

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДОНЕЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ЛІТВАК ЛІЛАХ ВОЛОДИМИРІВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
Г.М. Розанцев «____»
_____ 2022 р.

ВЗАЄМОДІЯ КАТІОНІВ БАРІЮ (II) З РОЗЧИНОМ ОРТОВОЛЬФРАМАТУ
НАТРІЮ ПРИ РІЗНИХ ЗНАЧЕННЯХ КИСЛОТНОСТІ

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:
Розанцев Г.М., професор кафедри
неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор

Оцінка: ____ / ____ / ____

(бали/за шкалою ЄKTS/за
національною шкалою)

Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2022

АНОТАЦІЯ

Літвак Л.В. Взаємодія катіонів барію (II) з розчином ортовольфрамату натрію при різних значеннях кислотності. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2022. – 41 с.

У магістерській роботі вивчені взаємодії між ізополівольфрамат-аніонами у водному розчині $Ba^{2+} - WO_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $H^+ / OH^- - H_2O$ за $C_w = 0,01$ моль/л методами рН-потенціометричного титрування при йонній силі $I = 0,10$ моль/л з наступним математичним моделюванням у програмі CLINP 2.1. В якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої входили йонні пари між катіонами барію(II) та паравольфрамат Б – аніоном: $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$. Для йонних пар розраховано логарифми концентраційних констант утворення. Із підкисленого до різного значення кислотності розчину Na_2WO_4 були синтезовані барію(II) паравольфрамат Б: $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ ($Z = 1,17$), $Na_6Ba_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$ ($Z = 1,25$), $Na_2Ba_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ ($Z = 1,33$). Склад виділених солей встановлений за результатами ІЧ-спектроскопії та хімічного елементного аналізу.

Ключові слова: рН-потенціометричне титрування, математичне моделювання, йонні пари, аніон паравольфрамату Б, Барій (II).

Табл. 2. Рис. 17. Бібліограф.: 50 найм.

ANNOTATION

Litvak Lilah. The Interaction of Barium (II) cations with sodium orthotungstate solution at different acidity value. Specialty 102 Chemistry. Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2022. – 41p.

Interactions between isopolytungstate anions in aqueous solution $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1.00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ at $C_W = 0.01$ mol/L studied in the master's work by pH-potentiometric titration method under the ionic strength $I = 0.10$ mol/L, which was followed by mathematical modeling in the CLINP 2.1 program. A model which included ion pairs between the barium (II) cations and paratungstate B – anion was chosen as an adequate experiment description: $\text{Ba}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Ba}^{2+}, [\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, $\text{Ba}^{2+}, [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $\text{Ba}^{2+}, [\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$. Concentration constants logarithms were calculated for these ion pairs. From acidified to different acidity values solution of the Na_2WO_4 barium (II) paratungstates B were synthesized: $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.17$), $\text{Na}_6\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.25$), $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.33$). The composition of the isolated salts was determined by the results of IR-spectroscopy and chemical elemental analysis.

Keywords: pH-potentiometric titration, mathematical modeling, ion pairs, paratungstate B - anion, Barium (II).

Tabl. 2 . Fig. 17. Bibliography: 50 items.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1 Ізополіаніони у водних розчинах	8
1.2 Поліоксовольфрамати барію (II)	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1 Приготування вихідних розчинів	19
2.2 Математичне моделювання.....	19
2.3 Методика синтезу ізополівольфраматів барію(II)	20
2.4 Встановлення складу солей.....	21
2.5 Фізичні методи аналізу	23
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	25
3.1 Результати моделювання процесів у водних розчинах методом рН- потенціометричного титрування	25
3.2 Результати синтезу сполук із розчину $Ba^{2+} - WO_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – H^+ / OH^- – H_2O , ($C_w = 0,10$ моль/л)	31
ВИСНОВКИ.....	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ	36

ВСТУП

Хімія ізополівольфраматів на сьогодні є перспективним напрямом досліджень, оскільки ці сполуки відрізняються достатньо цікавими властивостями, які дозволяють використовувати їх як основу матеріалів для утилізації відходів у тому числі радіоактивних, як фотоактивні каталізatori в органічному синтезі, як захисні покриття проти корозії, в останні роки – як антивірусні та антипухлинні препарати. Тому пошук нових методів добування цих сполук та їх характеристика заслуговують уваги дослідників.

Зазвичай ізополівольфрамати добувають з розчинів, які підкислюються до величини $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})$, яка називається кислотністю. Необхідним є з'ясування інтервалів рН домінування конкретного ізополіаніону, які зручно фіксувати величиною Z , оскільки ці інтервали бувають в таких розчинах досить широкими, а вже тільки після цього переходити до розробки методики синтезу. Окрім того, до сьогодні не було встановлено, який вплив мають катіони d-металів на рівноваги поліконденсації в цих розчинах.

Результатами даної магістерської роботи став:

- розподіл йонів в системі $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ за $C_{\text{W}} = 0,01$ моль/л;
- розрахунок логарифмів концентраційних констант при $I = 0,01$ моль/л;
- розробка нових методик синтезу барію(II) паравольфраматів $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_6\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Мета роботи полягає у дослідженні та характеристиці термодинамічними величинами взаємодій в розчині $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ за $C_{\text{W}} = 0,01$ моль/л, встановленні умов синтезу і синтезі сполук Вольфраму (VI) з катіонами Барію (II) у підкисленому водному розчині ортовольфрамату натрію.

Для досягнення мети розв'язувалися наступні задачі:

- пошук моделі, яка описала би стан йонів в розчині $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ за $C_w = 0,01$ моль/л
- розрахунок логарифмів концентраційних констант утворення йонних пар між катіонами барію(II) та паравольфрамат Б - аніонами;
- побудова діаграми розподілу йонів і йонних пар в діапазоні кислотності $Z = 0,70 - 1,70$
- розробка нової методики синтезу ізополівольфраматів у підкисленому до $Z=1,17; 1,25; 1,33$ водному розчині $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,1$ (моль/л) при додаванні розчину барію нітрату $C(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 8,3333 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).
- вивчення отриманих із розчину сполук методами хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізів.

Об'єктом дослідження є ізополівольфрамат-аніони, іонні пари, ізополівольфрамат барію.

Предмет дослідження: рівновага та термодинамічні характеристики утворення йонних пар і розподіл іонів в системі $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_w = 0,01$ моль/л); умови добування та синтез поліоксовольфраматів барію(II).

Методи дослідження. У магістерській роботі були використані методи рН-потенціометричного титрування з наступним математичним моделюванням в програмі CLINP 2.1, хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізів.

Апробація роботи. Наукові напрацювання за результатами поданої магістерської роботи складають тези доповіді наукової конференції:

Взаємодія катіонів барію (II) з розчином ортовольфрамату натрію при $Z = 1,17; 1,25; 1,33$ / **Літвак Л. В.**, Дуванова Е. С., Книжник І. А., Попова А. В., Радіо С. В., Розанцев Г. М. // Current chemical problems (CCP-2022): book of abstracts of the V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 22–24, 2022, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National

University; editorial board: O. M. Shendrik (editor-in-chief) [et al.]. – Vinnytsia, 2022. – P. 46.

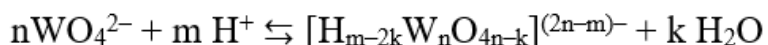
Об'єм і структура роботи. Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку використаних посилань (50 літературних джерела) та викладена на 36 сторінках, містить 15 рисунків та 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Ізополіаніони у водних розчинах

Утворення ізополівольфрамат-аніону (ІПВА) у розчині при його підкисленні відбувається наступним чином, як це зазначено у [1-3]:



де величина $Z = m / n$, як вказано на сторінці 5 ($Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})$) називається кислотністю розчину.

Відомо [1], що концентрація є дуже важливим фактором в цих розчинах, лімітуючим утворення поліаніонів, яке може відбуватися лише при умові, якщо $C_W > 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В інакшому випадку буде проходити просте протонування WO_4^{2-} до утворення форм HWO_4^- або H_2WO_4 .

У [4] йдеться про використання рН-метричного дослідження, в ході якого було показано, що в розчині утворюються гідратовані оксиди вольфраму (VI) при $Z = 0,0-1,0$ з наступним їх перетворенням на форму $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$. Також було зафіксовано стрімке падіння рН при $Z = 1,25$, яке вже раніше було відмічено у авторів [5, 6] та може пояснюватися формуванням тетравольфрамат-аніону $\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}^{3-}$.

В ході методу точкового рН-метричного титрування в [7] досліджувалося зростання з часом значення рН між двома точками перегину при $Z = 1,17$ і $Z = 1,50$. Автори пояснюють зростання значення рН тим, що відбувається протонування частинок $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ (паравольфрамату А) та подальшим перетворенням його на $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ (ψ -метавольфрамат)

Механізм перетворення тетраедричного ортовольфрамат-аніону (рис. 1.1) на ІПВА, де спостерігається октаедрична координація W–O встановлений за результатами рН-метричних досліджень в водних розчинах Na_2WO_4 в інтервалі рН 9,4-6,8 [8]:

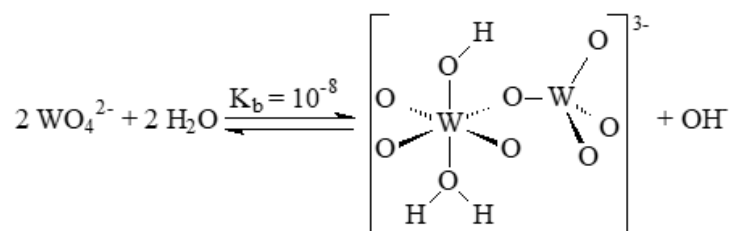
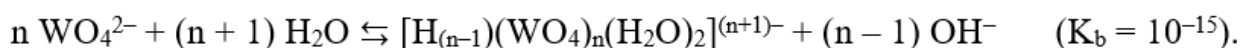


Рисунок 1.1 – Схема утворення тетраедричного ортовольфрамат-аніону.

Почергове приєднання протонів H^+ та молекул H_2O , а далі – заміщення H_2O на WO_4^{2-} , призводить до збільшення координаційного числа W в йоні WO_4^{2-} та утворення низки комплексних іонів:



На рис. 1.2а [8] наведені лінійні полівольфрамат-аніони, де наявність місткової OH-групи призводить до появи буферної дії, нівелюючої зміну кислотності середовища. Крім того трикутне розташування атомів W в лінійній будові може спостерігатися у тривольфрамат-аніоні на рис. 1.1 б. Також тривольфрамат-аніон може обернено дисоціювати за кислотним типом, що в свою чергу може спричинити появу зон буферності на кривих титрування, а також при розведенні розчину.

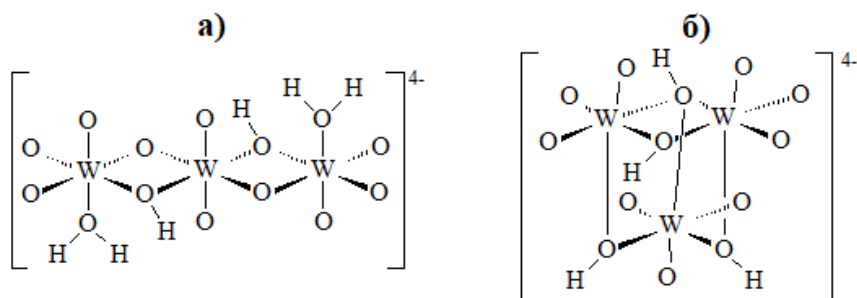


Рисунок 1.2 – Структури тривольфрамат-аніону.

В [9] було встановлено, що в підкисленому до $Z = 1,17$ розчині WO_4^{2-} ($C_W = 0,05$ моль/л) з одного боку, або в суміші WO_4^{2-} ($C_W = 0,011$ моль/л) та

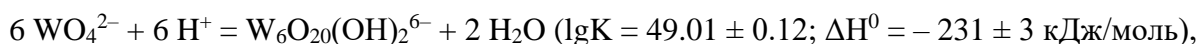
метавольфрамату ($C_W = 0,039$ моль/л) з іншого, за 80°C у $2,0$ моль/л розчині LiCl досягається однаковий рівноважний стан і показано, що ψ -метавольфрамат X та Y , не можуть існувати в цьому середовищі за даної температури.

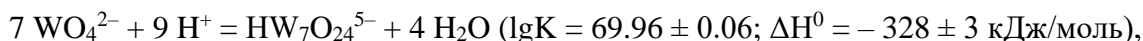
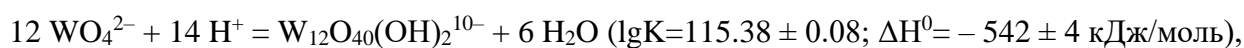
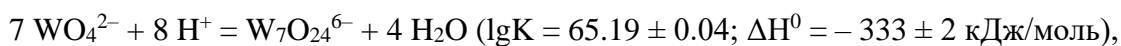
При значенні кислотності розчинів $Z = 1,1-1,46$ спостерігається нестабільність pH з плином часу, при $C_W \geq 0,008$ моль/л в широкому інтервалі кислотності відбувається кристалізація натрію паравольфрамату $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ [10].

В [11] запропонована схема перетворення аніонів Вольфраму (VI) в залежності від кислотності. З тетравольфрамат-іону $[\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{OH})_3]^{5-}$ відбувається конденсація полівольфрамат A $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$, існування якого доведена тільки в розчинах. Далі відбувається встановлення рівноваги між $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$ та $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ та подальше повільне перетворення на ψ -метавольфрамат, а при $Z=1,50$ ψ -форма переходить в $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$.

Підкислення до pH $8,2-5,8$ розчинів Na_2WO_4 призводить до відсутності аніонів $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, а при pH $8,2-5,8$ не відбувається утворення мета- та тетравольфраматів, тоді як при pH $6,6$ спостерігається утворення HWO_4^- , або вольфрамової кислоти [12]. Дослідження [12] показали, що за даними ІЧ-спектроскопії підкислення розчинів Na_2WO_4 до pH $5,8-6,0$ є майже такими як ІЧ-спектри кристалогідрату $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ [13].

Проведений розрахунок термодинамічних значень величин у [14], для чого використовувалося математичне моделювання за програмами MYNYQUAD та SUPERQUAD. В ході обробки даних за результатами потенціометричного титрування, розраховано логарифми констант та величини енергії Гіббса (ΔG°) реакцій утворення ізополівольфрамат аніонів. Додатково використовувався метод калориметричного титрування для розрахунку зміни ентальпії реакцій утворення цих ізополівольфрамат аніонів:





На основі проведеного математичного моделювання були побудовані діаграми розподілу ізополівольфрамат-аніонів, наведені на рис. 1.3 в залежності від pH в розчині.

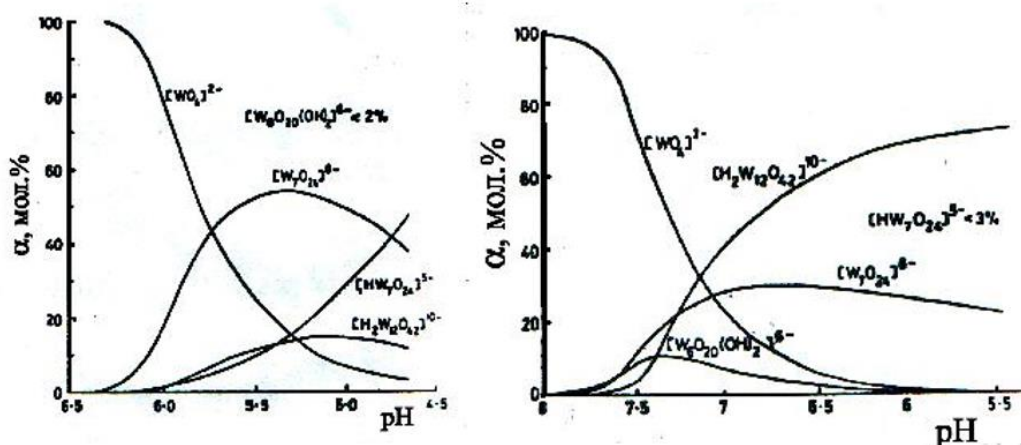


Рисунок 1.3 – Діаграми розподілу ізополівольфрамат аніонів при $C_W = 0.001$ моль/л (ліворуч) та $C_W = 0.1$ моль/л (праворуч).

Програма CLINP 2.1 була використана в роботі [15] для обробки результатів pH-потенціометричного титрування для послідовного математичного моделювання, в ході якого були отримані значення логарифмів концентраційних констант реакцій утворення ізополівольфрамат аніонів: $\log K(\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}) = 50,79$, $\log K(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}) = 116,26$, $\log K(\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}) = 71,22$, $\log K(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}) = 135,55$, $\log K(\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}) = 120,27$. Також була визначена схема стану йонів W (VI) у розчині (рис. 1.4):

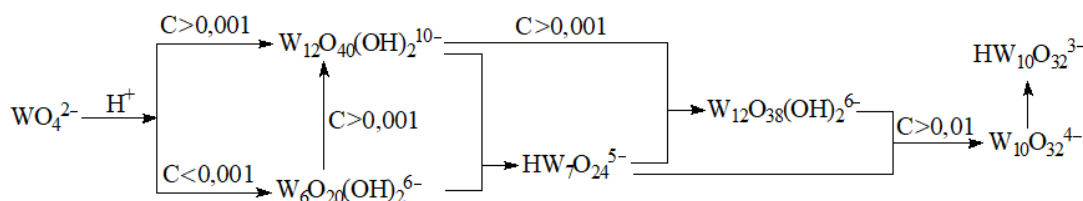


Рисунок 1.4 – Схема переходу йонів W (VI) у розчині.

В роботі [16] були розраховані значення логарифмів термодинамічних констант реакцій утворення ізополівольфрамат аніонів з мономерного WO_4^{2-} та H^+ :

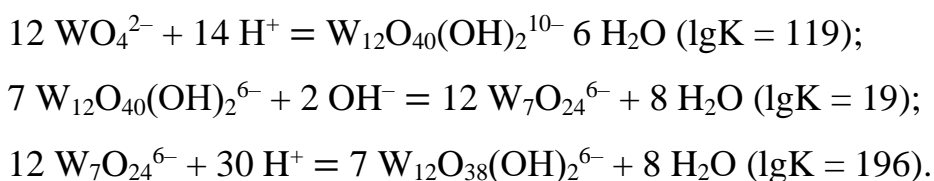
$$\begin{aligned}\log K^0(\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}) &= 53,60 \pm 0,32; \\ \log K^0(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}) &= 123,39 \pm 1,25; \\ \log K^0(\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}) &= 76,60 \pm 0,69; \\ \log K^0(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}) &= 149,48 \pm 0,60; \\ \log K^0(\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}) &= 129,70 \pm 0,99.\end{aligned}$$

На основі цих даних були обчислені константи рівноваги та значення енергій Гіббса (ΔG_f^0) реакцій взаємоперетворень між ізополівольфрамат аніонами. Ці дані в свою чергу дозволили більш вдалу схему аніонних переходів в залежності від кислотності.

Цікавими є результати рН-потенціометричних досліджень розчину $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{ДМФА} - \text{H}_2\text{O}$ ($C_w = 0,01$ моль/л, при співвідношенні ДМФА та води $\varphi_{\text{ДМФА}} = 0-0,55$ та фоновому електроліті $I(\text{NaCl}) = 0,1-0,2$ моль/л) [17]. В результаті лінійної МНК-екстраполяції значень концентраційних констант на значення $I(\text{NaCl}) = 0,0$ розраховано:

$$\begin{aligned}\log K^0(\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}) &= 51,98 \pm 0,07, \\ \log K^0(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}) &= 118,83 \pm 0,42, \\ \log K^0(\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}) &= 74,64 \pm 0,31, \\ \log K^0(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}) &= 142,50 \pm 0,49, \\ \log K^0(\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}) &= 125,13 \pm 0,42, \\ \log K^0(\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}) &= 124,24 \pm 0,60, \\ \log K^0(\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-}) &= 129,17 \pm 0,21, \\ \log K^0(\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-) &= 129,99 \pm 0,49\end{aligned}$$

Групою вчених [18] проведено рН-потенціометричне дослідження розчинів метавольфрамату натрію ($C = 0,25$ моль/л) під час додавання розчину NaOH . В ході математичного моделювання рівноваг за програмою Scilab 2.5 розраховано значення добутку розчинності паравольфрамату Б натрію ($\text{ДР}(\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]) = (6,90 \pm 0,78) \cdot 10^{-6}$) та значення логарифмів концентраційних констант реакцій



Діаграма розподілу аніонів у розчинах за різного рН наведено на рис. 1.5:

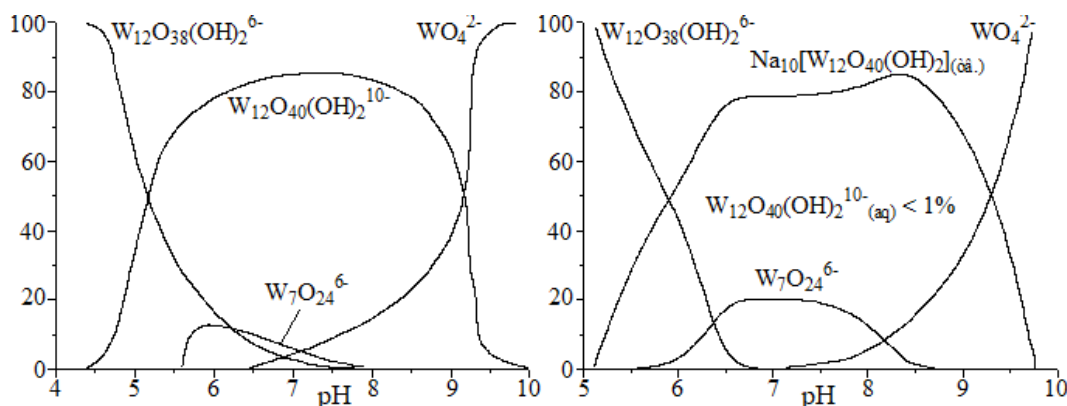


Рисунок 1.5 – Розподіл ізополівольфрамат аніонів в розчині $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$

Значення енергій Гіббса для наступних реакцій розраховано під час дослідження процесів екстракції за даними рівноважних значень рН та теплот реакцій [19] $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-} + m \text{H}^+ = \text{H}_m\text{W}_7\text{O}_{24}^{(6-m)-} + \Delta G_m^0$:

$$\Delta G_1^0 = -22,7 \times (1 \pm 0,09); \quad \Delta G_2^0 = -50,7 \times (1 \pm 0,04);$$

$$\Delta G_3^0 = -72,7 \times (1 \pm 0,05); \quad \Delta G_4^0 = -86,5 \times (1 \pm 0,06) \text{ кДж/моль.}$$

Також розраховано ентальпії утворення йонів ($-\Delta H_m$, кДж/моль) за реакцією $7 \text{WO}_4^{2-} + (8 + m) \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_m\text{W}_7\text{O}_{24}^{(6-m)-} + 4 \text{H}_2\text{O} + \Delta H_m$:

$$\Delta H_0(\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}) = -304 \times (1 \pm 0,006); \quad \Delta H_1(\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}) = -275 \times (1 \pm 0,02);$$

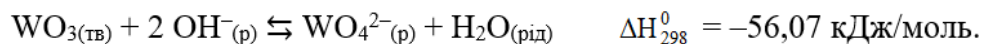
$$\Delta H_2(\text{H}_2\text{W}_7\text{O}_{24}^{4-}) = -346 \times (1 \pm 0,02); \quad \Delta H_3(\text{H}_3\text{W}_7\text{O}_{24}^{3-}) = -292 \times (1 \pm 0,01);$$

$$\Delta H_4(\text{H}_4\text{W}_7\text{O}_{24}^{2-}) = -270 \times (1 \pm 0,05).$$

Можна помітити, що в одержаних значеннях величин ΔH_m [19] не спостерігається закономірності у зміні значень ΔH при постадійному протонуванні. Інтерпретація результатів досліджень була проведена за аналогією із моделлю, яку раніше було запропоновано для аніонів Молібдену [20]. І достатньо суперечливим є факт протонування йону $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ з

одержанням дво-, три- та тетрапротонованих частинок, а найбільш імовірним є утворення тільки монопротонованого гептавольфрамат-аніону.

Представлені у [21] результати калориметричних досліджень твердого WO_3 у розчині NaOH при 80°C дозволили визначити стандартну ентальпію реакції:



Це значення дозволило розрахувати значення стандартних ентальпій утворення водного ортовольфрамат-аніону, а також кристалічної вольфрамової кислоти:

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{WO}_4^{2-(\text{р})}) = -1073,196 \text{ та } \Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{WO}_{4(\text{тв})}) = -1127,588 \text{ кДж/моль.}$$

Автор публікації [22] навів результати розрахунку для ортовольфрамат-аніону, а також дигідрату натрію вольфрамату $S^0(\text{WO}_4^{2-\text{aq}}) = 40,68 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}/\text{моль}$, $\Delta G_f^0(\text{WO}_4^{2-\text{aq}}) = -914,38 \text{ кДж/моль}$ та $\Delta G_f^0(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{с})}) = -1938,0 \text{ кДж/моль}$.

Виходячи із досліджень процесу термолізу кристалогідрату $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, китайськими вченими у [23] було розраховано стандартну теплоту утворення цієї сполуки: $\Delta H_{f,298}^0 (\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}) = -(21898,2 \pm 10,8) \text{ кДж/моль}$.

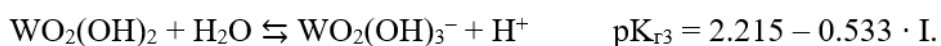
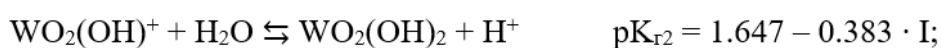
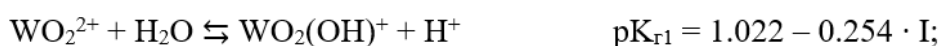
В результаті калориметричного дослідження процесу розчинення твердого $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ у 1 моль/л розчині LiClO_4 , було визначено значення $\Delta H_{f,298}^0$ паравольфрамат Б-аніону: $\Delta H_{f,298}^0 ([\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}) = -(11653,5 \pm 10,9) \text{ кДж/моль}$ [24].

Групою вчених [25] також визначино стандартну ентальпію утворення паравольфрамат А-аніону $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\Delta H_{f,298}^0 (\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}) = -6689,8 \text{ кДж/моль}$. Використовувалися розчини натрію вольфрамату, підкисленого до $Z = 0,66$ -

0,80. Було прийнято, що за цих умов єдиним продуктом конденсації мономерного ортовольфрамат-аніону є паравольфрамат А-аніон. Проте при цій кислотності в розчині можливе утворення ще й інших ізополівольфрамат-аніонів.

Методом рН-потенціометрії при гідротермальних умовах вивчалися рівноваги гідролізу йонів Вольфраму (VI) у водних розчинах. Математичне моделювання дозволило розрахувати $\log K_c$ для деяких ізополівольфрамат-аніонів. Проте, до складу цих моделей було застосовано аніони, існування яких не підтверджено жодним методом ($H_4W_6O_{21}^{2-}$, $H_4W_7O_{24}^{2-}$) [26].

У [27] в ході спектрофотометричних досліджень із використанням 9-(о-оксифеніл)-2,3,7-триокси-6-флуорону в якості конкуруючого ліганду, було визначено значення констант утворення мономерних гідроксокомплексів вольфраму (VI). Також встановлено, що між значенням йонної сили та констант відбувається кореляція, яка може бути виражена рівняннями:



Всі попередні роботи враховують тільки взаємодію між ортовольфрамат-аніонами WO_4^{2-} та протонами від H^+ , а також взаємні переходи між ізополівольфрамат-аніонами. Проте потрібно більшу увагу приділити впливу катіонів d-металів, які додаються в такі розчини для синтезу солей з цими катіонами. Так, в попередніх роботах наукової школи поліоксометаллатів ДонНУ імені Василя Стуса була висунута гіпотеза про існування в розчині іонних пар між катіонами d-металів та ізополівольфрамат-аніонами [28, 29].

1.2 Поліоксвольфрамати барію (II)

Протягом останніх років з'явився інтерес до монокристалів BaWO_4 на основі яких можуть створюватися нові матеріали для наносекундних та пікосекундних ПКР-лазерів [30, 31] (рис. 1.6). Можна припустити, що ізополівольфрамати з катіонами барію(II) у перспективі могли би розширити ці галузі застосування. Потрібно відмітити, що насьогодні отримана доволі обмежена кількість цих сполук, що дає перспективи для подальшого дослідження.

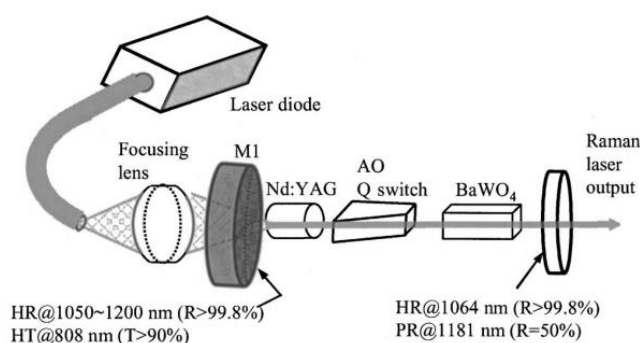


Рисунок 1.6 – Схема діодного Раманівського лазера Nd:YAG– BaWO_4 .

У [32] зазначається, що в системі $\text{BaO} - \text{WO}_3$ утворюється суміш фаз BaWO_4 , Ba_3WO_6 та Ba_2WO_5 . Також в ході термогравіметрії було з'ясовано, що після температурної обробки продуктів осадження системи $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [33] утворюються сполуки Ba_2WO_5 ($T = 1273 \text{ K}$) та Ba_3WO_6 ($T = 1373 \text{ K}$).

При спробі синтезувати акваполівольфрамати дією катіонів барію(II) на підкислені розчини Na_2WO_4 за мольних співвідношень $\text{Na}_2\text{WO}_4 : \text{HNO}_3 = 1:1$ ($Z = 1,00$); $1:1,14$ ($Z = 1,14$); $1:1,33$ ($Z = 1,33$) та $1:1,50$ ($Z = 1,50$), не вдалося виділити індивідуальні сполуки. Продукти осадження виявилися не сумішню фаз, або можуть також бути фазами змінного складу полімерної структури. В цій публікації описані складі сполук барію(II): $\text{BaO} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 4,59\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,00$), $5\text{BaO} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,14$), $\text{BaO} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 5,80\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,33$) та $\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 7,66\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,50$) [34].

У роботі наукової групи Мохосоєва М.В. [35] опублікований синтез $\text{BaO} \cdot x\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, який як і попередньому джерелі може бути сумішшю із різних фаз. А в [36] показано, що є пряма залежність між кількістю Вольфраму (+6) у вихідній суміші та його вмісті у складі осаду, яка зростає прямопропорційно.

Цікавий метод ідентифікації продуктів синтезу показаний в [37], де аналіз осадів не проводився, а склад синтезованих сполук барію(II) (середнього $\text{BaO} \cdot \text{WO}_3$, ди- $\text{BaO} \cdot 2\text{WO}_3$, пара- $5\text{BaO} \cdot 12\text{WO}_3$, три- $\text{BaO} \cdot 3\text{WO}_3$ та тетра- $\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3$) був встановлений за перегинами на графіках потенціометричного та кондуктометричного титрувань.

Результати використання ацетону для добування акваполівольфраматів барію(II) металів шляхом осадження описані в [38]. Цей метод виявився досить невдалим для синтезу сполук випадку $\text{Ba}(+2)$, в порівнянні із іншими лужноземельними металами, оскільки не вдалося виділити у твердій фазі сполуки із ізополіаніонами знайденими у розчині.

У [39] науковою групою Бурцевої К.Г. описане добування $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$, формула гептавольфрамату встановлена за даними хімічного елементного та ІЧ-спектроскопічного аналізів.

За високого значення киислотності ($Z = 1,60$) з водно-диметилформамідного середовища була синтезована сполука $[\text{Ba}_3(\text{OH})_2][\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ [40].

Двовірний поліоксометалат із органічними лігандами $\{[\text{Ba}_2(\text{DMFA})_5(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (ДМФА = диметилформамід) [41] був отриманий з $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в мольному співвідношенні 2:1 розчиненні в суміші з 15 мл ацетонітрилу і води (5:2 по об'єму) та 1 мл рідкого ДМФА при 70°C . Результати розшифровки кристалічної структури показали, що барій у має два типи координаційного оточення та координаційні числа 8 і 9, утворюючи двовірну структуру. 2D –

структура утворюється не тільки через зв'язки W–O–Ba, але і за допомогою Ba–O–Ba містки, а також три молекули ДМФА діють як містки для з'єднання сусідніх іонів Ba(II) (рис. 1.7 та 1.8).

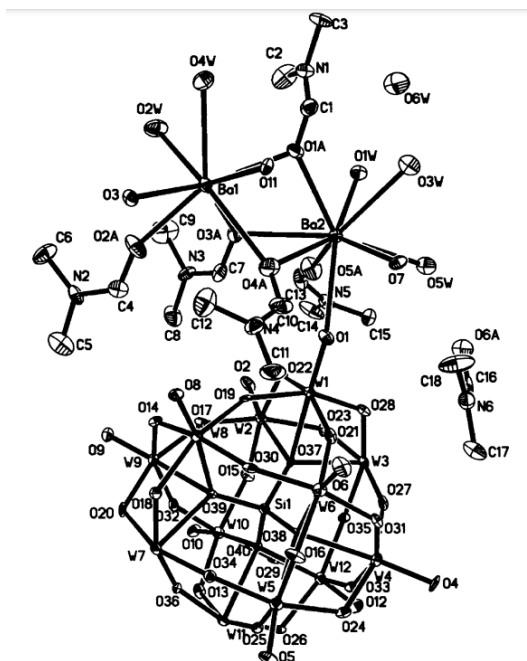


Рисунок 1.7 – Одиниця молекулярної структури заголовної сполуки. Атоми H опущено для наочності.

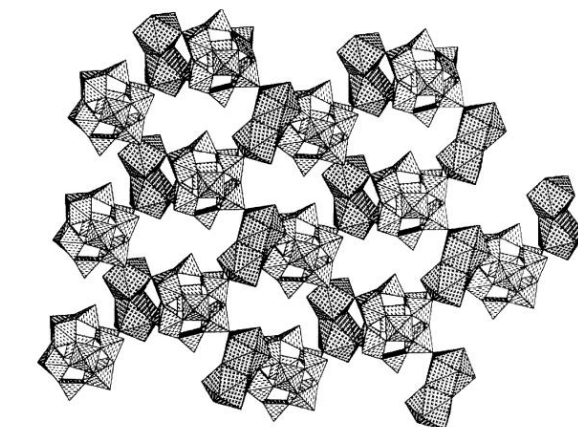


Рисунок 1.8 – Багатогранники вказаної в заголовку сполуки, H₂O та ДМФА опущені для кращої наочності.

Потрібно відмітити, що молібдатів із лужноземельними металами було отримано значно менше, про що йдеться у публікації [42]. Це спонукає до більш ретельного дослідження в цій тематиці та обумовлює актуальність роботи.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Приготування вихідних розчинів

Розчин ортовольфрамату натрію (Na_2WO_4) готувався розчиненням наважки кристалогідрату $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) у дистильованій воді. Точна концентрація ($C = 0,2449$ моль/л) встановлювалася гравіметрично за описаною в літературі [43] методикою (гравіметрична форма WO_3 , $\delta = 0,5 \%$).

Розчин нітратної кислоти ($C = 0,3217$ моль/л) для створення необхідного значення кислотності під час синтезу готувався з концентрованої HNO_3 (х.ч.). Точна концентрація встановлювалася титруванням наважки натрій тетраборату ($\delta = 0,5 \%$) [44]. Для стандартизації використовували перекристалізований декагідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч), що є первинним стандартом, вміст води в якому встановлювався гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 K .

Розчин барій нітрату $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,1206$ моль/л) готувався розчиненням $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.) у дистильованій воді. Концентрацію Барію (+2) визначали гравіметрично за описаною в [45] методикою (гравіметрична форма BaSO_4 , $\delta = 0,5 \%$).

2.2 Математичне моделювання

Взаємодії між різними частинками, які утворюються у водному розчині системи $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ за $C_w = 0,01$ моль/л, досліджувалися в ході методу рН-потенціометричного титрування. Для цього спочатку був приготований розчин суміші $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($4,1667 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – Na_2WO_4 (0,0500 моль/л) – HNO_3 (0,0500 моль/л) – H_2O за $Z = 1,00$, з якого були для наступного титрування відбиралися дві аліквоти (10 мл) та розбавлялися дистильованою водою до концентрації, яка відповідно до вольфраму становила 0,01 моль/л. Перед титруванням створювалася йонна сила в

розчинах $I(\text{NaNO}_3) = 0,10$ моль/л за допомогою визначеної кількості 2,0 (моль/л) розчину NaNO_3 (ч.д.а.). Далі приготовані два розчини титрувалися окремо в різному напрямку від кислотності $Z = 1,00$: нітратною кислотою HNO_3 до $Z = 1,00 - 1,70$ або лугом NaOH до $Z = 1,00 - 0,70$.

Отримані дані зміни рН розчину використовувалися для побудови графіків залежності $\text{pH} = f(Z)$ та вносилися до програми CLINP 2.1. Закон дії мас та рівняння матеріального балансу, які враховують зміну рН, лягали в основу математичного моделювання. Далі отримана при моделюванні система нелінійних рівнянь розв'язувалася за допомогою методу квазі-Ньютона за програмою CLINP 2.1 [46]. В ході моделювання, для кожної точки титрування, були розраховані значення $\Delta \text{pH}_i = \Delta \text{pH}_i^{\text{роз.}} - \Delta \text{pH}_i^{\text{ек.}}$, де pH_i – значення рН системи в i -й точці, при помилці експерименту 0,05. Вважалося, що модель є вдало відібраною та є достовірною тоді, коли виконувалося положення, що $\chi^2_{\text{експ.}} < \chi^2_{f, \alpha=0,05}$, де $\chi^2_{f, \alpha=0,05}$ для $f = N - z$ ступенів свободи, z – число невідомих констант рівноваги, для критерію χ^2 . Також визначалася надлишковість підібраної моделі відповідно до сингулярного розкладання матриці Якобі $J = \|\partial A_k / \partial \lg \beta_i\|$. Надлишковість моделі визначається в ході порівняння значення у матриці мінімального та максимального компонента, різниця не має перевищувати $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-6}$.

2.3 Методика синтезу ізополівольфраматів барію(II)

Для синтезу солей барію(II) із ізополівольфрамат-аніонами були приготовані розчини системи $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, підкислені до різного значення кислотності $Z = 1,17, 1,25$ та $1,33$. Першим компонентом був водний розчин Na_2WO_4 ($C = 0,2449$ моль/л), далі додавався розрахований об'єм дистильованої води і отриманий розчин перемішувався на магнітний мішалці. Після цього при інтенсивному перемішуванні по-краплях додавався розрахований об'єм розчину кислоти HNO_3 ($C = 0,3217$ моль/л). Останнім компонентом був розчин катіону d-металу $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,1206$ моль/л),

додавання якого потребувало обережного очікування встановлення гомогенності розчину та досягнення запрограмованого мольного співвідношення $v_w : v_{Cu} = 12 : 1$. Вихідні дані для синтезу при різних кислотності зручно представити в табл. 2.1. Розраховані об'єми компонентів підбиралися так, щоб наприкінці об'єм розчину склав 100,0 мл. Отримані розчини залишалися за кімнатної температури на термін, потрібний для кристалізації продуктів. Солі виділялися приблизно за декілька місяців, цей час був необхідний для укрупнення кристалів.

Таблиця 2.1 – Вихідні об'єми розчинів для синтезу за $Z = 1,17, 1,25$ та $1,33$

2.4. Встановлення складу солей

Після відокремлення кристалів солей від маточного розчину, проводилося їх висушування за кімнатної температури до постійної маси. Наступною дією було встановлення їх кількісного та якісного складу, розшифровка брутто формули та визначення належності аніону в складі солей до конкретного типу ізополівольфраматів.

Для цього спочатку проводиться елементний хімічний аналіз, в результаті якого встановлюється співвідношення між оксидами хімічних елементів, що і задає валовий склад солі. Для проведення аналізу відбираються мінімум 3 паралельні проби, зважені із точністю до четвертого знаку. Наважки висипаються у хімічні термостійкі стакани та розкладаються сильною окислювальною сумішшю з 4 мл HCl (35 %) та 12 мл HNO₃ (65 %). Отриману

гетерогенну суміш випарюють під час нагрівання у водяній бані до мокрого залишку.. Таке розкладання потрібно повторити щонайменш два рази. Далі необхідно провести укрупнення осаду вольфрамової кислоти $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, витримуванням отриманого мокрого залишку у розведеному розчині HNO_3 (40 мл, 3%) під час нагрівання на водяній бані протягом декількох годин до об'єму 25 мл. В результаті катіони барію (II) є відокремленими та містяться у розчині над $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Осад $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фільтрується на подвійному знезоленому фільтрі «синя стрічка» та промивається 3% розчином HNO_3 . Фільтри із осадом трохи підсушуються та спалюються і прожарюються при 1073 К для повного видалення фільтру. Гравіметрична форма WO_3 зважується та вміст W розраховуються із $\delta = 0,5 \%$ [43] за формулою (m_1 -наважка)

$$w(\text{WO}_3) = \frac{m(\text{WO}_3) \cdot 100\%}{m_1}$$

Розчин із Ba^{+2} після відокремлення WO_3 , нагрівається на водяній бані для випаровування залишку сильних кислот. Після чого визначається вміст BaO гравіметрично за описаною в [45] методикою (гравіметрична форма BaSO_4 , $\delta = 0,5 \%$), формула для розрахунку:

$$W(\text{BaO}) = (m(\text{BaSO}_4) \cdot M(\text{BaO}) \cdot 100\%) / (M(\text{BaSO}_4) \cdot m_1).$$

Крім того з окремої наважки має бути визначено вміст води із відносною похибкою $\delta = 0,5 \%$, яка міститься в значній кількості, оскільки солі є кристалогідратами. Для цього повітряно-сухі наважки порошку солі, гомогенізованого в агатовій ступці, відбираються у вигляді трьох паралельних проб та прожарювалися за 773 К на протязі двох годин. В результаті утворюється безводна соль, масу якої необхідно визначити для розрахунку кількості води $m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m(\text{безводна сіль})$:

$$W(\text{H}_2\text{O}) = (m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100\%) / m_1.$$

В отриманих солях із великою ймовірністю буде міститися Na із вихідного Na_2WO_4 , який обчислюється у вигляді Na_2O за різницею після визначення процентів для WO_3 , H_2O та BaO :

$$W(\text{Na}_2\text{O}) = 100 - W(\text{WO}_3) - W(\text{H}_2\text{O}) - W(\text{BaO}).$$

Загальна схема аналізу та формули для розрахунків наведені на рис. 2.1

Рисунок 2.1 – Схема хімічного елементного аналізу солей

2.5. Фізичні методи аналізу.

Ідентифікація аніонів, які входять до складу синтезованих солей, виконувалася шляхом ІЧ-спектроскопічного дослідження. Для цього готувалися «таблетки» солей, які представляли собою спресовану матрицю із суміші 0,600г кристалічного KBr із 0,003 г солі, яка попередньо перетиралася в агатовій ступці для пермішування та додаткового подріблення. В ході цього дослідження був використаний «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer) із Фур'є-перетворювачем. Отриманий спектр знімали в діапазоні хвильових чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Аналіз проводили відповідно до інтенсивностей та максимумів поглинання які відповідали конкретним значенням хвильових чисел, шляхом порівняння зі спектрами ізополівольфраматів із літературних джерел.

В магістерській роботі вимірювали значення рН (із похибкою 0,05 од. рН) за допомогою йономеру лабораторного “І-160” при $298,15 \pm 0,5 \text{ К}$. Для цього

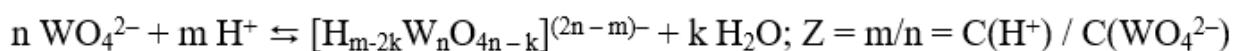
використовували індикаторний електрод порівняння - скляний електрод “ЕСЛ 63-07 Ср” (ізопотенціальна точка $\text{pH}_i = 7,0 \pm 0,3$ pH) та допоміжний - електрод хлоридсрібний Ag/AgCl, нас.р-н KCl марки “ЕВЛ-1М3” із потенціалом 202 ± 2 мВ відносно нормального водневого електроду. Відхилення температури компенсувалися за допомогою термокомпенсатору ТКА-7.1. Калібрування електродної системи проводили, використовуючи стандартнібуферні розчини $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (pH 4,01) та $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH 9,18).

РОЗДІЛ 3

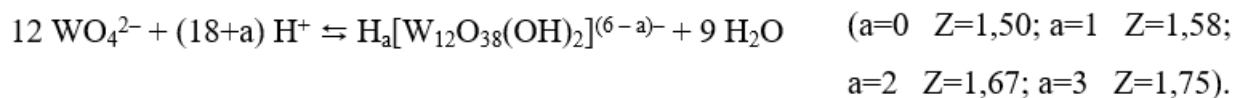
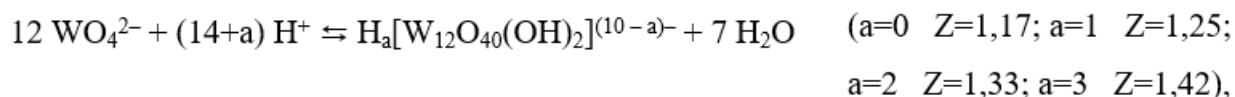
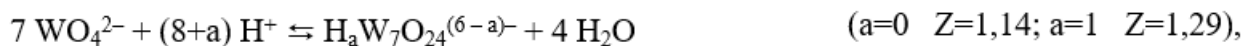
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Результати моделювання процесів у водних розчинах методом рН-потенціометричного титрування

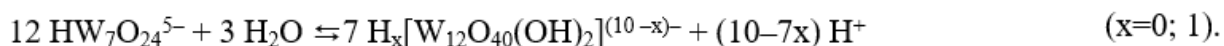
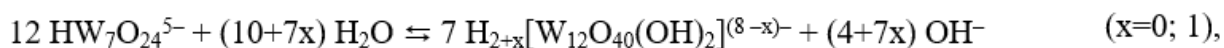
Підкислення водних розчинів із ортовольфрамат-аніонами WO_4^{2-} призводить до процесів поліконденсації, в ході яких утворюються ізополівольфрамат-аніони за загальною реакцією:



Вирішальну роль в таких реакціях відіграють протони H^+ , число яких суттєво впливає на ступінь поліконденсації мономерного аніона. Їх кількість достатньо зручно задавати величиною кислотності (Z), а теоретична величина останньої може дозволити зафіксувати зону домінування конкретного ізополівольфрамат-аніону в розчині. В діапазоні кислотності $Z = 0,0 \div 2,0$, яка містить слабколужну, нейтральну і слабкокислу зони рН, в розчині зберігається аніони вольфраму(VI), серед яких переважають гепта- і додекаполівольфрамат:

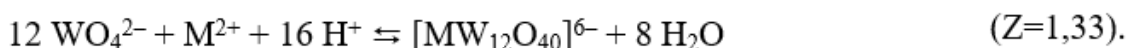
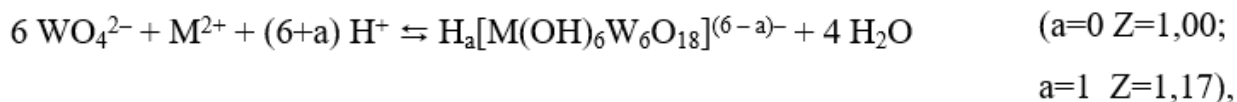


У щойно приготованих розчинах спочатку буде утворюватися гептавольфрамат-аніони, які можуть перейти в протоновані паравольфрамат Б – аніони в результаті гідролізу:



В процесі утворення індивідуальних аніонів вузькі зони Z існування ПІА і перекривання цих зон ускладнюють вибір зон домінування окремих

ізополівольфрамат-аніонів і розрахунок їх термодинамічних характеристик. Такі труднощі можуть бути особливо помітні як для ізополі, так і для гетерополіаніонів, які утворюються в низьких зонах кислотності в присутності d-металів M^{II} (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II}), а саме гетерополівольфрамат-аніони типу Андерсона та Кеггіна:



Як вже зазначалося, під час утворення усіх вищезазначених аніонів, важливу роль відіграють протони, тому має сенс вивчати процеси поліконденсації саме методом рН-потенціометрії з наступним комп'ютерним моделюванням рівноваг.

Результатом рН-потенціометричних досліджень розчину $Ba^{2+} - WO_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $H^+/OH^- - H_2O$, ($C_W = 0,01$ моль/л) із мольним співвідношенням $C(Ba^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1 : 12$ при $T=298K$ та $I(NaNO_3)=0,1$ моль/л є інтегральна крива залежності $pH = f(Z)$ на рис. 3.1, де можна побачити один, проте достатньо розтягнутий стрибок рН, який охоплює широку зону кислотності. залежність $\Delta pH / \Delta Z = f(Z)$ (рис. 3.1).

Рис. 3.1 – Інтегральна $pH = f(Z)$ (позначена точками) та диференціальна $\Delta pH / \Delta Z = f(Z)$ (позначена лінією) залежності для розчину розчинів $Ba^{2+} - WO_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $H^+/OH^- - H_2O$, ($C_W = 0,01$ моль/л) при $I(NaNO_3)=0,10$ моль/л

Потрібно зазначити, що цей стрибок не обов'язково вказує на утворення тільки однієї сполуки, а може свідчити про одночасне утворення низки частинок за паралельними реакціями. Таку можливість підтверджує

диференціальна залежність, на якій фіксується низка максимумів в інтервалах, які відповідають утворенню ізополівольфрамат-аніонів.

Беручи до уваги екстремуми на диференціальній кривій (рис. 3.1), початкова модель мусить містити раніше описаний в літературі набір ізополівольфрамат-аніонів [47]: гекса- $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; гепта - $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; пара - $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; мета - $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_7]^{6-}$; дека - $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ вольфрамат аніони або їх протоновані форми.

Тому **Модель 1** містила класичний набір аніонів W(VI): $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$; $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_7]^{6-}$; $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$. Для неї були отримані наступні значення статистичних параметрів: $\text{CF}=150,5$ та $\chi^2_{\text{exp.}} = 311,2 \gg \chi^2_{f, \alpha=0,05} = 59,3$. Графік інтегральної залежності $\text{pH} = f(\text{Z})$ для моделі 1, демонструє неспівпадіння розрахованих та експериментальних значень pH практично при всіх використаних кислотностях, що наглядно ілюструє наведений рис. 3.2., значення статистичних характеристик є незадовільними, а саме критеріальна функція CF та глобальний критерій адекватності χ^2 .

Рис. 3.2 – Інтегральна залежність $\text{pH} = f(\text{Z})$ (експериментальні значення pH позначені точками, розраховані – лінія) для моделі 1

Таким чином **модель 1** була відбракована (див. Додаток 1) незважаючи на те, що вона адекватно, згідно літературним даним, описує поведінку

ізополівольфрамат-аніонів у водному розчині. Скоріше за все її основним недоліком є те, що в моделі 1 не врахована присутність катіонів Ba^{2+} , що могло вплинути на процеси поліконденсації і на значення статистичних характеристик. Тому наступною була **модель 2**, яка побудована на основі частинок, запропонованих авторами в [48]: $[\text{BaWO}_4]$; $[\text{Ba}(\text{HWO}_4)]^+$; $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22})]^{4-}$; $[\text{Ba}(\text{H}_6\text{W}_6\text{O}_{22})]$; $[\text{Ba}(\text{HW}_7\text{O}_{24})]^{3-}$; $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{W}_7\text{O}_{24})]^-$. Виявилося, що і ця модель також не підійшла та адекватно не описала експеримент, на що вказують незадовільні значення $\text{CF}=135,1$ та $\chi^2_{\text{exp.}} = 287,4 \gg \chi^2_{f, \alpha=0,05} = 58,1$. Для моделі 2 також був побудований графік інтегральної залежності $\text{pH} = f(Z)$, наведений на рис. 3.3, який, як і в попередньому випадку, демонструє неспівпадіння розрахованих та експериментальних значень pH на всьому інтервалі використаних експериментальних значень кислотності.

Рис. 3.3 – Інтегральна залежність $\text{pH} = f(Z)$ (експериментальні значення pH позначені точками, розраховані – лінія) для моделі 2

На всякий випадок було перевірено велике число можливих співвідношень між аніонами моделей 1 і 2. Виявилося, що жодне з цих співвідношень не поліпшує результати моделювання і неадекватність між розрахованими і експериментальними значеннями pH фіксується у всіх вивчених зонах кислотності.

Стало очевидним, що слід кардинально змінити сам підхід до формування складу моделі. Безумовно, в черговій моделі слід було врахувати утворення базового ізополіаніону, який завдяки високому заряду може існувати разом із катіоном барію у складі іонного асоціату. Для наступної спроби описати стан йонів в ході математичного моделювання було випробувано ряд моделей, серед яких підходящою виявилася **модель 3**. Ця модель містила тільки паравольфрамат Б - аніони $[\text{H}_a\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$, ($k=0\div 3$) у вигляді контактних іонних пар із катіонами Ba^{2+} . Виявилося, що дана модель підійшла та призвела до отримання задовільних значень статистичних характеристик $\text{CF}=35,20$, $\chi^2_{\text{exp.}} = 12,80 < \chi^2_{f, \alpha=0,05} = 59,30$. Адекватність **моделі 3** експериментальним даним ілюструє графік інтегральної залежності $\text{pH} = f(Z)$ для моделі 3 (рис. 3.4).

Рис. 3.4 – Інтегральна залежність $\text{pH} = f(Z)$ (експериментальні значення pH позначені точками, розраховані – лінія) для моделі 3

На графіку на всьому протязі вибраних для експерименту кислотностей мається дуже добра відповідність між теоретично визначеними при моделюванні значеннями pH і значеннями отриманими під час виконання експериментальної частини роботи ($\text{CF}=35,20$). Таким чином модель 3 далі було використано для розрахунку термодинамічних характеристик утворення іонних пар складу Ba^{2+} , $\text{H}_a[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$.

В табл 3.1 представлені значення логарифмів концентраційних констант ($\log K_c^\circ$) утворення йонних пар з мономерних іонів. Також використовуючи розраховані значення концентраційних констант для моделі 3 при значення $I = 0,10$ моль/л була побудована діаграма розподілу йонних пар в залежності від кислотності (рис. 3.5).

Таблиця 3.1 – Реакції і логарифми концентраційних констант рівноваги йонних пар в моделі 3

Рисунок 3.5 – Діаграма розподілу йонних пар при $I = 0,10$ (моль/л),
 1 – WO_4^{2-} , 2 – Ba^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ 3 – Ba^{2+} , $[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$,
 4 – Ba^{2+} , $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, 5 – Ba^{2+} , $[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$

3.2 Результати синтезу сполук із розчину

$\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,10$ моль/л)

Згідно з результатами моделювання можна зробити висновок, що у підкисленому розчині ортовольфрамату натрію в присутності катіонів барію(II) будуть утворюватися виключно сполуки із паравольфрамат-аніонами. Цілком слушно вважати, що існуюча взаємодія між катіонами

барію(II) та цими аніонами призводить до утворення йонних пар, які можуть зберігатися у розчині під час синтезу солі і переходити в тверду фазу під час кристалізації. Тому дуже цікаво було перевірити які ж саме солі будуть утворюватися в таких розчинах при кислотності $Z = 1,17, 1,25$ та $1,33$.

З метою добування паравольфраматів Б з катіонами барію(II) був приготований розчин при $Z = 1,17$: WO_4^{2-} (0,1000 моль/л) – H^+ (0,1170 моль/л) – Ba^{2+} (0,0083 моль/л) – H_2O , який витримувалися при кімнатній $T = 20\text{-}25^\circ\text{C}$ протягом тижня до утворення білого достатньо дрібного осаду. Далі стакан із маточним розчином та осадом помістили до холодильника і ще тиждень витримували для укрупнення кристалів осаду. Після чого можна було відфільтрувати осад на фільтрі «синя стрічка» та промити його холодною водою. Перед проведенням встановлення складу отриманої сполуки осад було висушено до стану, коли маса його вже не змінювалася з часом. Далі отриманий білий порошок для гомогенізації перетирався у ступці із товкачиком протягом 20 хвилин та підлягав виконанню елементного аналізу.

Результати цього аналізу дозволили встановити мольне співвідношення між оксидами елементів в синтезованій сполуці і запропонувати для неї брутто формулу: $\text{BaO} \cdot 2,40 \text{ WO}_3 \cdot 6,20 \text{ H}_2\text{O}$. Для цієї сполуки був проведений ІЧ-спектроскопічний аналіз та в ІЧ-спектрі (рис. 3.6), зафіксовані максимуми поглинання (cm^{-1}): 425 cm^{-1} ($\delta(\text{W-O-W})$), 532 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 696 cm^{-1} , 747 cm^{-1} , 789 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 876 cm^{-1} ($\nu(\text{W-O-W})$), 944 cm^{-1} ($\nu(\text{W=O})$), 1632 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 3435 cm^{-1} , 3528 cm^{-1} ($\nu(\text{H}_2\text{O})$). ІЧ спектр солі порівняли з літературними даними [49, 50] і встановили, що отримані інтенсивності та положення максимумів смуг поглинання свідчить про те що в солі можна ідентифікувати аніон паравольфрамат Б (рис. 3.6). Отже маємо можливість запропонувати для синтезованої за $Z = 1,17$ солі молекулярну формулу $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Рисунок 3.6 – ІЧ-спектр $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Наступним кроком мало сенс перевірити, як вплине підвищення кислотності до значення $Z = 1,25$ на склад продукту синтезу. Чи залишеться в його складі паравольфрамат Б-аніон, чи буде він протонованим? Тому був створений розчин із вихідними даними: WO_4^{2-} (0,1000 моль/л) – H^+ (0,1250 моль/л) – Ba^{2+} (0,0083 моль/л) – H_2O , який також, як і в попередньому випадку після змішування вихідних компонентів витримувався за кімнатної температури. Через 13 днів були помічені перші безбарвні зародки кристалів, які вилучили з розчину тільки через 20 днів, коли було досягнуто їх збільшення. Хімічний аналіз дозволив встановити мольне співвідношення оксидів основних компонентів і запропонувати для солі брутто формулу: $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 6,0 \text{WO}_3 \cdot 14, \text{H}_2\text{O}$. ІЧ спектроскопічний аналіз (рис. 3.7) підтвердив присутність паравольфрамат Б – аніону в її складі [49, 50].

Рисунок 3.7 – ІЧ-спектр $\text{Na}_6\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

На снові елементного аналізу та характеристичних смуг поглинання вольфрам-оксигенового каркасу для цієї сполуки, можна запропонувати молекулярну формулу: $\text{Na}_6\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

Наступною кислотністю, при якій утворюється йонна пара і яка потребує дослідження є $Z = 1,33$. З метою перевірки утворення паравольфраматів барію(II) за цієї кислотності був поставлений синтез з використанням наступних умов для молярних концентрацій вихідних розчинів: WO_4^{2-} (0,1000 моль/л) – H^+ (0,1330 моль/л)– Ba^{2+} (0,0083 моль/л)– H_2O . В результаті витримування на протязі більше місяця з розчину за $Z = 1,33$ було виділено сполуку із валовим складом $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{BaO} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$.

За даними ІЧ-спектроскопічного аналізу і цю сіль можна також однозначно віднести до барію(II) паравольфраматів Б із формулою $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. Про це свідчить характеристичний як за хвильовим числом, так і за інтенсивністю ІЧ- спектр даної сполуки (cm^{-1}): [49, 50].

Рисунок 3.8 – ІЧ-спектр $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Таким чином проведений синтез кристалічних сполук із водних розчинів в умовах утворення йонних пар опорядковано підтвердив їх можливе існування за вказаних значень кислотності. Виявилося, що катіони барію стабілізують у водному розчині тільки високозарядні паравольфрамат Б-аніони $\text{H}_a[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$, незалежно від ступеню їх протонування. В той же час низкозарядні ізополіаніони: гекса- $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; гепта - $\text{H}_a[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{(6-a)-}$; мета - $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_7]^{6-}$; дека - $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ не утворюють йонних пар і в розчині відсутні. Саме тому незалежно від значення кислотності розчину під час синтезу ізополівольфраматів барію(ІІ) утворюються виключно солі із паравольфрамат Б – аніоном.. Потрібно зазначити, що солі $\text{Na}_6\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, отримані при значеннях $Z = 1,25$ та $1,33$ відповідно, є кристалічними зразками, їх структура до сьогодні ще не розшифрована, що дає перспективи для подальшого дослідження методом рентгеноструктурного аналізу.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в ході виконання магістерської роботи

1. Знайдено нову модель, яка описує стан йонів в розчині $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ за $C_W = 0,01$ моль/л і складалася із йонних пар між катіонами барію(II) та різнопротонованими паравольфрамат Б - аніонами (Ba^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; Ba^{2+} , $[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$; Ba^{2+} , $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$; Ba^{2+} , $[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$).

2. Розраховано логарифми концентраційних констант утворення йонних пар із мономерних йонів.

3. Побудовано діаграму розподілу йонних пар в діапазоні кислотності $Z = 0,70 - 1,70$ та показано їх взаємопереходи.

4 Синтезовано із розчинів $\text{Ba}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_W = 0,01$ моль/л) при $Z = 1,17$ $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,17$) та нові паравольфрамати барію(II):, $\text{Na}_6\text{Ba}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,25$), $\text{Na}_2\text{Ba}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,33$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates / Michael Thor Pope. – *Berlin: Springer-Verlag*, 1983. –285 p.
2. Redkin A.F. Raman Spectra of Tungsten-Bearing Solutions / A.F. Redkin, G.V. Bondarenko // *J. Solution Chem.* –2010. –Vol. 39. –P. 1549-1561.
3. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny / A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos [et al.] // *J. Hazard. Mater.* –2006. –Vol. 136, № 1. –P. 1-19.
4. Dewan J.C. Rapid acidification of solutions containing tungstate anions / J.C. Dewan, D.L. Kepert // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* –1973. –№ 2. –P. 224-225.
5. Glemser O. Untersuchungen über parawolframate / O. Glemser, W. Höltje // *Z. Naturforsch.* –1965. –V. 20b, № 3. –P. 398-406.
6. Glemser O. Nachweis eines tetrawolframatprimäres aggregations product bei der isopolywolframatebildung / O. Glemser, K.H. Tytko // *Z. Naturforsch.* – 1969. –V. 24b. –№ 7. –P. 648.
7. Corsini A. Studies of tungstate solutions in acid medium / A. Corsini, K.S. Subramanian // *J. Inorg. Nucl. Chem.* –1978. –Vol. 40. –P. 1777-1779.
8. Freedman M.L. Polymerization of anion: The hydrolysis of sodium tungstate and of sodium chromate / M.L. Freedman // *J. Amer. Chem. Soc.* –1958. –Vol. 80, № 9. –P. 2072-2076.
9. Le Meur B. Recherches sur les conditions de reversibilite des equilibres dans les solutions d'isopolytingstates / B. Le Meur // *C. r. Acad. Sci.* –1972. –Vol. C274, № 23. –P. 1929-1932.
10. Chojnacka J., Czpeirski L., Szymeczko B. Slow reactions of formation of polytungstates / J. Chojnacka, L. Czpeirski, B. Szymeczko // *Rocz. Chem.* –1973. – Vol. 47, № 10. –P. 1831-1839.
11. Tytko K.H. Nachweis von primärer aggregation-producten bei der isopolywolframatebildung/ K.H. Tytko, O. Glemser // *Z. Naturforsch.* –1970. – Vol. B256. –P. 429-430.

12. Кабанов В.Я. Исследование механизма образования водных высокомолекулярных вольфраматов методом инфракрасной спектроскопии / В.Я. Кабанов, В.И. Спицын // Докл. АН СССР. –1963. –Т. 148, № 1. –С. 109-112.
13. George B.L. Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate, $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ / B.L. George, G. Aruldas, I.L. Botto // *J. Mater. Sci. Lett.* –1992. –Vol. 11, № 21. –P. 1421-1423.
14. Cruywagen J.J. Tungsten (VI) equilibria: A potentiometric and calorimetric investigation / J.J. Cruywagen, I.F.J. van der Merve // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* –1987. –№ 7. –P. 1701-1705.
15. Сазонова О.И. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе / О.И. Сазонова, Г.М. Розанцев, Ю.В. Холин // Журн. неорган. химии. –1998. –Т. 43, № 11. –С. 1894-1899.
16. Розанцев Г.М. Термодинамические характеристики взаимных переходов изополианионов в растворах вольфрама (VI) / Г.М. Розанцев, О.И. Сазонова // Коорд. химия. –2005. –Т. 31, № 8. –С. 583-589.
17. Розанцев Г.М. Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде / Г.М. Розанцев, О.Н. Лысенко, Е.Е. Белоусова // Журн. неорган. химии. –2000. –Т. 45, № 10. –С. 1761-1767.
18. Smith B.J. Quantitative Determination of Sodium Metatungstate Speciation by ^{183}W N.M.R. Spectroscopy / B.J. Smith, V.A. Patrick // *Aust. J. Chem.* –2000. –Vol. 53, № 11-12. –P. 965-970.
19. Иванов И.М. Химия и термохимия анионообменной экстракции полиядерных вольфраматов / И.М. Иванов // Журн. неорган. химии. –2002. –Т. 47, № 10. –С. 1732-1739.
20. Иванов И.М. Механизм ионообменной экстракции полиядерных молибдатов / И.М. Иванов // Журн. неорган. химии. –2000. –Т. 45, № 2. –С. 363-368.

21. Ko H.C. Enthalpy of formation of aqueous tungstate ion and of crystalline tungstic acid (H_2WO_4) / H.C. Ko, T. Matsui, L.G. Hepler // *Therm. Acta.* –1974. – Vol. 10, № 2. –P. 211-214.
22. Dellien I. The Gibbs energy of formation and the entropy of aqueous tungstate ion from the activity coefficients of sodium tungstate in aqueous solution / I. Dellien // *J. Chem. Therm.* –1977. –Vol. 9. –P. 897-900.
23. Chen Q. Standard enthalpy of formation of sodium paratungstate $\text{Na}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 27\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ / Q. Chen, S. Liu, P. Zhang // *Therm. Acta.* –2000. – Vol. 352-353. –P. 99-102.
24. Liu S. Standard enthalpy of formation of paratungstate B ion $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})^{10-}(\text{aq})$ / S. Liu, Q. Chen, P. Zhang // *Therm. Acta.* –2000. –Vol. 352-353. –P. 103-105.
25. Liu S. Determination of the standard enthalpy of formation of paratungstate A ion / S. Liu, Q. Chen, P. Zhang // *J. Chem. Therm.* –2001. –Vol. 33, № 1. –P. 71-76.
26. Hydrolysis equilibria of tungsten (VI) in aqueous sodium chloride solutions to 300°C / D. Wesolowski, S.E. Drummond, R.E. Mesmer [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1984. –Vol. 23. –№ 8. –P. 1120-1132.
27. Назаренко В.А. Спектрофотометрическое определение констант образования мономерных гидроксокомплексов вольфрама (VI) / В.А.Назаренко, Е.Н.Полуэктова, Г.Г. Шитарева // *Журн. неорган. химии.* – 1977. –Т. 22, № 4. –С. 998-1001.
28. Ella Duvanova, Serhii Radio, Georgiy Rozantsev, Natalia Didenko. Synthesis and Surface Micromorphology of Double Potassium-Cadmium Paratungstate $\text{KCd}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020, 166392.
29. Duvanova E.S., Popova A.V., Rysich A.V., Radio S.V., Rozantsev G.M., Rozantsev G.M. Synthesis of Mn(II)-containing paratungstate B from aqueous solutions acidified by acetic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021, Vol. 20, No 2. P. 39-48.

30. Басиев Т.Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии / Т.Т. Басиев // *Физика твердого тела*. –2005. – Т. 47, № 8. –С.1354-1358.
31. Y. F. Chen, K. W. Su, H. J. Zhang, J. Y. Wang, and M. H. Jiang. Efficient diode-pumped actively Q-switched Nd:YAG/BaWO₄ intracavity Raman laser. *Optics Letters* Vol. 30, Issue 24, pp. 3335-3337 (2005)
32. Токунов О.И. Реакции образования вольфраматов кальция в твердых фазах / О.И. Токунов, И.П. Кисляков // *Изв. вузов. Химия и хим. техн.* –1968.–Т. 11, № 11. –С.1203-1207.
33. Получение основных вольфраматов бария / Р.И. Ангапова, Т.Т. Готьманова, В.И. Кривобок [и др.] // *Химия и технология молибдена и вольфрама*. –1974. –№ 2. –С. 101-107.
34. Об акваполивольфраматах щелочноземельных металлов / О.И. Токунов, Л.П. Кравец, И.П. Кисляков [и др.] // *Изв. вузов. Химия и хим. техн.* –1968. – Т. 11, № 12. –С.1311-1318.
35. Мохосоев М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М.В. Мохосоев, Н.А. Шевцова. –Улан-Удэ: БФ СО АН СССР, 1977. –168 с.
36. Мохосоев М.В. Химия редких элементов. Ч. 1. Молибдаты и вольфраматы / М.В. Мохосоев. –Донецк: ДонГУ, 1971. –82 с.
37. Шивахаре Г.С. Электрометрическое изучение вольфраматов бария / Г.С. Шивахаре // *Журн. неорганической химии*. –1966. –Т. 11, № 6. –С. 1478-1480.
38. О молибдатах и вольфраматах элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева / В.И. Кривобок, Г.М. Розанцев, Г.Я. Самсонова, М.В. Мохосоев // *Химия соединений Мо(VI) и W(VI)*. –Новосибирск: Наука, 1979. –С. 119-158.
39. Некоторые методы получения гептавольфраматов и идентификация их аниона / К.Г. Бурцева, Л.А. Кочубей, Л.А. Воропанова [и др.] // *Журн. неорганической химии*. –1981. –Т. 26, № 8. –С. 2121-2123.

40. Розанцев Г.М. Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде / Г.М. Розанцев, О.Н. Лысенко, Е.Е. Белоусова // *Журн. неорган. химии.* –2000. –Т. 45, № 10. –С. 1761-1767.
41. Jingping Wang, Xianying Duan, Jingyang Niu*Synthesis and crystal structure of a 2D network polyoxometalate-based complex $\{[\text{Ba}_2(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Journal of Molecular Structure* 693 (2004) 187–191
42. К вопросу о взаимодействии компонентов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Me – Ca, Sr, Ba) / Г.Я. Самсонова, В.И. Кривобок, М.В. Мохосоев, Р.М. Седнева // *Химия и технология молибдена и вольфрама.* –Нальчик. –1971. –Т. 1. –С. 197-203.
43. Sharlo G. Metodi analiticheskoy himii. Kolichestenyi analiz neorganicheskikh soedineniy (Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds). – L.: Himia, 1965. – 975 p.
44. Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlia himicheskoy-analiticheskoy raboti (Preparation of solutions for chemical-analytical work). – M.: Nauka, 1964. – 400 p.
45. Frumina N.C., Gorunova N.N., Eremenko S.N. Analiticheskaya himia baria. – M.: Nauka, 1977. – 199 p.
46. 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.
47. Сазонова О.И. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе / О.И. Сазонова, Г.М. Розанцев, Ю.В. Холин // *Журн. неорган. химии.* –1998. –Т. 43, № 11. –С. 1894-1899.
48. S. Prasad; A. L. F. de Brito; A. C. S. Muniz; V. D. Leite. Electrometric investigations on the formation of Ce(III) tungstates as a function of pH. *Eclet. Quím.* 2000, 25, pp. 77–87.

49. George B.L. Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate, $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ / B.L. George, G. Aruldas, I.L. Botto // *J. Mater. Sci. Lett.* –1992. –Vol. 11, № 21. –P. 1421-1423.
50. Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers / C.Y. Sun, S.X. Liu, L.H. Xie [et al.] // *J. Solid State Chem.* –2006. –V. 179, № 7. –P. 2093-2100.