем $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ з подальшою математичною обробкою результатів (програми CLINP 2.1, Pitzer) і проведено моделювання стану іонів і розрахунок термодинамічних констант рівноважних перетворень. Крім цього, для підтвердження запропонованих гіпотез поведінки іонів Cr(VI) в розчині використано метод спектрофотометрії в УФ і видимій області.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Характеристика та стандартизація вихідних речовин. Під час проведення досліджень було використано такі вихідні речовини: калію хромат K_2CrO_4 (ч. д. а., $C = 0,4749$ моль/л), калію дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч. д. а., $C = 0,2445$ моль/л), нітратна кислота HNO_3 (х. ч., $C = 0,05$ моль/л); натрію гідроксид NaOH (ч. д. а., $C = 0,05$ моль/л), сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., $C = 0,1014$ моль/л), натрію тетраборат (ч, перекристалізована сіль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Точну концентрацію розчину солі Мора встановлювали відповідно [9] безпосередньо перед використанням, знаходячи співвідношення між стандартним розчином калію дихромату й розчином солі Мора. Під час стандартизації солі Мора використовували захисну суміш Кнопа [10].

Розчин фенілантранілової кислоти $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NHC}_6\text{H}_5$ готували відповідно [10] розчиненням 0,2 г речовини в 30–40 мл води під час нагрівання, додаючи 0,2 г безводного Na_2CO_3 . Після розчинення розводили водою до 100 мл, фільтрували та переносили до крапельниці з темного скла для запобігання окиснення під дією світла. Окиснена форма фенілантранілової кислоти – червоно-фіолетова, відновлена – безбарвна.

Розчин калію дихромату готували розчиненням 44,2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч. д. а.) у 300 мл дистильованої води. Після чого встановлювали точну концентрацію ($C = 0,2445$ моль/л, $C_{\text{Cr}} = 0,4890$ моль/л) за допомогою окисно-відновного титрування стандартизованим розчином солі Мора [9]. Розчин калію хромату готували розчиненням 29,2 г K_2CrO_4 (ч. д. а.) у 300 мл дистильованої води. Після чого встановлювали точну концентрацію ($C = 0,4749$ моль/л) за допомогою окисно-відновного титрування стандартизованим розчином солі Мора ($\delta = 0,8\%$) [9]. Розчини з меншою концентрацією Хрому (VI) ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л) для рН-потенціометричних досліджень готували розведенням стандартизованих розчинів.

Розчин нітратної кислоти ($C = 0,05$ моль/л; для створення необхідної кислотності під час синтезу) готували з концентрованої HNO_3 (х. ч.). Точну концентрацію встановлювали титруванням наважки натрію тетраборату ($\delta = 0,5\%$) [10]. Для стандартизації використовували перекристалізований декагідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч), вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 К [10].

Розчин натрію гідроксиду готували розчиненням наважки NaOH (ч. д. а.) в дистильованій воді. Точну концентрацію ($C_{\text{NaOH}} = 0,4648$ моль/л) встановлювали за допомогою кислотно-основного титрування стандартизованим розчином нітратної кислоти, точку еквівалентності фіксували візуально за зміною кольору індикатору метилроту з жовтого на червоний [10]. Для рН-потенціометричного титрування вихідний розчин NaOH розводили дистильованою водою до $C_{\text{NaOH}} = 0,05$ моль/л.

Розчини натрію гідроксиду зберігали в щільно закритих поліетиленових банках для запобігання зміни концентрації луку внаслідок поглинання CO₂ або вилугування скла.

Іонну силу (I, моль/л) під час рН-потенціометричних досліджень взаємодій у системах CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O та Cr₂O₇²⁻ – OH⁻ – H₂O створювали введенням розрахованої кількості розчину калію нітрату KNO₃ (ч. д. а.) (C = 2,00 моль/л).

Насичений водний розчин калію хлориду KCl (ос.ч. 5–4) використовували для заповнення хлоридсрібного електроду.

рН-потенціометричне титрування. Вимірювання значень рН (похибка 0,04 од. рН) проводили на іономері лабораторному И-160 за 298±0,5 К. Індикаторним електродом був селективний по відношенню до іонів Гідрогену скляний електрод марки ЭСЛ 63–07Ср з координатами ізопотенціальної точки рН_i = 7,0±0,3 рН, допоміжним – хлоридсрібний електрод Ag/AgCl, нас.р-н KCl марки ЭВЛ-1М3, потенціал якого за 293 К складає 202±2 мВ відносно нормального водневого електроду. Незначні відхилення температур компенсували занурювальним термокомпенсатором ТКА-7.1. Калібрування електродної системи здійснювали за допомогою зразкових буферних розчинів калію тетраоксалату K₂C₄O₈·2H₂O (рН 1,68), калію гідрофталату K₂C₈H₅O₄ (рН 4,01), натрію тетраборату Na₂B₄O₇·10H₂O (рН 9,18).

УФ-Вид.– спектроскопія. Для підтвердження результатів моделювання використано метод спектрофотометрії в УФ і видимій області. Аналіз стану іонів Хрому(VI) у розчинах проводили за допомогою двопробного спектрофотометру Specord 200 (Analytik Jena) у діапазоні λ = 200–800 нм. Для досліджень використовували розчини хромату та дихромату з C_{Cr} = 3,33·10⁻⁴ моль/л, враховуючи сильне поглинання більш концентрованих розчинів. Запис спектрів здійснено відносно дистильованої води у кварцових кюветах із товщиною поглинаючого шару 10 мм.

Методика математичного моделювання за допомогою програми CLINP 2.1 та методу Пітцера. Для аналізу результатів експерименту було проведено математичне моделювання за допомогою програми CLINP 2.1 (метод quasi-Newton) [11].

Вихідними даними для побудови математичних моделей рівноважних процесів у розчинах були одержані в результаті рН-потенціометричних вимірювань значення активності іонів Гідрогену a(H⁺), які перераховували у величини рівноважних концентрацій [H⁺], користуючись математичним апаратом теорії Дебая–Гюккеля (рівняння 1–3) [12]:

$$a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{a(\text{H}^+)}{\gamma_i} \quad (2)$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - b_i \cdot I - c_i \cdot I^{3/2}, \quad (3)$$

де A – стала, значення якої залежить від температури розчину й відносної діелектричної проникності розчинника (за 298 К величина $A = 0,5092$); z_i – число зарядів, що несе іон « i » ($i = \text{H}^+$ або OH^-); B – стала, яка включає значення температури й відносної діелектричної проникності (за 25 °С величина $B = 0,03286$); a_i – радіус іонної атмосфери, що визначає відстань найбільшого зближення іонів (іонний параметр) ($a_{\text{H}^+} = 8,02$ нм; $a_{\text{OH}^-} = 1,34$ нм); b_i й c_i – параметри, які враховують хімічну природу іонів ($b_{\text{H}^+} = 9,2 \cdot 10^{-2}$; $b_{\text{OH}^-} = 11,3 \cdot 10^{-2}$; $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 0$); I – іонна сила розчину (моль/л), яку знаходили за формулою 4 [12]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_j z_j^2) = \frac{1}{2} [C_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot (-1)^2] = C_{\text{KNO}_3} \quad (4)$$

Побудова математичної моделі рівноважної системи за програмою CLINP 2.1 зводилася до послідовного пошуку адекватної моделі в вигляді закону діючих мас на основі фізико-хімічних вимірювань. Для кожної точки кривої $\text{pH} = f(Z)$ знаходили різницю (5):

$$\Delta_k = [\text{H}^+]^{(p)} - [\text{H}^+]^{(e)}, \quad (5)$$

де $[\text{H}^+]^{(p)}$ та $[\text{H}^+]^{(e)}$ – розрахунково уточнені та експериментальні значення рівноважної концентрації іонів Гідрогену відповідно. Та за всією залежністю $\text{pH} = f(Z)$ мінімізовано функціонал U (рівняння 6) [13]:

$$U = \sum_{k=1}^N F(w_k \Delta_k^2), \quad (6)$$

де w_k – статистична вага k -го вимірювання (рівняння 7), пов'язана з оцінкою дисперсії $S^2(\Delta_k)$; F – деяка функція; N – кількість точок досліджуваної серії, $k = 1, 2, \dots, N$.

$$w_k = \frac{1}{S^2(\Delta_k)} = \frac{1}{([\text{H}^+]_k^{(e)})^2} \cdot \frac{1}{S_f^2}, \quad (7)$$

де $S(\Delta_k)$ – середнє квадратичне відхилення Δ_k .

Відносну похибку S_f вимірювання pH приймали рівною 0,05. Моделі вважали адекватними, якщо виконувалася нерівність 8 [11–13]:

$$\chi_e^2 = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha), \quad (8)$$

де S_0^2 – залишкова дисперсія (рівняння 9); $\chi_f^2(\alpha)$ – критерій статистичного розподілу для f ступенів вільності при заданому рівні значимості δ ($\delta = 0,05$) [13].

$$S_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2 \quad (9)$$

Для більшої наочності відповідності результатів моделювання із експериментальними даними розраховували Q – суму квадратів відхилень між розрахованими й експериментальними значеннями рН за всією кривою титрування (рівняння 10):

$$Q = \sum_{k=1}^N (\Delta \text{pH}_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\text{pH}_k^{(p)} - \text{pH}_k^{(e)})^2 \quad (10)$$

Іонний добуток води розраховували за формулою 11:

$$K_w = \frac{K_w^0}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}, \quad (11)$$

де $K_w^0 = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (за 298 К) [14]; γ_{H^+} та γ_{OH^-} – знайдені за рівнянням 3 середні коефіцієнти активності йонів H^+ та OH^- , які враховують іонну силу розчину, яка була створена калію нітратом.

В ході математичного моделювання з довірчою ймовірністю 95 % було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення частинок у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, які склали хімічну модель. Обчислений набір $\lg K_c$ для різних значень іонної сили розчину було використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$, який було проведено за методом Пітцера (Pitzer) [15–17], рекомендованим IUPAC для таких процедур [17–18]. Значення $\lg K^0$ знаходили екстраполяцією лінійної залежності $\lg K_c = f(\mu)$ на нульове значення іонної сили μ (моль/кг). Для подібної екстраполяції використовували значення іонної сили μ , виражене через молярну концентрацію C_m фонового електроліту (рівняння 12).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_{mj} Z_j^2) = \frac{1}{2} [C_{\text{mK}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{mNO}_3^-} \cdot (-1)^2] = C_{\text{mKNO}_3} \quad (12)$$

Перерахунок $C(\text{KNO}_3)$ на C_m проводили за формулою 13:

$$C_m = \frac{C(\text{KNO}_3)}{\rho - \frac{C(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3)}{1000}}, \quad (13)$$

де ρ – експериментально виміряна густина розчину, яку визначали ареометрами (денсиметрами) загального призначення (ГОСТ 1300–74).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(Z_{\text{H}^+})$, де $Z_{\text{H}^+} = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{Cr(VI)})$ ($\nu(\text{H}^+)$ та $\nu(\text{Cr(VI)})$ – кількості вихідних речовин HNO_3 та K_2CrO_4 відповідно, моль), для розчинів $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ за різних іонних сил ($I = 0,2-1,0$ моль/л) мають однаковий характер (рис. 1а). Так само однаковий характер мають залежності $\text{pH} = f(Z_{\text{OH}^-})$, де $Z_{\text{OH}^-} = \nu(\text{OH}^-)/\nu(\text{Cr(VI)})$ ($\nu(\text{OH}^-)$ та $\nu(\text{Cr(VI)})$ – кількості вихідних речовин

NaOH та Хрому(VI) у $K_2Cr_2O_7$ відповідно, моль), для системи $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ за різних іонних сил ($I = 0,2-1,0$ моль/л) (рис. 1с). Саме ці залежності й було взято в якості вихідних для проведення математичного моделювання. Побудова математичної моделі хімічних процесів у системі зводилась до послідовного пошуку такого набору реакцій утворення різних хромат-аніонів, котрий у вигляді закону дії мас та рівняння матеріального балансу адекватно описав би експериментально одержані залежності $pH = f(Z)$.

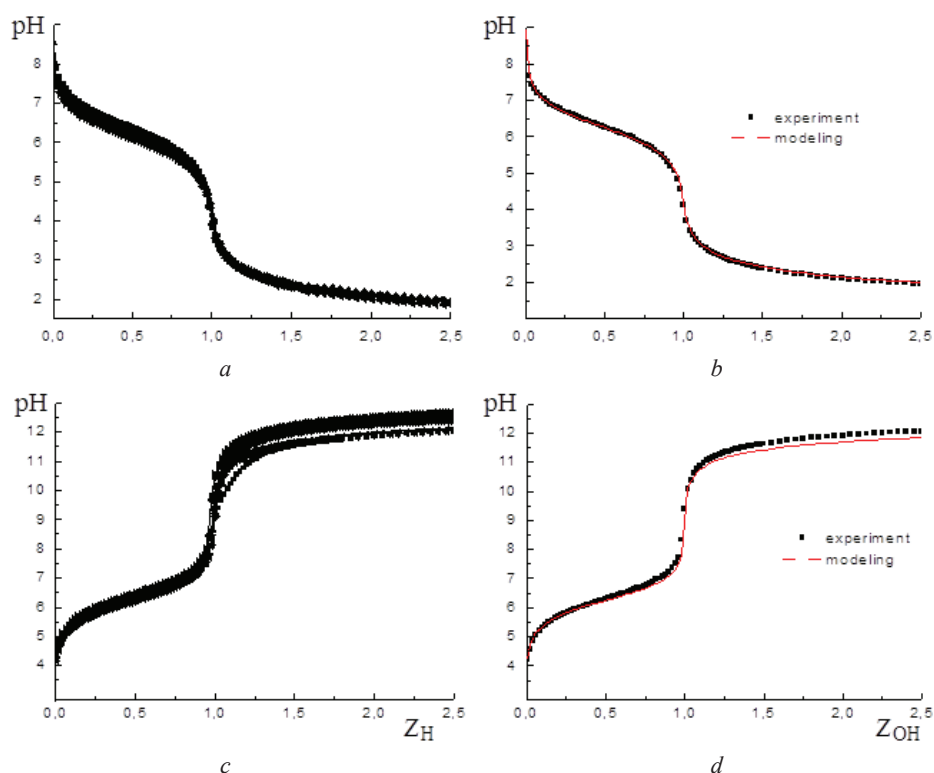


Рис. 1. Криві титрування: (а) в системі $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ для всіх I ; (б) співставлення експериментально одержаної (точки) та розрахунково уточненої (лінія) залежностей $pH = f(Z_H)$ у випадку $I(KNO_3) = 0,3$ моль/л; (с) у системі $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ для всіх I ; (д) співставлення експериментально одержаної (точки) та розрахунково уточненої (лінія) залежностей $pH = f(Z_{OH})$ у випадку $I(KNO_3) = 0,3$ моль/л.

Fig. 1. Titration curves: (a) in the system $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($C_{Cr} = 0,01$ mol/l) for all ionic strengths; (b) comparison of experimentally obtained (point) and calculated (line) dependences for $I(KNO_3) = 0,3$ mol/l; (c) in the system $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ ($C_{Cr} = 0,01$ mol/l) for all ionic strengths; (d) comparison of experimentally obtained (point) and calculated (line) dependences for $I(KNO_3) = 0,3$ mol/l.

Для цього спочатку формували сукупність найбільш імовірних реакцій, а потім проводили послідовну оптимізацію моделей із збереженням в їх складі лише тих реакцій утворення Cr(VI)-вмісних аніонів, які зменшували відхилення між розрахунково уточненими й експериментальними значеннями рН за всією кривою титрування. У процесі моделювання намагалися досягти того, щоб уточнені значення рН розбігались із експериментальними на величину не більше за ± 0.12 од. рН у кожній точці титрування.

Співставлення експериментально одержаної (точки) та розрахованої (лінія) кривих титрування в системах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л) наведено на рис. 1b, d.

До складу моделі, яка дозволила повністю відтворити експериментально одержані значення рН в системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, входили реакції утворення гідрохромат- (HCrO_4^-) та дихромат-аніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), для яких в результаті моделювання з довірчою ймовірністю 95 % було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги (табл. 2).

Слід зазначити, що моделі виявилися нечутливими до включення до їх складу реакцій утворення три- ($\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$) та тетрахромат-аніонів ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Останнє дуже добре узгоджується з літературними даними [6, 8] для розведених розчинів Хрому(VI).

Таблиця 2

Логарифми концентраційних констант рівноваги реакцій в системі



Table 2

Logarithms of concentration constants of equilibria for reactions in the system



lgK _c для реакції за іонної сили I, моль/л						
0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad K_1 = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}$						
6,32	6,09	6,09	6,01	6,03	5,94	5,90
$2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad K_2 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}$						
14,53	14,00	13,86	13,86	13,67	13,57	13,71

За розрахованими константами рівноваги побудовано діаграми розподілу аніонів залежно від Z розчину (рис. 2).

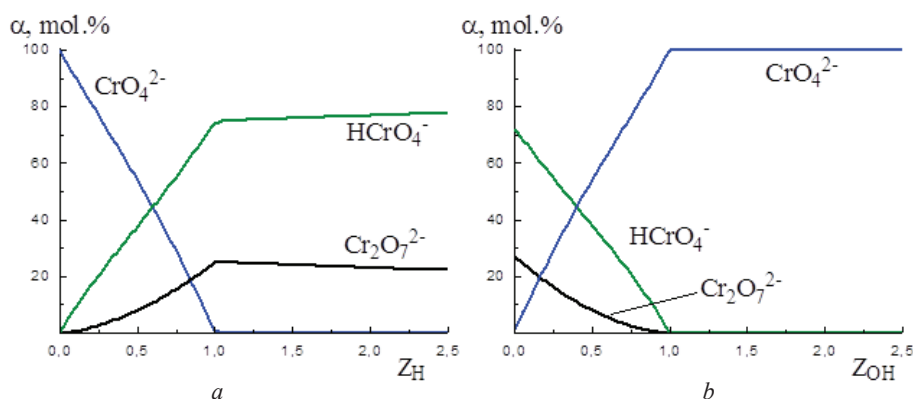


Рис. 2. Діаграми розподілу аніонів: (а) у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л); (б) у системі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л).

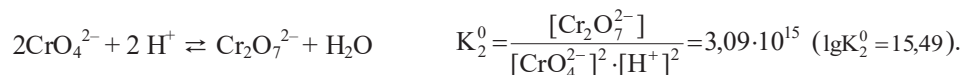
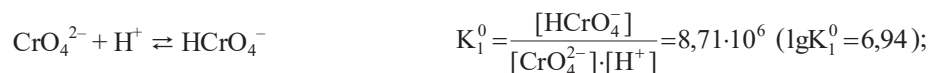
Fig. 2. Diagrams of anions distribution: (a) in the system $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ mol/l; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ mol/l); (b) in the system $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ mol/l; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ mol/l).

З аналізу залежності $\alpha = f(Z_{\text{H}})$ (рис. 2а) можна бачити, що під час підкислення вихідного розчину калію хромату відбувається паралельне утворення гідрохромат- та дихромат-аніонів. Слід зазначити, що максимальний вміст $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (~20 мол. %) досягається за кислотності $Z = 1,0-1,1$, а подальше підкислення приводить до його гідролітичного перетворення на гідрохромат-аніон:

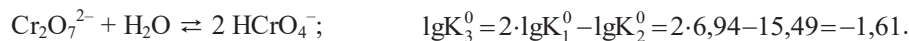


Розраховані методом quasi-Newton логарифми концентраційних констант рівноваги для різних значень іонної сили було використано для розрахунку термодинамічних констант $\lg K^0$ рівноваги реакцій утворення HCrO_4^- та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з CrO_4^{2-} та H^+ . Величини $\lg K^0$ розраховано методом Пітцера (Pitzer) шляхом екстраполяції лінійних залежностей $\lg K_c$ на нульове значення іонної сили $\mu(\text{KNO}_3)$ (рис. 3).

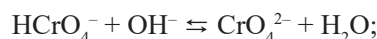
Отже, методом Пітцера було розраховано логарифми термодинамічних констант рівноваги для реакцій у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$:



Одержані величини дозволяють розрахувати константу гідролітичного перетворення дихромат-аніону на гідрохромат, яке спостерігається в розчині за $Z_{\text{H}} > 1,0$:



Для системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ можна бачити, що на кривій титрування з досягненням співвідношення $\text{OH}^- : \text{Cr(VI)} = 1 : 1$ спостерігається стрибок (рис. 1 *b, d*), який може відповідати депротонуванню продукту гідролізу дихромат-аніону в розчині згідно з реакцією:



тому, виходячи з експериментально одержаних значень рН, була підібрана модель, основу якої складала саме ця реакція.

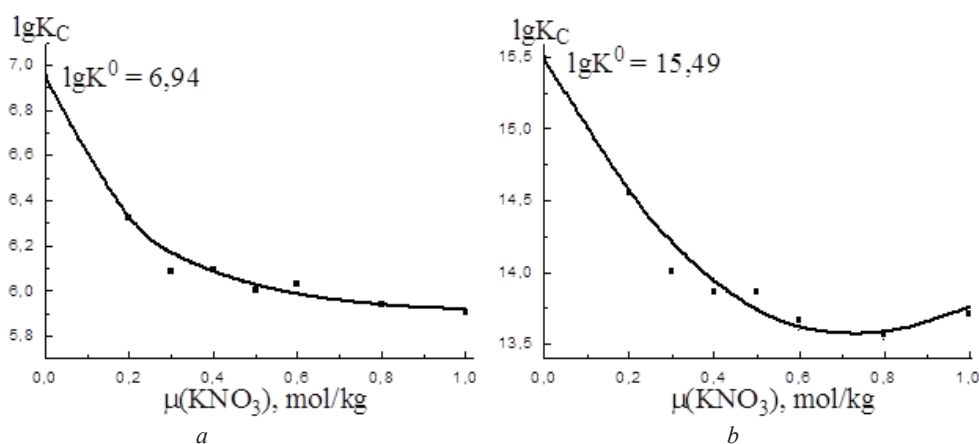


Рис. 3. Залежності $\lg K_c$ від іонної сили $\mu(\text{KNO}_3)$ для реакцій:
(*a*) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$; (*b*) $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 3. Dependences of $\lg K_c$ vs. ionic strength μ for reactions:
(*a*) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$; (*b*) $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Під час моделювання взаємодій у системі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ до програми CLINP 2.1 було введено матрицю стехіометрії, яка відповідала процесам перетворення вихідного дихромат-аніону з відповідними константами, перерахованими з моделей системи $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 3).

Величини $\lg K_4$ та $\lg K_5$ під час моделювання було зафіксовано, тобто їх значення не змінювалися, а задавалися значеннями констант K_1 та K_2 , які було перераховано для відповідних іонних сил у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Отримані моделі дуже добре описали експериментальні дані (рис. 1*d*): відношення суми квадратів відхилень до кількості точок титрування за $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л не перебільшувало 0,027, що не перевищує похибки експериментального визначення рН у розчинах ($\pm 0,04$ од. рН).

За розрахованими константами рівноваги було побудовано діаграми розподілу аніонів в системі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ залежно від лужності розчину Z_{OH} (рис. 2*b*). З аналізу залежності $\alpha = f(Z_{\text{OH}})$ можна бачити, що за $Z_{\text{OH}} = 0$ частка $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ стано-

Таблиця 3

Логарифми концентраційних констант рівноваги реакцій в системі
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$

Table 3

Logarithms of concentration constants of equilibria for reactions in the system
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$

lgK _c для реакції за іонної сили I, моль/л						
0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
$0,5 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad K_4 = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{0,5}}, \quad \lg K_4 = \frac{2\lg K_1 - \lg K_2}{2}$						
-0,95	-0,91	-0,84	-0,92	-0,81	-0,85	-0,96
$0,5 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K_5 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{0,5}}, \quad \lg K_5 = \frac{-\lg K_2}{2}$						
-7,27	-7,00	-6,93	-6,93	-6,84	-6,79	-6,86

виль близько 30 %, а HCrO_4^- – 70 %. Це пояснюється гідролізом дихромат-іону до гідрохромат-аніону за реакцією:



За подальшого додавання лугу відбувається перетворення гідрохромат-аніону на хромат-аніон: $\text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Для підтвердження результатів моделювання використано метод спектрофотометрії в УФ і видимій області. Для досліджень було використано шість контрольних розчинів із $C_{\text{Cr}} = 3,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л: розчин I містив лише K_2CrO_4 ; розчин II містив тільки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; розчин III містив K_2CrO_4 із фоновим електролітом KNO_3 , що відповідало точці $Z_{\text{H}} = 0$ на кривих титрування (рис. 1a, b); розчин IV містив $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ із фоновим електролітом KNO_3 та доданим до $Z_{\text{OH}} = 1,00$ розчином NaOH , що відповідало стрибку на кривих титрування за цієї лужності (рис. 1c, d); розчин V містив $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ із фоновим електролітом KNO_3 , що відповідало точці $Z_{\text{OH}} = 0$ на кривих титрування (рис. 1c, d); розчин VI містив K_2CrO_4 із фоновим електролітом KNO_3 та доданим до $Z_{\text{H}} = 1,00$ розчином HNO_3 , що відповідало стрибку на кривих титрування за цієї Z (рис. 1a, b). Спектри поглинання зазначених розчинів Хрому(VI) приведено на рис. 4.

Як добре видно з наведених даних, спектри поглинання зображені на рис. 4c та 4d, так само як 4e та 4f, мають між собою однаковий вигляд, оскільки положення λ максимального поглинання в цих парах розчинів майже збігаються. Слід також зазначити, що на спектрах розчинів рис. 4b, 4e та 4f в області $\lambda \sim 410\text{--}510$ нм присутнє плече, що може бути обумовлене поглинанням присутнім в розчині аніоном $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, який зумовлює помаранчевий відтінок забарвлення таких розчинів.

Отримані методом спектрофотометрії в УФ і видимій області дані однозначно свідчать про адекватність запропонованих за результатами математичного моделювання моделей поведінки іонів Cr(VI) у розчині. Розрахований за допомогою

програми CLINP 2.1 розподіл іонів у аналогічних розчинах (табл. 4) дає такі ж самі результати, тобто системи $K_2CrO_4 - KNO_3 - H_2O$ (рис. 4c) та $K_2Cr_2O_7 - KNO_3 - NaOH - H_2O$ ($Z_{OH} = 1,00$; рис. 4d) мають однаковий розподіл іонів Cr(VI); те ж саме можна сказати й про склад систем $K_2Cr_2O_7 - KNO_3 - H_2O$ (рис. 4e) та $K_2CrO_4 - KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ ($Z_H = 1,00$; рис. 4f).

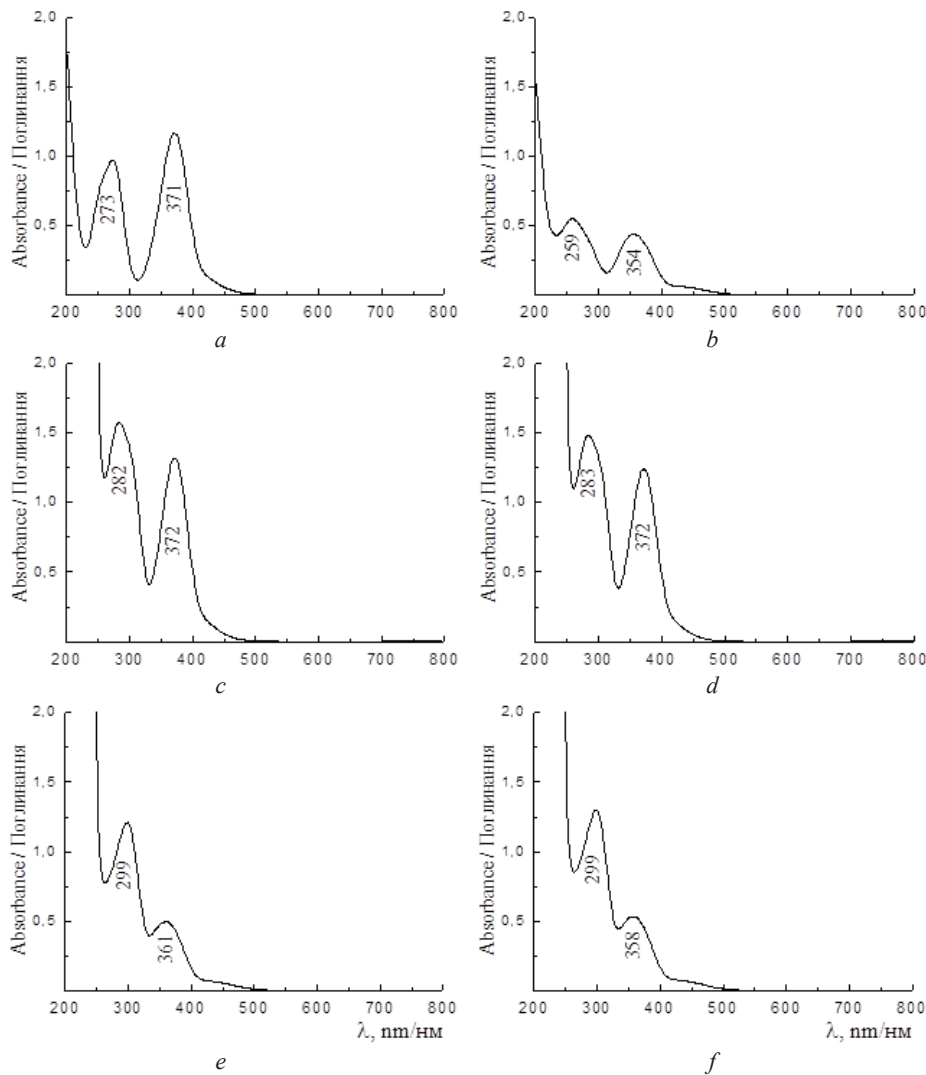


Рис. 4. Спектри поглинання розчинів Cr(VI): (a) $CrO_4^{2-} - H_2O$; (b) $Cr_2O_7^{2-} - H_2O$; (c) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (d) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - NaOH - H_2O$ ($Z_{OH}=1$); (e) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (f) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ ($Z=1$).

Fig. 4. Absorption spectra for Cr(VI) solutions: (a) $CrO_4^{2-} - H_2O$; (b) $Cr_2O_7^{2-} - H_2O$; (c) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (d) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - NaOH - H_2O$ ($Z_{OH}=1$); (e) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (f) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ ($Z=1$).

Таблиця 4

Співставлення результатів УФ-Вид.-спектроскопії
та математичного моделювання

Table 4

Comparison of UV-VIS. spectroscopy and mathematical modeling results

№	Вихідні компоненти	λ_{\max} , нм	Склад розчину за результатами моделювання, α , мол. %		
			HCrO_4^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
I	$\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	273, 371			
II	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	259, 354			
III	$\text{CrO}_4^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	282, 372	1	0	99
IV	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ($Z_{\text{OH}} = 1,00$)	283, 372	1	0	99
V	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	299, 361	83	16	1
VI	$\text{CrO}_4^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($Z_{\text{H}} = 1,00$)	299, 358	74	25	1

ВИСНОВКИ

Методами рН-потенціометричного титрування, математичного моделювання та спектрофотометрії в УФ і видимій області досліджено рівновагу у водних розчинах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ з $C(\text{Cr(VI)}) = 0,01$ моль/л та різних іонних сил ($I = 0,2-1,0$ моль/л). Встановлено, що в розчині $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ відбуваються процеси утворення дихромат- та гідроромат-аніонів та гідролітичне перетворення дихромату на гідрохромат, для яких методом Ньютона (quasi-Newton, програма CLINP 2.1) розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги. Методом Пітцера (Pitzer) розраховано логарифми термодинамічних констант рівноваги утворення гідрохромат-аніона ($\lg K^0 = 6,94$) і дихромат-аніона ($\lg K^0 = 15,49$) з CrO_4^{2-} та H^+ , а також гідролізу дихромат-аніона на гідрохромат-аніон ($\lg K^0 = -1,61$). Математичним моделюванням та УФ-Вид.-спектроскопією показано, що склад частинок у розчинах $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ є ідентичним до систем $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Експериментальні дані можна надійно відтворити реакціями гідролізу дихромат-аніону до гідрохромат-аніону та подальшою нейтралізацією до хромат-аніону з константами рівноваги, розрахованими для процесів розчинах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ за аналогічних іонних сил.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A.* Formation of Rechargeable Films on Platinum in Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates // Russ. J. Electrochem. – 2003. – Vol. 39, N7. – P. 716–726. <https://doi.org/10.1023/A:1024869801164>
2. *Poimanova E. Y., Radio S. V., Belousova E. E., Rozantsev G. M., Panyushkin V. T.* Isopoly Tungstate Anions in Water–Dimethyl Sulfoxide Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 63, N9. – P. 1243–1250. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090127>

3. Prasad S., Leite V.D., de Santana R.A.C., Brito J.B. Electrometric Investigations on Formation of Lanthanum Molybdates as a Function of pH // J. Braz. Chem. Soc.– 2004.– Vol. 15, N2.– P. 246–252. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000200014>
4. Gumerova N.I., Rompel A. Polyoxometalates in solution: Speciation under spotlight // Chem. Soc. Rev.– 2020.– Vol. 49, № 21.– P. 7568–7601. <https://doi.org/10.1039/D0CS00392A>
5. Fournier-Salaün M.C., Salaün P. Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometer // Centr. Europ. J. Chem.– 2007.– Vol. 5, N4.– P. 1084–1093. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0038-4>
6. Sasaki Y. Equilibrium Studies on Polyanions. The First Steps of Acidification of Chromate Ion in 3 M NaClO₄ Medium at 25 °C // Acta Chem. Scand.– 1962.– Vol. 16, N3.– P. 719–734.
7. Campos V., Büchler P.M. Removal of chromate from drinking water using powder carbon steel // Environ. Geol.– 2005.– N47 – P. 926–930. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1222-5>
8. Palmer D.A., Wesolowski D., Mesmer R.E. A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate (VI) ion in NaCl media to 175 °C // J. Solution Chem.– 1987.–Vol. 16, N6.– P. 443–463. <https://doi.org/10.1007/BF00648595>
9. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу.– М: Химия, 1966.– 1112 с.
10. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.– М.: Наука, 1964.– 400 с.
11. 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.
12. Комарь Н. П. Химическая метрология. Том 1. Гомогенные ионные равновесия.– Харьков: Вища школа, 1983.– 208 с.
13. Мерный С. А., Коняев С. Д., Холин Ю. В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа // Вісник Харк. ун-ту. Хімія.– 1998.– № 2 (420).– С. 112–120.
14. Гороневский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии.– К.: Наук. думка, 1987.– 606 с.
15. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // J. Phys. Chem.–1973.– Vol. 77, N19.– P. 2300–2308. <https://doi.org/10.1021/j100638a009>
16. Бугаевский А. А., Холин Ю. В., Коняев Д. С., Красовицкий А. В. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера // Журн. общей химии.– 1998.– Т. 68, № 5.– С. 753–757.
17. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations. Anal. Bioanal. Chem.– 2002.– Vol. 374.– P. 796–805. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1547-9>
18. Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K., Baucke F.G.K., Brett C.M.A., Camoes M.F., Milton M.J.T., Mussini T., Naumann R., Pratt K.W., Spitzer P., Wilson G.S. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). Pure Appl. Chem.– 2002.– Vol. 74, N11.– P. 2169–2200. <https://doi.org/10.1351/pac200274112169>

Стаття надійшла до редакції 01.06.2021

Ю. А. Олексій¹, А. Ю. Марійчак¹, Г. М. Розанцев¹, С. А. Шишканов²,
С. В. Радіо¹

¹ Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, факультет химии, биологии и биотехнологий, кафедра неорганической, органической и аналитической химии, ул. 600-летия, 21–215А, Винница, 21027, Украина

² Embion Technologies S.A., En Courta-Rama 10, 1163 Etoy VD, Switzerland

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМ $K_2CrO_4 - HNO_3 - KNO_3 - H_2O$ И $K_2Cr_2O_7 - NaOH - KNO_3 - H_2O$

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и спектрофотометрии в УФ и видимой области исследованы равновесия в водных растворах систем $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ и $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ при различных ионных силах ($I(KNO_3) = 0,2-1,0$ моль/л). Установлено, что в растворе $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ происходят процессы образования дихромат- и гидрохромат-анионов и гидролитическое превращение дихромата в гидрохромат, для которых методом Ньютона (quasi-Newton, программа CLINP 2.1) рассчитаны логарифмы концентрационных констант равновесия. Методом Питцера (Pitzer) впервые рассчитаны логарифмы термодинамических констант равновесия процессов образования гидрохромат-аниона $HCrO_4^-$ ($\lg K_1^0 = 6,94$), дихромат-аниона $Cr_2O_7^{2-}$ ($\lg K_2^0 = 15,49$) из ионов CrO_4^{2-} и H^+ , а также логарифм константы равновесия взаимопревращения дихромат-аниона в гидрохромат-анион ($\lg K_3^0 = -1,61$). Математическим моделированием и спектрофотометрией в УФ и видимой области показано, что состав частиц в растворах $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ является идентичным системе $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$. Установлено, что экспериментальные данные можно надежно описать реакциями гидролиза дихромат-аниона до гидрохромат-аниона и дальнейшей нейтрализацией до хромат-аниона с константами равновесия, рассчитанными для процессов в растворах $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при аналогичных ионных силах.

Ключевые слова: Хром(VI), хромат-анион, ионные равновесия, моделирование равновесий, метод Питцера, термодинамическая константа

Yu. A. Oleksii¹, O. Yu. Mariichak¹, G. M. Rozantsev¹, S. A. Shyshkanov²,
S. V. Radio¹

¹ Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Biology, and Biotechnology, Department of Inorganic, Organic and Analytical Chemistry, vul. 600-richchia, 21–215A, Vinnytsia, 21027, Ukraine

² Embion Technologies S.A., En Courta-Rama 10, 1163 Etoy VD, Switzerland

EQUILIBRIA PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF $K_2CrO_4 - HNO_3 - KNO_3 - H_2O$ AND $K_2Cr_2O_7 - NaOH - KNO_3 - H_2O$ SYSTEMS

The equilibria processes in aqueous solutions of $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ and $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ systems were studied by pH-potentiometric titration, mathematical modeling and UV-Vis. spectroscopy. It was established that in the $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ systems with acidity $Z_H = \nu(H^+)/\nu(Cr(VI)) = 0-2.5$ the processes of dichromate and hydrochromate anion formation and hydrolytic conversion of dichromate to hydrochromate take place, for which the logarithms of the equilibrium concentration constants were calculated by the quasi-Newton method (CLINP 2.1 software; 95 % confidence probability). The calculated values of the logarithms of the concentration equilibrium constants $\lg K_c$ reliably agree with the literature data. The calculated $\lg K_c$ were used to build of chromium(VI) anions distribution diagrams depending on Z_H , and

Z_{OH} in solutions. For the first time, by the Pitzer method the thermodynamic equilibria constants of hydrochromate HCrO_4^- ($\lg K_1^0 = 6,94$), the dichromate anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\lg K_2^0 = 15,49$) formation processes from the CrO_4^{2-} and H^+ ions, and the logarithm of equilibrium constant of the interconversion of the dichromate anion to the hydrochromate anion ($\lg K_3^0 = -1,61$) were calculated. Mathematical modeling and UV–Vis. spectroscopy show that the composition of anions in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ solutions with alkalinity $Z_{\text{OH}} = \nu(\text{OH}^-)/\nu(\text{Cr(VI)}) = 0-2.5$ is identical to $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ systems. It is established that the experimental dependencies $\text{pH} = f(Z)$ for the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ system can be reliably reproduced by hydrolysis reactions of dichromate anion to hydrochromate anion and by subsequent neutralization to chromate anion with equilibrium constants calculated for processes in $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ solutions with same ionic strengths. The quantitative composition of chromium(VI) solutions was confirmed qualitatively by UV–Vis. spectroscopy.

Key words: Chromium(VI), chromate anion, ionic equilibria, modeling of equilibria, Pitzer method, thermodynamic constant

REFERENCES

1. Timofeeva E.V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Formation of Rechargeable Films on Platinum in Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates*. Russ. J. Electrochem. 2003, vol. 39, no 7, pp. 716–726. <https://doi.org/10.1023/A:1024869801164>
2. Poimanova E. Y., Radio S. V., Belousova E. E., Rozantsev G. M., Panyushkin V. T. *Isopoly Tungstate Anions in Water–Dimethyl Sulfoxide Solutions*. Russ. J. Inorg. Chem. 2018, vol. 63, no 9, pp. 1243–1250. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090127>
3. Prasad S., Leite V.D., de Santana R.A.C., Brito J.B. *Electrometric Investigations on Formation of Lanthanum Molybdates as a Function of pH*. J. Braz. Chem. Soc. 2004, vol. 15, no 2, pp. 246–252. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000200014>
4. Gumerova N.I., Rompel A. *Polyoxometalates in solution: Speciation under spotlight*. Chem. Soc. Rev. 2020, vol. 49, no 21, pp. 7568–7601. <https://doi.org/10.1039/D0CS00392A>
5. Fournier-Salaün M.C., Salaün P. *Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV–Vis spectrophotometer*. Centr. Europ. J. Chem. 2007, vol. 5, no 4, pp. 1084–1093. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0038-4>
6. Sasaki Y. *Equilibrium Studies on Polyanions. The First Steps of Acidification of Chromate Ion in 3 M NaClO₄ Medium at 25 °C*. Acta Chem. Scand. 1962, vol. 16, no 3, pp. 719–734.
7. Campos V., Büchler P.M. *Removal of chromate from drinking water using powder carbon steel*. Environ. Geol. 2005, no 47, pp. 926–930. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1222-5>
8. Palmer D.A., Wesolowski D., Mesmer R.E. *A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate (VI) ion in NaCl media to 175 °C*. J. Solution Chem. 1987, vol. 16, no 6, pp. 443–463. <https://doi.org/10.1007/BF00648595>
9. Gillebrand V.F., Lendel' G.E., Brayt G.A., Gofman D.I. *Prakticheskoye rukovodstvo po neorganicheskomu analizu* [Applied Inorganic Analysis]. Moscow, Khimiya, 1966, 1112 p. (in Russian)
10. Korostelev P.P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]. Moscow, Nauka, 1964, 400 p. (in Russian)
11. Kholin Yu. V. *Kolichestvennyy fiziko-khimicheskyy analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: sodержatel'nyye modeli, matematicheskiye metody i ikh prilozheniya* [Quantitative physicochemical analysis of complexation in solutions and on the surface of chemically modified silicas: meaningful models, mathematical methods and their applications]. Kharkov: Folio, 2000, 288 p. (in Russian)
12. Komar N.P. *Khimicheskaya metrologiya. Gomogennyye ionnyye ravnovesiya* [Chemical metrology. Vol. 1. Homogeneous ionic equilibria]. Kharkov, Vyshcha shkola, 1983, pp. 23–24. (in Russian)
13. Merny S.A., Konyaev S.D., Kholin Yu. V. *Robastnoye otsenivaniye parametrov v zadachakh kolichestvennogo fiziko-khimicheskogo analiza* [Robust estimation of parameters in problems of quantitative physicochemical analysis]. Bulletin of Kharkov University. Chemistry. 1998, no 2 (420), pp. 112–120. (in Russian)
14. Goronovsky I. T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E. F. *Kratkiy spravochnik po khimii* [A short guide to chemistry]. Kyiv, Naukova Dumka, 1987, 606 p. (in Russian)

15. Pitzer K.S., Mayorga G. *Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent*. J. Phys. Chem. 1973. vol. 77, no 19, pp. 2300–2308. <https://doi.org/10.1021/j100638a009>
16. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V., Konyaev D.S., Krasovitskii A.V. *Approksimatsiya i predraschet zavisimosti konstant ravnovesiya reaktsiy v rastvorakh ot sostava i kontsentratsii solevogo fona s pomoshch'yu metoda Pitsera* [Approximation and Prediction by Pitzer's Method of Equilibrium Constants of Reactions in Solutions, as Influenced by the Composition and Concentration of Supporting Electrolyte]. Russ. J. Gen. Chem. 1998, vol. 68, no 5, pp. 753–757. (in Russian)
17. Meinrath G. *Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations*. Anal. Bioanal. Chem. 2002, vol. 374, pp. 796–805. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1547-9>
18. Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K., Baucke F.G.K., Brett C.M.A., Camoes M.F., Milton M.J.T., Mussini T., Naumann R., Pratt K.W., Spitzer P., Wilson G.S. *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure Appl. Chem. 2002, vol. 74, no 11, pp. 2169–2200. <https://doi.org/10.1351/pac200274112169>