

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДОНЕЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ДЮБАНОВ ВЛАДИСЛАВ В'ЯЧЕСЛАВОВИЧ

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
Г.М. Розанцев « ____ »
_____ 2020 р.

ВЗАЄМОДІЯ КАТІОНІВ КОБАЛЬТУ З ОРТОВОЛЬФРАМАТ-АНІОНАМИ
ПРИ $Z=1,00$

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 ЄКТС/за
національною шкалою)

Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2020

АНОТАЦІЯ

Дюбанов В.В. Взаємодія катіонів кобальту з ортовольфрамат-аніонами при $Z=1,00$. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020. – 56с.

У магістерській роботі вивчені взаємодії у водному розчині системи $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+(Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ методом рН-потенціометричного титрування, проведено математичне моделювання у програмі CLINP 2.1. У якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої входили йонні пари $[\text{Co}^{2+}, \text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$. Отримані під час моделювання значення логарифмів концентраційних констант утворення аніонів далі були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант методом Пітцера. За кислотності $Z = 1,00$ був отриманий подвійний паравольфрамат Б натрію-кобальту $\text{Na}_4\text{Co}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$, однофазність і склад якого встановлені методами хімічного аналізу та скануючою електронною мікроскопією. Наявність паравольфрамат Б-аніону в складі солі показано методом ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова: рН-потенціометричного титрування, математичне моделювання, метод Пітцера, аніон паравольфрамату Б, Кобальт (II), ізополівольфрамат.

Табл. 8. Рис. 16. Бібліограф.: 60 найм.

ANNOTATION

Diubanov Vladyslav. The interaction of cobalt cations with orthotungstate anions at $Z=1,00$. Specialty 102 Chemistry. Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2020. – 56p.

In the master`s work the interactions in aqueous solution of the system $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+(Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ are studied by pH-potentiometric titration method, the mathematical modeling is done in the program CLINP 2.1. The model, which consist ion pairs $[\text{Co}^{2+}, \text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$, is selected as an experiment adequate one. The concentration constants logarithms of the anions formation, which are obtained by the modeling, are used to calculate the thermodynamic constants logarithms by the Pitzer method. The sodium-cobalt double paratungstate B $\text{Na}_4\text{Co}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ is obtained by the acidity $Z = 1,00$. The single phase and the composition of the salt are studied by methods of chemical analysis and scanning electron microscopy. The presence of paratungstate B-anion in the salt composition is shown by IR spectroscopy method.

Keywords: pH-potentiometric titration, mathematical modeling, Pitzer method, paratungstate B - anion, Cobalt (II), isopolytungstate.

Tabl. 8 . Fig. 16. Bibliography: 60 items.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП..... | 5 |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ..... | 7 |
| 1.1 Загальна характеристика Ізополівольфраматів | 7 |
| 1.2 Розрахунок термодинамічних констант реакції утворення паравольфрамат Б – аніону $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ | 9 |
| 1.3 Моделювання рівноваг у водних розчинах підкисленого вольфрамату натрію із різним часом витримування | 10 |
| 1.4 Паравольфрамат з катіонами Кобальту | 20 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 23 |
| 2.1 Розчини вихідних речовин..... | 23 |
| 2.2 Математичне моделювання | 24 |
| 2.3 Методика обчислення $lgK_{m n}$ та lgK^0 | 25 |
| 2.4 Методика синтезу..... | 30 |
| 2.5 Хімічний аналіз солей..... | 31 |
| 2.6 Інструментальні методи дослідження | 31 |
| РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ..... | 33 |
| 3.1 Моделювання процесів у водному розчині $Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) -$ H_2O ($C_w = 0,01$ моль/л) за $T = 298K$ | 33 |
| 3.1.1 Дослідження системи методом кондуктометричного титрування ... | 33 |
| 3.1.2 Моделювання процесів у водному розчині $Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00)$ $- H_2O$ ($C_w = 0,01$ моль/л) методом рН-потенціометричного титрування ... | 34 |
| 3.1.3 Розрахунок термодинамічних констант методом Пітцера | 42 |
| 3.2 Взаємодія кобальту (II) нітрату з підкисленим водним розчином натрію вольфрамату ($Z = 1,00$)..... | 45 |
| ВИСНОВКИ | 49 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ | 50 |

ВСТУП

Ізополісполуки мають низку цікавих властивостей, які і визначають основні сфери їх використання: в якості каталізаторів органічного синтезу, матеріалів для утилізації радіоактивних відходів, антикорозійних покриттів, антивірусних і протипухлинних препаратів, тощо. З огляду на це, пошук нових методик синтезу, характеристика будови і властивостей таких сполук є актуальним з практичної точки зору завданням для досліджень.

Ізополівольфрамат утворюється у підкислених до потрібної величини кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})$ водних розчинах, що містять ортовольфрамат-аніони (WO_4^{2-}). У той час, перед тим, як розробити методику синтезу, бажано з'ясувати інтервали рН існування ізополіаніонів, які задаються різною величиною Z та бувають в таких розчинах достатньо протяжні. Крім того, не досліджено, як змінюються ці інтервали в присутності в розчині катіонів d-металів, що обумовлює теоретичну актуальність роботи.

Результатами даної роботи є дослідження розподілення іонів в системі $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,01$ моль/л); розрахунок логарифмів концентраційних і термодинамічних констант утворення та стандартних енергій Гіббса утворення ΔG_f° частинок; розробка нової методики синтезу раніше неопisanого подвійного паравольфрамату Б натрію-кобальту $\text{Na}_4\text{Co}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$.

Мета роботи полягає у дослідженні взаємодій в системі $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,01$ моль/л) та встановленні умов синтезу сполук Вольфраму (VI) з катіонами Кобальту (II) у підкисленому водному розчині натрію ортовольфрамату.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- пошук моделі, що описує стан іонів в розчині $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,01$ моль/л) та побудова діаграми розподілення іонів в діапазоні кислотності $Z = 0,74-1,68$, що дозволить встановити оптимальні області Z для синтезу солей с необхідним аніоном;

- розрахунок логарифмів концентраційних і термодинамічних констант утворення та стандартних енергій Гіббса утворення ΔG_f° частинок;

- дослідження зміни електропровідності розчину Na_2WO_4 , підкисленого HNO_3 до $Z=1,00$, при додаванні розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$;

- розробка нової методики синтезу ізополівольфрамату у підкисленому до $Z=1,00$ водному розчині $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ (моль/л) при додаванні розчину кобальту нітрату $C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2}$ (моль/л).

- дослідження виділених із розчину сполук методами скануючої електронної мікроскопії, хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізів.

Об'єктом дослідження є рівноваги в системі $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,01$ моль/л); подвійний паравольфрамат Б натрію-кобальту $\text{Na}_4\text{Co}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$.

Предмет дослідження – стан іонів, константи рівноваги, умови синтезу $\text{Co}(\text{II})$ - вмісних поліоксовольфраматів.

Методи дослідження. В магістерській роботі були використані методи рН-потенціометричного титрування, математичного моделювання в програмі CLINP 2.1, Пітцера, кондуктометричного титрування, скануючої електронної мікроскопії, хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізів.

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

Поліоксовольфрамати кобальту в підкислених розчинах і твердій фазі / Дюбанов В.В., Дуванова Е.С., Поліщук О.Р., Попова А.В., Радіо С.В., Розанцев Г.М. // Current chemical problems (CCP-2020): book of abstracts of the III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 25–27, 2020, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University; editorial board: O. M. Shendrik (editor-in-chief) [et al.]. – Vinnytsia, 2020. – P. 49.

Об'єм і структура роботи. Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку посилань (60 літературних джерел). Роботу викладено на 56 сторінках, вона містить 16 рисунків і 8 таблиць

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика Ізополівольфраматів

Ізополісполуки використовуються в багатьох галузях науки і техніки, наприклад, в органічному синтезі, у для утилізації радіоактивних відходів, як матеріали для створення антикорозійних покриттів, в медицині, тощо. З огляду на це, пошук нових методик синтезу, характеристика будови і властивостей таких сполук є актуальним завданням досліджень [1].

Початок досліджень ГПС було покладено в 1826 г. Берцеліусом [2] він описав жовтий осад, який виходить при додаванні молібдату амонію до фосфорної кислоти, відомий тепер як 12 - молібдофосфат амонію $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ця сполука була введена в аналітичну хімію Сванбергом і Струве [3] в 1848 р. Однак тільки після відкриття Мариньяком в 1862 р. Вольфрамо- кремнієвих кислот і їх солей склад таких гетерополікислот був точно встановлений. Потім розвиток цієї галузі пішов настільки швидко, що до першої декади нашого століття було описано близько 60 різних типів гетерополікислот (які утворюють кілька сотень солей). Огляд цих ранніх робіт був наданий Розенгеймом і Йенике [4]. Перші спроби представити склад гетерополіаніонів були засновані на координаційній теорії Вернера. Гіпотеза, висунута Міюлаті і Піццігеллі [5] в 1908 р , була прийнята і розвинена Розенгеймом. В 1925-30-е рр. Розенгейм був, мабуть, найбільш продуктивним і авторитетним фахівцем у галузі хімії поліаніонів. За так званої теорії Міюлаті - Розенгейма (MP) представлені гетерополікислоти містять октаедрично координований гетероатомом, зв'язаний з - аніонами як з лігандами або мостіковими групами, наприклад: MO_4^{2-} або $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$.

Вперше теорію MP підтвердило отримання солей, таких як $\text{Cs}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ та $(\text{CN}_3\text{H}_6)_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$. Однак ці сполуки були, ймовірно, солями лакунарних аніонів $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ і $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Перший серйозний критичний розбір цієї теорії зробив Полінг в 1929 р. [6]. Приймаючи структури

Розенгейма для комплексів 6:1. Полінг помітив, що катіони Mo^{6+} і W^{6+} мають кристалічні радіуси, здатні до октаедричної координації через кисень, і запропонував структуру для комплексів 12:1, засновану на розташуванні дванадцяти MoO_6 або WO_6 октаедрів навколо центрального XO_4 тетраедра. Отримані в результаті формули записувалися, наприклад, так: $\text{H}_4[\text{SiO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$. Вони в цьому випадку правильно передбачили спостережувальну основність. Приблизно через чотири роки після публікації Полінга, Кеггін [7] запропонував структуру $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на основі даних рентгенівської дифракції та показав, що аніон, як і передбачалося, дійсно містить WO_6 октаедричні структурні одиниці, але ці октаедри зв'язані як ребрами, так і вершинами. Структура аніона незабаром була підтверджена Бредлі і Іллінгуортом, що досліджували $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ [8]. Після статті про $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ було кілька повідомлень про ізоморфні комплекси, але структура поліаніону нового типу була встановлена тільки в 1948 р, коли Еванс [9] повідомив про структуру $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$. Фактично вона була передбачена Андерсоном [10] на 12 років раніше як можлива для гетерополі аніонів 6:1. Структура останнього (що відрізняється від передбаченої Андерсоном) була описана Ліндквістом [11] в 1950 р. З початку 50-х років все більше і більше інструментальних методів дослідження застосовувалося для вивчення поліоксометаллатів. Основними центрами в цей період були Франція (Суше), Німеччина (Яр), Румунія (Ріпан), Швеція (Стронг), США (Бейкер) і СРСР (Спіцин). У період з 1965 по 1980 р. число таких груп потроїлося. Більш сучасні огляди наведені у [12]. До таких систематичних досліджень слід у першу чергу можна віднести питання про склад частинок та іонні рівноваги в розчинах $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, проте ці аспекти хімії ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА), враховуючи складність розшифровки експериментальних даних, не було достатньо розглянуто в науковій літературі, хоча М.Т. Поуп (М.Т. Pope) ще в 1983 році звертав увагу на необхідність переоцінки або уточнення наявних до того часу експериментальних даних. Саме такі сучасні та систематичні дослідження ми і будемо розглядати.

1.2 Розрахунок термодинамічних констант реакції утворення паравольфрамат Б – аніону $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$

Реакції утворення переважної більшості згадуваних у літературі аніонів [1, 13-17], можуть бути описані за допомогою наступних рівнянь, розташованих у порядку зростання Z розчину:

Таблиця 1.1 – Значення логарифмів концентраційних констант за різних T та відповідних значеннях іонної сили μ , моль/кг

| | Z_T | $\nu(WO_4^{2-})$ | $\nu(H^+)$ | |
|---|-------|------------------|------------|-------------|
| $6WO_4^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2H_2O$ | 1,00 | 6 | 6 | $K_{6 6}$ |
| $7WO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons W_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$ | 1,14 | 7 | 8 | $K_{8 7}$ |
| $6WO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + 3H_2O$ | 1,167 | 6 | 7 | $K_{7 6}$ |
| $12WO_4^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6H_2O$ | 1,17 | 12 | 14 | $K_{14 12}$ |
| $12WO_4^{2-} + 15H^+ \rightleftharpoons HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-} + 6H_2O$ | 1,25 | 12 | 15 | $K_{15 12}$ |
| $7WO_4^{2-} + 9H^+ \rightleftharpoons HW_7O_{24}^{5-} + 4H_2O$ | 1,29 | 7 | 9 | $K_{9 7}$ |
| $12WO_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6H_2O$ | 1,33 | 12 | 16 | $K_{16 12}$ |
| $12WO_4^{2-} + 17H^+ \rightleftharpoons H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} + 6H_2O$ | 1,42 | 12 | 17 | $K_{17 12}$ |
| $12WO_4^{2-} + 18H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8H_2O$ | 1,50 | 12 | 18 | $K_{18 12}$ |
| $10WO_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons W_{10}O_{32}^{4-} + 8H_2O$ | 1,60 | 10 | 16 | $K_{16 10}$ |
| $10WO_4^{2-} + 17H^+ \rightleftharpoons HW_{10}O_{32}^{3-} + 8H_2O$ | 1,70 | 10 | 17 | $K_{17 10}$ |

Значення логарифмів концентраційних констант за різних T та відповідних значеннях іонної сили μ , моль/кг (табл. 1.1) було використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$ утворення ПВА. Значення $\lg K^0$ розраховували методом Пітцера [18-21] шляхом екстраполяції залежності $\lg K_{m|n} = f(\mu)$ на значення $\mu = 0$ моль/кг. Аналогічні розрахунки було проведено й для трьох інших реакцій утворення ПВА (рис.1.1): $12 WO_4^{2-} + 14 H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6 H_2O$,

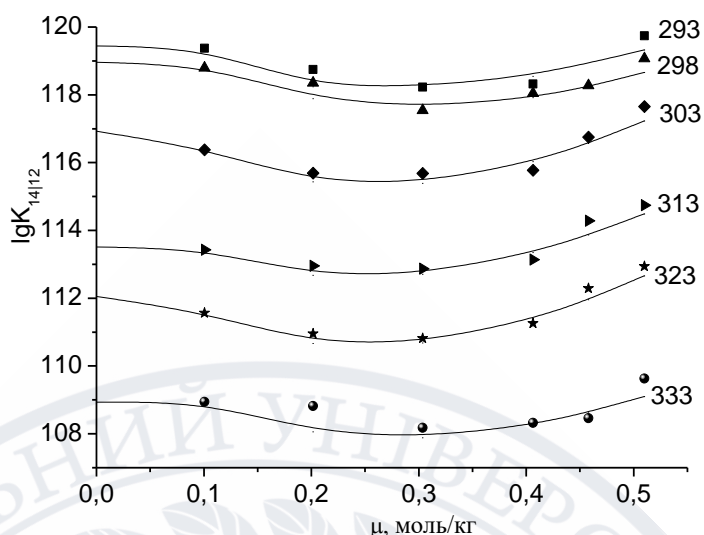


Рис. 1.1 – Розрахунок термодинамічних констант реакції утворення

$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ для різних температур.

Результати розрахунку lgK^0 реакцій утворення ПВА за різних температур зведено до табл. 1.2

Таблиця 1.2 – Термодинамічні константи lgK^0 (S_0^2) реакцій за різних температур T , К [19]

| Температура | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| 293.15 | 298.15 | 303.15 | 313.15 | 323.15 | 333.15 |
| $12 WO_4^{2-} + 14 H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6 H_2O$ | | | | | |
| 119.94 | 118.66 | 116.93 | 113.91 | 111.55 | 108.93 |
| (0.1655) | (0.0896) | (0.0956) | (0.0784) | (0.0519) | (0.0939) |
| $S_0^2 = \frac{1}{p-3} \cdot \left(\sum_{p=1}^p \left[(lgK_{m n,p})^{експ} - (lgK_{m n,p})^{розра} \right]^2 \right) - \text{залишкова дисперсія}$ | | | | | |

1.3 Моделювання рівноваг у водних розчинах підкисленого вольфрамату натрію із різним часом витримування

Для одержання інформації про частинки, які присутні у водному розчині натрій вольфрамату за різної Z та про зміну їх кількості з часом, за допомогою точкового рН-потенціометричного титрування було одержано залежності

$\text{pH} = f(Z)$ для різних проміжків часу від початку взаємодії (0-28800 хв.) [19]. Для цього в розчинах Na_2WO_4 із $C_w = 0,001-0,010$ моль/л та іонними силами $I = 0,20-0,50$ моль/л було створено необхідну Z . Усі розчини мали загальний об'єм 50,0 мл, у них вимірювали pH через 10, 20, 30, 40, 50 та 60 хв. від моменту приготування після чого їх щільно закривали та поміщали в темне місце, а через контрольовані проміжки часу знову проводили вимірювання pH за $T = 298,15$ К. Максимальний час витримування розчинів – 28800 хв. – було обрано на основі наступної інформації. Свого часу в роботах, виконаних в МДУ під керівництвом академіка В.І. Спіцина [22] методом ІЧ-спектроскопії було постульовано, що рівновага утворення іонів паравольфрамату Б, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, під час підкислення ортовольфрамату в концентрованому розчині ($C_w = 1,75$ моль/л) досягається через 120-180 хв. від початку взаємодії. Але змістовне дослідження цього процесу методом ІЧ-спектроскопії виявилось неможливим у зв'язку з поганою відтворюваністю результатів дослідів. Це пояснювалось поступовим випадінням в кюветі кристалів натрій паравольфрамату, що впливало на проходження ІЧ променів. Щоб запобігти цьому було взято більш розведені розчини ($C_w = 0,001-0,010$ моль/л), у яких випадіння паравольфрамату за $Z = 0,80-1,35$ спостерігалось за $C_w = 0,010$ моль/л через ~ 2 тижні, а за $C_w = 0,001-0,005$ моль/л через ~ 3 тижні після початку взаємодії. Це дозволяло зберігати сталою загальну концентрацію Вольфраму (VI) у розчині та проводити моделювання для значних проміжків часу від початку взаємодії (0-28800 хв.). Представлено достатній часовий проміжок (до 28800 хв.) для детального простеження взаємодії компонентів у системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Слід відмітити, що в усіх випадках було одержано залежності $\text{pH} = f(Z)$, на яких із збільшенням часу витримування спостерігається зростання pH в області $Z = 1,0-1,6$, у той час як за $Z < 1,0$ та $Z > 1,6$ така зміна майже відсутня (рис. 1.2). Це може свідчити про те, що рівновага утворення деяких ІПВА з WO_4^{2-} та H^+ встановлюється дуже швидко, у той час, як рівновага взаємоперетворення між ІПВА встановлюється повільно.

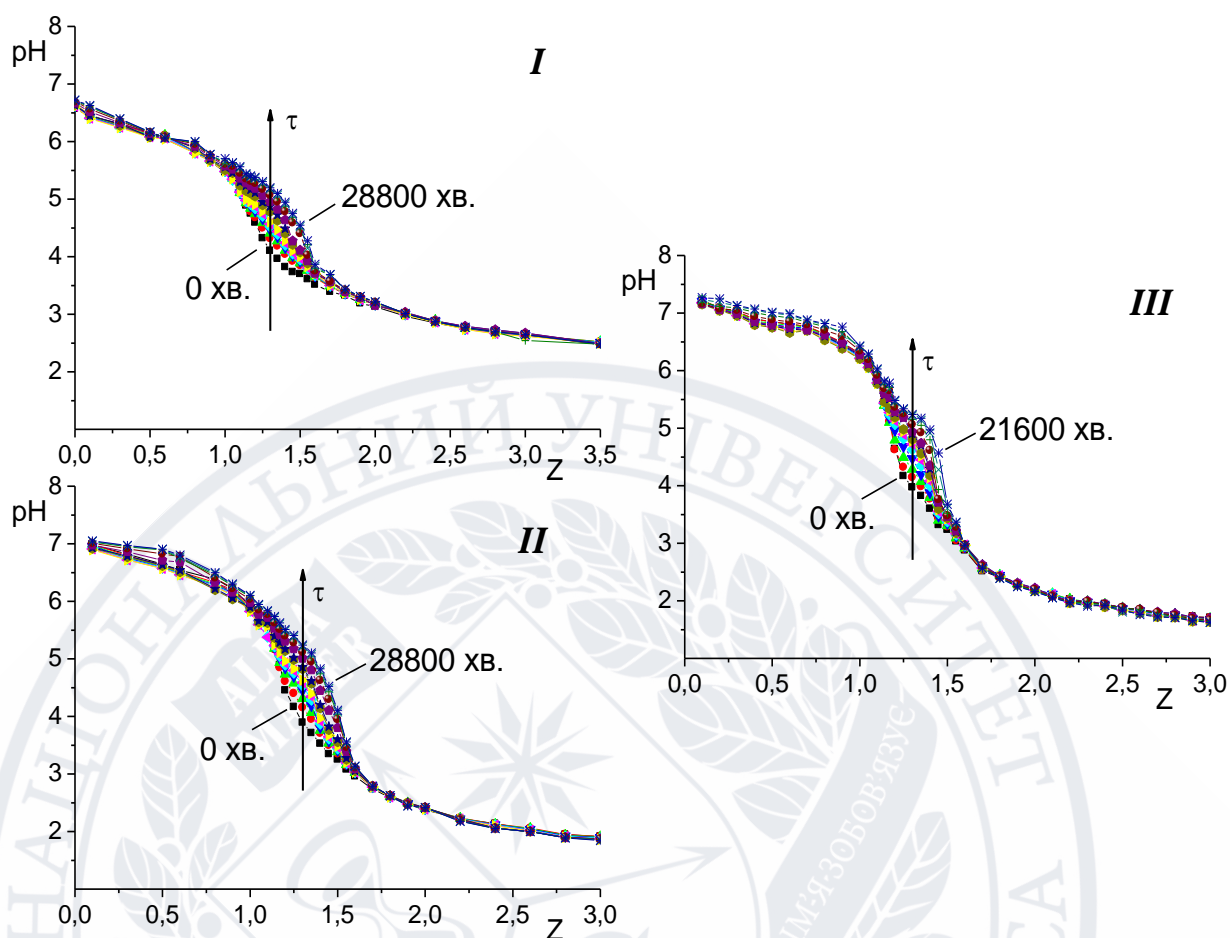


Рис. 1.2 – Залежності $\text{pH} = f(Z)$ для різних проміжків часу від початку взаємодії: точки – експериментальні дані; лінії – уточнення за програмою CLINP 2.1. (I – $C_W = 0.001$ моль/л, $I = 0.15$ моль/л; II – $C_W = 0.005$ моль/л, $I = 0.40$ моль/л; III – $C_W = 0.010$ моль/л, $I = 0.40$ моль/л).

Для аналізу результатів рН-потенціометричних досліджень проведено математичне моделювання стану іонів методом Ньютона (quasi-Newton; програма CLINP 2.1 [23]) у розчинах із різним часом витримування (0–28800 хв.) від початку взаємодії. Побудова моделі хімічних процесів у системі $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ зводилась до послідовного пошуку такого набору реакцій утворення індивідуальних ПВА, котрий у вигляді закону дії мас та рівняння матеріального балансу адекватно описав би експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(Z)$. Для цього спочатку формували сукупність найбільш імовірних реакцій утворення ПВА, а потім проводили послідовну оптимізацію моделей із збереженням в їх складі лише тих реакцій утворення

ПВА, які зменшували відхилення між розрахованими та експериментальними значеннями рН за всією кривою титрування. У процесі моделювання намагались досягти того, щоб розраховані значення рН розбігались із експериментальними на величину не більш ± 0.15 од.рН у кожній точці титрування для всіх часових проміжків від початку взаємодії (рис. 1.3) [23].

У ході моделювання з довірчою ймовірністю 95 % було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення індивідуальних ПВА. Розраховані $\lg K_{m|n}$ виявилися незалежними від часу витримання розчинів у межах похибки, в табл 1.3 приведено їх середні значення.

Таблиця 1.3 – Середні значення $\lg K_{m|n}$ реакцій утворення ПВА

| Аніон | $\lg K_{m n}$ | | | | |
|------------------------------|--|--|---|---|---|
| | $C_w = 1$ ммоль/л, $I = 25$ ммоль/л | $C_w = 1$ ммоль/л, $I = 50$ ммоль/л | $C_w = 1$ ммоль/л, $I = 100$ ммоль/л | $C_w = 1$ ммоль/л, $I = 150$ ммоль/л | $C_w = 1$ ммоль/л, $I = 200$ ммоль/л |
| $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ | 51.73 | 52.00 | 52.12 | 52.78 | 52.82 |
| $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ | 119.75 | 119.98 | 120.65 | 120.98 | 121.95 |
| $HW_7O_{24}^{5-}$ | 71.40 | 71.99 | 72.12 | 72.18 | 72.45 |
| $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ | 139.16 | 138.55 | 139.20 | 139.01 | 139.50 |
| $H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$ | 128.60 | 129.54 | 130.22 | 130.46 | 130.25 |
| $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$ | 135.07 | 135.08 | 134.99 | 135.33 | 136.66 |

Таким чином підтверджується гіпотеза про швидке встановлення основної рівноваги, а саме рівноваги реакції утворення ПВА із вихідних речовин (WO_4^{2-} та H^+). Стає зрозумілим, що на встановлення такої рівноваги навіть не потрібно і запропонованого в роботі [21] часу (120-180 хв.), із досить високою ймовірністю можна вважати, що рівновага встановлюється практично миттєво, відразу після змішування вихідних розчинів ортовольфрамату та кислоти. Зростання рН із часом (рис. 1.2), особливо в діапазоні $1 < Z < 1.6$, можна пояснити наявністю переходів між окремими формами аніонів, які вже утворились. Такий перехід не буде змінювати константи утворення іонів, але суттєво вплине на характер розподілу цих іонів та його зміну в залежності від часу витримання розчинів. Для підтвердження цього за розрахованими константами побудовано діаграми розподілу ПВА у залежності від Z для різних проміжків часу від початку взаємодії (рис. 1.3).

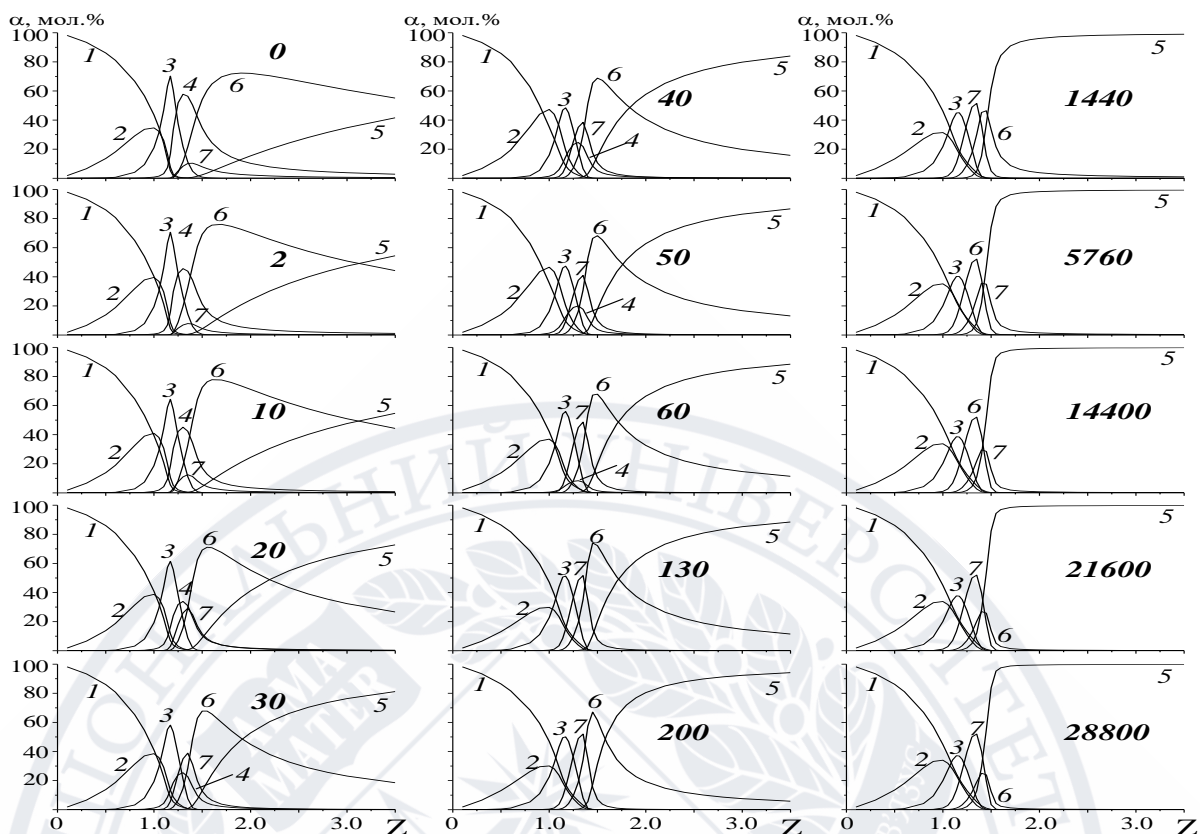
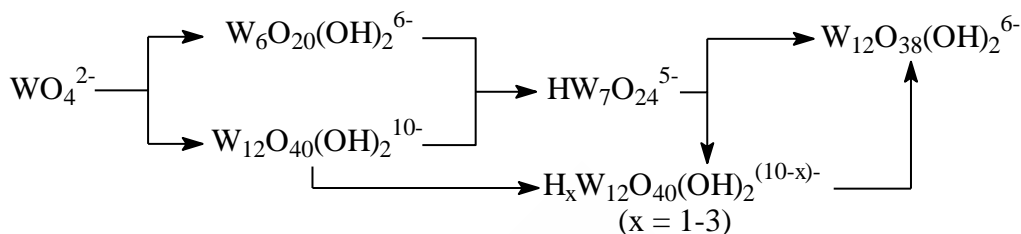


Рис. 1.3 – Діаграми розподілу ПВА в розчині

Na_2WO_4 ($C_W = 0.005$ моль/л) – HNO_3 – KNO_3 ($I = 0.40$ моль/л) – H_2O
 (жирним позначено час від початку взаємодії; 1 – WO_4^{2-} ; 2 – $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$; 3 –
 – $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$; 4 – $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$; 5 – $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$; 6 – $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$;
 7 – $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$).

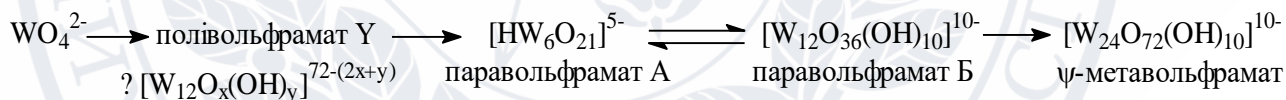
Одержані результати вказують на те, що обидва процеси не можуть за умов дослідження перебігати зі ступенем перетворення, що прямує до 100 %, і в розчині зберігатимуться в помітній кількості всі іони, наведені на діаграмах розподілу. Разом із тим, у кількісному відношенні перевагу слід віддати процесу гідролізу, про що свідчать як результати моделювання в розчинах, так і збільшення паравольфраматів у твердій фазі під час збільшення часу її контакту з маточним розчином.

За результатами проведеного дослідження запропонована схема стану ПВА в розчині, яка на відміну від схем наведених в [24-27], включає утворення протонуваних паравольфрамат Б-аніонів

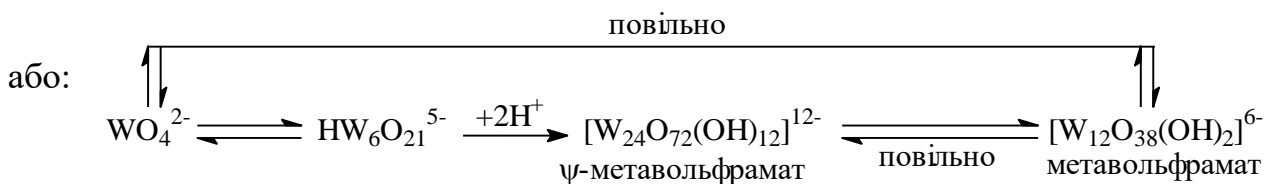
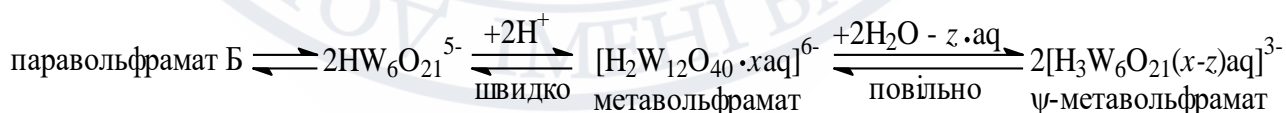


У роботі [28] було визначено, що за рН 9.2 у розчині присутня частинка з формульною масою 220 ± 50 г/моль ($M(\text{WO}_4^{2-}) = 247.84$), за рН 5.5 – 660 ± 100 г/моль (рівновага між WO_4^{2-} та деяким полімерним іоном), за рН 2.4 $M = 2760 \pm 100$ г/моль, що може свідчити про наявність у розчині або аніону паравольфрамату Б $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ (2952 г/моль) або метавольфрамат-аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ (2848 г/моль). За вказаного значення рН перевагу слід було віддати іону $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, а не $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$, формула якого насправді $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ (2880 г/моль).

За результатами досліджень [28] було запропоновано схему стану іонів Вольфраму (VI), причому зазначалось, що полівольфрамат А та Y присутні в великій кількості лише відразу після підкислення:



Слід також відмітити, що в [22] проведено огляд ранніх робіт, у яких автори по-різному інтерпретували одержувані результати та наводили схеми перетворень:



Як можна побачити, не було навіть спільності стосовно назви та складу частинок. Існування гексамерних або пентамерних частинок у розчині не було

підтверджено методом ^{183}W , ^1H та ^{17}O ЯМР ($C_{\text{W}} = 2$ моль/л, рН 1.5 ÷ 8) [15]. Першими під час підкислення (рН 5÷9) утворюються паравольфрамат А ($[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$) та паравольфрамат Б ($[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$), а паравольфрамат Б у розчині здатен приєднувати протон (за рН 4): $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, рК = 4.59.

За подальшого підкислення (рН 3) утворюється несиметричний аніон, ψ -метавольфрамат $[\text{H}_7\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$, який існує тільки в розчині, приєднує H^+ за рН 1÷2: $\text{H}_7\text{W}_{11}\text{O}_{40}^{7-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_8\text{W}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ рК = 2.65, та перетворюється або на полівольфрамат Υ ($[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$), або кристалізується у вигляді натрій ψ -метавольфрамату з аніоном $[\text{H}_4\text{W}_{11}\text{O}_{38}]^{6-}$. В попередньо нагрітому розчині паравольфрамату підкислення до рН 3÷4 призводить до утворення ізомерних метавольфраматів із структурою Кеггіна (рис. 1.4), більшість із яких повільно перетворюється на α - або β - $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$.

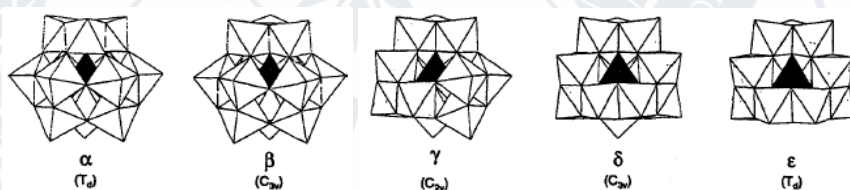


Рис. 1.4 – Ізомери Бейкера-Фіггіса для структури Кеггіна [29].

Результати ЯМР досліджень підкислених розчинів було узагальнено у вигляді схеми стану ПВА (рис. 1.5) [15].

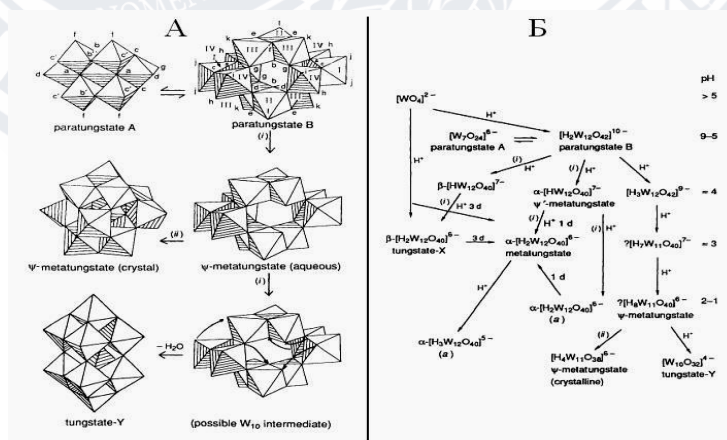


Рис. 1.5 – Схема стану ПВА за даними ^{183}W , ^1H та ^{17}O ЯМР досліджень розчинів [15]: А – поліедричне представлення аніонів, Б – формульне представлення ПВА; «*i*» – під час нагрівання, «*ii*» – у кристалічному стані.

Автори [28] вважають частинку $[\text{H}_6\text{W}_{18}\text{O}_{60}]^{6-}$ перехідною на шляху перетворення $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ на $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Вони запропонували можливу структуру аніону, яка має складатися з шестичленних кілець із октаедрів WO_6 , з'єднаних на протилежних гранях двома групами W_3O_{12} , поєднаних кутами.

Методом ESMS було досліджено водні розчини вольфраматів лужних металів ($C_w = 10^{-3}$ моль/л), підкислених ацетатною кислотою до рН 6 та рН 4.5 [30]. Автори зазначають, що хоч аніон паравольфрамату Б $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ і є домінуючим ПВА в розчині з рН 4.5 та рН 6.0, головним вольфрамвмісним аніоном, ідентифікованим за допомогою ESMS у газовій фазі, є $[\text{HWO}_4]^-$. Таким чином, паравольфрамат Б-аніон має значною мірою дисоціювати згідно реакції: $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 12 [\text{HWO}_4]^- + 2 \text{H}^+$.

Крім того, автори [30] не виключають можливості приєднання двох груп HWO_4^- до аніону паравольфрамату Б із утворенням частинки, яка деякою мірою може бути попередником протонованих гептамерних аніонів:



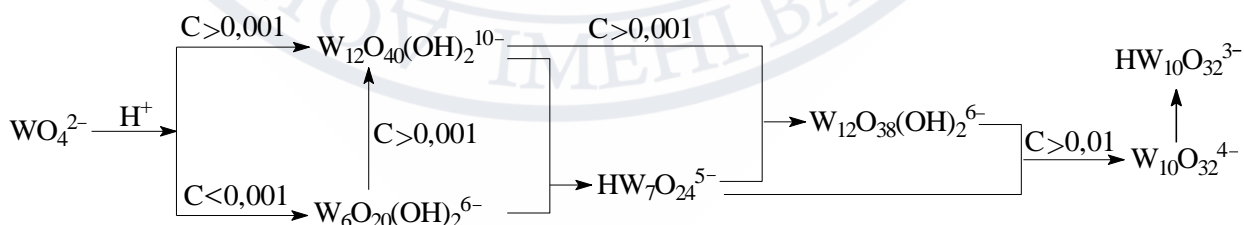
Чонака Ж. [31] показав, що в розчинах із $Z = 1.1\text{-}1.46$ спостерігається нестабільність рН у часі, а з розчинів із $C_w \geq 0.008$ моль/л в широкому інтервалі Z кристалізується натрій паравольфрамат, якому на основі даних ІЧ-спектроскопії та ТГА запропоновано формулу $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

Значний внесок у вивчення ізополівольфраматів внесли Глемзер О. та Титка К. [23], які запропонували схему перетворення аніонів W(VI) залежно від Z . На їх думку, з тетравольфрамат-іону $[\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{OH})_3]^{5-}$ конденсується полівольфрамат А (ПВ-А) $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$, що існує лише в розчинах (пізніше його вдалося виділити у вигляді піперидинпаравольфрамату). Далі встановлюється рівновага між ПВ-А й $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ і повільно йде подальша конденсація з утворенням ψ -метавольфрамату, а за $Z=1.50$ ψ -форма

кількісно переходить в $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. Вони також повідомляли про існування калієвих солей ψ -метавольфрамату ($Z=1.50$) й полівольфрамату-У (декавольфрамату) ($Z=1.60$). Хоч детальніше описати процеси поліконденсації їм не вдалося, вони вказали на відповідність твердої фази полііонам у розчині [20], що можна використати для синтезу солей полівольфраматів.

У роботі [21], проведеної під керівництвом академіка В.І. Спіцина, було показано, що у підкислених до рН 8.2-5.8 розчинах Na_2WO_4 відсутні аніони $W_2O_7^{2-}$, за рН 8.2-5.8 не утворюються мета- та тетравольфрамати, тоді як за рН 6.6 відбувається утворення HWO_4^- , або білої вольфрамової кислоти. Спостереження [21] показали, що ІЧ-спектри підкислених до рН 5.8-6 розчинів Na_2WO_4 вже приблизно за 1 годину після підкислення є ідентичним з ІЧ-спектром кристалічного $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 26H_2O$ [51].

У роботі [27] Сазоною О.І. для обробки даних рН-потенціометричного титрування також було залучено математичне моделювання (програма Clnp). Було розраховано логарифми концентраційних констант реакцій утворення ПВА: $\lg K(W_6O_{20}(OH)_2^{6-}) = 50.8$, $\lg K(W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}) = 116.3$, $\lg K(HW_7O_{24}^{5-}) = 71.2$, $\lg K(W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}) = 135.6$, $\lg K(W_{10}O_{32}^{4-}) = 120.3$, наведено діаграму розподілу аніонів у залежності від Z , запропоновано схему стану іонів Вольфраму (VI) у розчині:



Така схема характерна для розчинів із $C_w \approx 0.1$ моль/л, тоді як за $C_w \leq 0.01$ моль/л декаформи повністю зникають, а за 0.001 моль/л зникає також $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$.

Автори у [32] провели рН-потенціометричне дослідження розчинів натрій метавольфрамату ($C = 0.25$ моль/л), до яких додавали NaOH. Математичне моделювання рівноваг (програма “Scilab 2.5”) дозволило розрахувати добуток розчинності натрій паравольфрамату Б ($DP(\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]) = (6.89 \pm 0.80) \cdot 10^{-6}$), логарифми концентраційних констант реакцій та побудувати діаграми розподілу частинок у розчинах із різним рН (рис. 1.6):

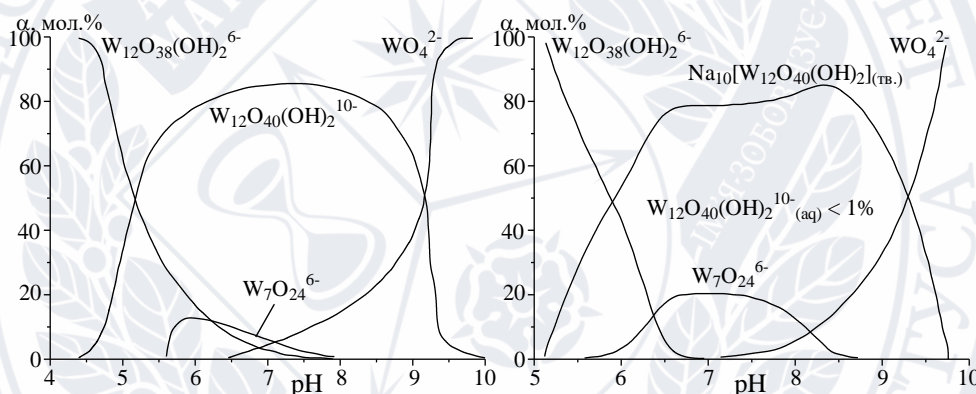
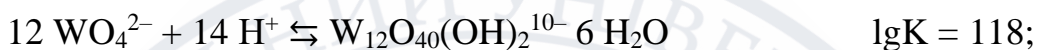


Рис. 1.6 – Вміст ПВА в розчинах $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ із різним рН [32].

Слід зазначити, що наведені на діаграмах криві мають форми, які свідчать про перебіг не одного, а декількох процесів, тому що не враховано утворення при розкладі таких іонів, як $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ тощо.

1.4 Паравольфрамат з катіонами Кобальту

Велика кількість ступенів окислення [-2; +6] і координаційних чисел (від 5 до 9) роблять хімію сполук вольфраму однією із найцікавіших та найскладніших серед перехідних елементів [33]. Існує безліч можливостей для утворення розчинних комплексів з різними неорганічними та органічними лігандами (аква-, оксо-, галогенід-, органо- і змішаними) [34], що мають підвищену рухливість у водних середовищах. Звертає увагу на себе той факт,

що інформація про вольфраміві сполуки недостатня і потребує більш глибокого дослідження.

У [35] Мохосоевим М.В. із співробітниками наводяться дані, що у лужному водному розчині утворюється $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а перехід до кислого призводив до утворення полівольфраматів. За рН 6.5-6.0 це гептавольфрамат складу $3\text{CoO} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Co}_3\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}_3(\text{OH})_{2n}\text{W}_7\text{O}_{24-n} \cdot (19-n)\text{H}_2\text{O}$), за рН ≤ 5.5 – солі з загальною формулою $x\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot y\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для виділених метавольфраматів запропоновано молекулярні формули: $\text{CoW}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}(\text{OH})_n\text{W}_4\text{O}_{13-n} \cdot (19-n)\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ та $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21})] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що термоліз полівольфраматів відбувається з утворенням CoWO_4 , WO_3 та фаз невідомого складу. Було визначено $\text{ДР}(\text{CoWO}_4) = 5.5 \cdot 10^{-19}$ та розчинність $\text{Co}_3\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-8}$ моль/л).

За обмінною реакцією $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ з $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в оцтовокислому буферному розчині (рН 6) в [36] синтезовано та досліджено структуру $\text{Na}_6[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. P^{-1} , $a = 12.139(2)$, $b = 12.418(3)$, $c = 13.220(3)$ Å, $\alpha = 68.21(3)^\circ$, $\beta = 71.17(3)^\circ$, $\gamma = 71.34(3)^\circ$, $V = 1705.5(6)$ Å³, $Z = 1$), аніоном якого автори вважають $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]_n^{6n-}$ (рис. 1.7).

Якщо замість натрій паравольфрамату Б було використано підкислений HCl водний розчин $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то було одержано $(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 24.5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. P^{-1} , $a = 12.293(3)$, $b = 13.078(3)$, $c = 14.903(3)$ Å, $\alpha = 107.14(3)^\circ$, $\beta = 99.77(3)^\circ$, $\gamma = 111.74(3)^\circ$, $V = 2018.9(7)$ Å³, $Z = 1$).

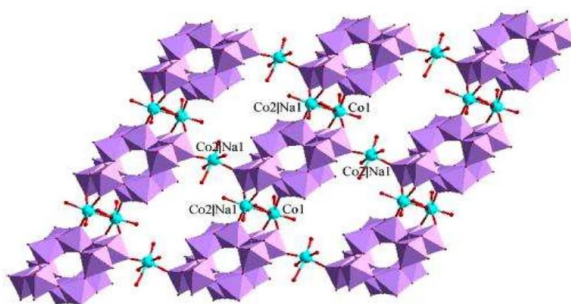
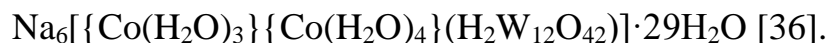


Рис. 1.7 – Зображення шару в кристалічній структурі



Виділено та структурно охарактеризовано кобальт-вмісні паравольфрамати $[\text{Co}_4\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{21}][\text{H}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Co}_5(\text{H}_2\text{O})_{22}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [37], причому автори вважають частинку $[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]_n^{6n-}$ – ланцюговим гетерополіаніоном. Рентгеноструктурне та ^{183}W ЯМР дослідження зелених кристалів $\text{K}_6[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ показало, що аніон має α -Кеггінівську структуру.

Натрій-вмісну сполуку $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [38] отримали з розчину $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, рН якого довели до 6,2 розчином NaOH , при додаванні $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у мольному співвідношенні 3 : 1. Систему перемішували при $80\text{ }^\circ\text{C}$ протягом півгодини. Після охолодження осад відфільтровували. Приблизно через тиждень світло-жовті кристали утворилися з фільтрату.

Було виділено та структурно охарактеризовано гетерополівольфрамокобальтати (+2) та (+3) зі структурою Кеггіна – $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [39] і $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]_2\text{H}_2[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ [40] та лакунарні поліоксометалати 11-го ряду $(\text{NH}_4)_9\text{K}[(\text{CoO}_4)\text{W}_{11}\text{O}_{31}(\text{O}_2)_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.8) [41].

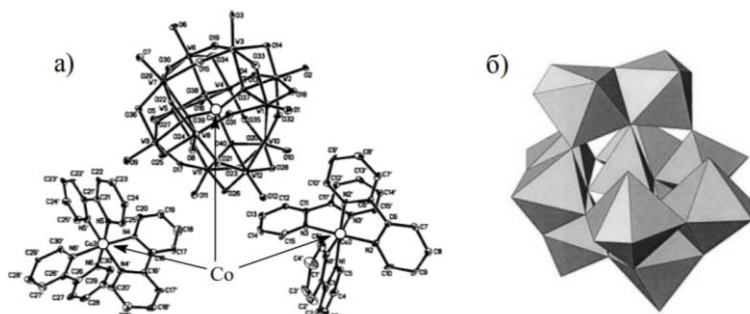


Рис. 1.8 – Кристалічна структура деяких гетерополікобальтатів (+2): а) шаро-стержневі уявлення молекулярної будови $[\text{Co}(2,2'\text{-$

біру)₃]₂H₂[CoW₁₂O₄₀]·9.5H₂O [40]; б) поліедричне зображення аніону β₃-[Co²⁺W₁₁O₃₅(O₂)₄]¹⁰⁻ у складі (NH₄)₉K[(CoO₄)W₁₁O₃₁(O₂)₄]·5H₂O [41].

В гідротермальних умовах була отримана ціла низка орґано-вмісних сполук, таких як [(C₁₉H₁₈N₃)₆][α-CoW₁₂O₄₀]·H₂O [42] та супрамолекулярна сполука (H₂bimb)₃CoW₁₂O₄₀ (bimb = 1,4-біс(імідазол-1-ілметил)біфеніл) [43], остання здатна до фотодеградації орґанічного барвника RhB.

Таким чином, в літературних даних наведено недостатньо інформації про методики синтезу паравольфраматів Б кобальту. Серед описаних способів зустрічаються лише ті, в яких описано утворення в результаті нецілеспрямованого препаративного синтезу. Тому є доцільним дослідження можливості одержання кобальту (+2) та (+3) паравольфраматів Б із підкислених до Z = 1,00 водних розчинів натрій вольфрамату, що може надати інформацію для створення та корегування методик синтезу як нових, так і вже відомих сполук.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Розчини вихідних речовин

Розчини солей і кислот, що далі використовували при вивченні стану іонів та синтезі ізополівольфраматів готували наступним чином:

Na₂WO₄: наважку приблизно 100 г дигідрату вольфрамату натрію (ч.д.а.) розчиняли в одному літрі дистильованої води, після чого визначали точну концентрацію розчину ($C_w = 0,3022$ моль/л) гравіметричним методом [44] гравіметрична форма WO₃ (похибка 0.5 %);

HNO₃: 20 мл концентрованого (65 %) розчину хімічно чистої азотної кислоти розводили дистильованою водою в колбі ємністю 0,50 л. Для встановлення точної концентрації кислоти [45], наважку перекристалізованого чистого Na₂V₄O₇·10H₂O, вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 К, розводили дистильованою водою, нагрівали до повного розчинення та титрували з індикатором ксиленоловим оранжевим. Точна концентрація кислоти складала 0,5732 моль/л (похибка 1.0 %);

CH₃COOH: 10 мл концентрованого (99,8 %) розчину хімічно чистої азотної кислоти розводили дистильованою водою в колбі ємністю 0,50 л. Для встановлення точної концентрації кислоти [45], наважку перекристалізованого чистого Na₂V₄O₇·10H₂O, вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 К, розводили дистильованою водою, нагрівали до повного розчинення та титрували з індикатором ксиленоловим оранжевим. Точна концентрація кислоти складала 0,4761 моль/л (похибка 1.0 %);

Co(NO₃)₂: наважку Co(NO₃)₂·3H₂O (ч.д.а.) розчиняли в дистильованій воді. Далі аліквоту отриманого розчину титрували за описаним методом [46] розчином ЕДТА ($C = 0,0500$ моль/л), рН=6-7,5 підтримували додаванням 0,10 моль/л розчинів NH₃·H₂O і NH₄Cl з індикатором мурексидом, з переходом

кольору з фіолетового на жовтий. Встановлена концентрація розчину кобальту нітрату $C = 0,2347$ моль/л (похибка 1.1 %);

2.2. Математичне моделювання

Для дослідження взаємодій у водному розчині $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+$ ($Z = 1,00$) – H_2O провести рН-потенціометричного титрування. Для цього спочатку готують розчини $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Co}} = 0,00835$ моль/л) – Na_2WO_4 ($C_{\text{W}} = 0,05$ моль/л) – HNO_3 ($C = 0,05$ моль/л) – H_2O за кислотності $Z = 1,00$, з яких відбирають аліквоти, які розводять до концентрації $C_{\text{W}} = 0,01$ моль/л. Йонні сили в розчинах $I(\text{NaNO}_3) = 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ моль/л створюють безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 моль/л розчину NaNO_3 (ч.д.а.). Далі розчини піддають окремому титруванню нітратною кислотою HNO_3 ($Z = 1,0 - 1,68$) або лугом NaOH ($Z = 1,0 - 0,74$).

При вимірюванні значення рН (похибка 0,04 од. рН) користувалися іономіром лабораторном «Hanna Instruments рН 211», за температурою 298,15К та скляним індикаторним електродом марки «НІ 1131В» з координатами ізопотенційної точки $\text{pH}_i = 7,0 \pm 0,3$ рН, а незначні відхилення температур компенсували термокомпенсатором «ДТЛ-1000». Калібрування електродної системи проводося за допомогою буферних розчинів: ацетатного буферного розчину (рН 4,01), розчину тетраборату натрію (рН 9,18).

Далі в результаті проведеного рН-потенціометричного титрування будують залежності $\text{pH} = f(Z)$ для систем. В основі математичної моделі покладені закон дії мас та рівняння матеріального балансу, а вимірюваною та контрольованою властивістю була величина рН, що входить у вираз балансу зарядів. Отримана система нелінійних рівнянь вирішувалася методом Ньютона (quasi–Newton) в програмі CLINP 2.1. Для кожної точки титрування визначалася величина $\Delta \text{pH}_i = \Delta \text{pH}_i^{\text{розрах.}} - \Delta \text{pH}_i^{\text{експ.}}$ (pH_i – значення рН системи в i точці), яка не повинна була перевищувати значення 0,15 (потроєна помилка експерименту). Модель вважалася адекватною, якщо для критерію χ^2 виконувалося нерівність $\chi^2_{\text{експ.}} < \chi^2_{f, \alpha=0,05}$, де $\chi^2_{f, \alpha=0,05}$ – 5%-на точка розподілу

χ^2 для $f = N - z$ ступенів свободи, z – число невідомих констант рівноваги. Для адекватної моделі вибіркові значення не повинні сильно відрізнятись від математичних очікувань (0 для \tilde{A} , γ_2 і $\tilde{\xi}$; 0,8 для $\tilde{\xi}$). Надлишковість випробовуваної моделі виявляли на основі сингулярного розкладання матриці Якобі $J = \|\partial A_k / \partial \lg \beta_i\|$. Щоб визначити, чи надлишкова модель, порівнюють мінімальний член матриці з максимальним, різниця не має перевищувати $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$.

2.3 Методика обчислення $\lg K_{m|n}$ та $\lg K^0$

Математичне моделювання процесів утворення ПВА в системі $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ проводили за допомогою методу Ньютона (quasi-Newton), реалізованого в програмі CLINP 2.1 [20].

Вихідними даними для побудови математичних моделей рівноважних процесів у розчинах були одержувані в результаті рН-потенціометричних вимірювань значення активності іонів Гідрогену $a(\text{H}^+)$, які перераховували в величини рівноважних концентрацій $[\text{H}^+]$, користуючись математичним апаратом теорії Дебая-Гюккеля (рівн. 2.1-2.3) [47]:

$$a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}, \quad (2.1)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{a(\text{H}^+)}{\gamma_i}, \quad (2.2)$$

$$\lg \gamma_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - b_i \cdot I - c_i \cdot I^{3/2}, \quad (2.3)$$

де A – постійна, значення якої залежить від температури розчину та відносної діелектричної проникності розчинника ($A_{293\text{K}} = 0.5046$, $A_{298\text{K}} = 0.5091$, $A_{303\text{K}} = 0.5139$, $A_{313\text{K}} = 0.5241$, $A_{323\text{K}} = 0.5351$, $A_{333\text{K}} = 0.5470$ [48]); z_i – число зарядів, що несе іон “ i ” ($i = \text{H}^+$ або OH^-); B – стала, яка включає значення температури та відносної діелектричної проникності ($B_{293\text{K}} = 0.03276$, $B_{298\text{K}} = 0.03286$, $B_{303\text{K}} = 0.03297$, $B_{313\text{K}} = 0.03318$, $B_{323\text{K}} = 0.03341$, $B_{333\text{K}} = 0.03366$ [48]); a_i – радіус іонної атмосфери, який визначає відстань

найбільшого зближення іонів (іонний параметр) ($a_{\text{H}} = 8.02\text{нм}$; $a_{\text{OH}} = 1.34\text{нм}$); b_i та c_i – параметри, які враховують хімічну природу іонів ($b_{\text{H}} = 9.2 \cdot 10^{-2}$; $b_{\text{OH}} = 11.3 \cdot 10^{-2}$; $c_{\text{H}} = c_{\text{OH}} = 0$). Використані в роботі значення a_i , b_i та c_i для H^+ та OH^- взято з [47] безпосередньо для випадку використання KNO_3 в якості фонового електроліту; I – іонна сила розчину (моль/л), яку знаходили за рівн. 2.4:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_j \cdot z_j^2) = \frac{1}{2} (C_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot (-1)^2) = C(\text{KNO}_3). \quad (2.4)$$

Побудова математичної моделі рівноважної системи за програмою CLINP 2.1 зводилась до послідовного пошуку адекватної моделі в вигляді закону діючих мас на основі фізико-хімічних вимірювань. Спочатку формувалася сукупність найбільш імовірних комплексів, а потім проводилося послідовне ускладнення моделей введенням до їхнього складу лише тих частинок, які покращували (зменшували) розраховані параметри, порівняно з одержаними. Для кожної точки кривої знаходили різницю (рівн. 2.5):

$$\Delta_k = [\text{H}^+]^{(\text{p})} - [\text{H}^+]^{(\text{e})}, \quad (2.5)$$

де $[\text{H}^+]^{(\text{p})}$ та $[\text{H}^+]^{(\text{e})}$ – розраховані та експериментальні значення рівноважної концентрації іонів Гідрогену, відповідно) та за всією залежністю мінімізували функціонал U [20, 49] (рівн. 2.6):

$$U = \sum_{k=1}^N F(w_k \Delta_k^2) \quad (2.6)$$

де: w_k – статистична вага k -го вимірювання (рівн. 2.7), пов'язана з оцінкою дисперсії $S^2(\Delta_k)$; F – деяка функція; N – кількість точок досліджуваної серії, $k=1,2,\dots,N$.

$$w_k = \frac{1}{S^2(\Delta_k)} = \frac{1}{([\text{H}^+]_k^{(\text{e})})^2} \cdot \frac{1}{S_r^2}, \quad (2.7)$$

де $S(\Delta_k)$ – середньоквадратичне відхилення Δ_k .

Відносну похибку S_r вимірювання рН приймали рівною 0.05. Моделі вважали адекватними, якщо виконувалася нерівність 2.8 [50]:

$$\chi_e^2 = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha), \quad (2.8)$$

де S_0^2 – залишкова дисперсія (рівн. 2.9); $\chi_f^2(\alpha)$ – критерій статистичного розподілу для f ступенів вільності при заданому рівні значимості δ ($\delta = 0.05$) [50]:

$$S_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2. \quad (2.9)$$

Для більшої наочності відповідності результатів моделювання з експериментальними даними розраховували Q – суму квадратів відхилень між розрахованими та експериментальними значеннями рН за всією кривою титрування (рівн. 2.10):

$$Q = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k)^2 = \sum_{k=1}^N (pH_k^{(p)} - pH_k^{(e)})^2. \quad (2.10)$$

Іонний добуток води розраховували за рівн. 2.11:

$$K_w = \frac{K_w^0}{\gamma_H \cdot \gamma_{OH}}, \quad (2.11)$$

де $K_w^0 = 0.69 \cdot 10^{-14}$ (за 293.15 К), $1.00 \cdot 10^{-14}$ (за 298.15 К), $1.48 \cdot 10^{-14}$ (за 303.15 К), $2.95 \cdot 10^{-14}$ (за 313.15 К), $5.50 \cdot 10^{-14}$ (за 323.15 К), $9.55 \cdot 10^{-14}$ (за 333.15 К) [48]; γ_H та γ_{OH} – знайдені за рівн. 2.3 середні коефіцієнти активності іонів H^+ та OH^- , які враховують іонну силу розчину, створювану KNO_3 .

У ході математичного моделювання з довірчою ймовірністю 95 % було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення $lgK_{m|n}$ індивідуальних ПВА, які склали хімічну модель:



$$K_{m|n} = \frac{[H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}}{[WO_4^{2-}]^n \cdot [H^+]^m}.$$

Обчислений набір $lgK_{m|n}$ для різних значень μ розчину використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант lgK^0 , який проведено за методом Пітцера (Pitzer) [51-53] – єдиним рекомендованим IUPAC для таких процедур [54, 55]. Значення lgK^0 знаходили екстраполяцією лінійної

залежності $\lg K_{m|n} = f(\mu)$ на значення $\mu = 0$. Для подібної екстраполяції використовували значення іонної сили, виражене через молярну концентрацію C_m фонового електроліту. Перерахунок $C(\text{KNO}_3)$ на C_m проводили за рівн. 2.12:

$$C_m = \frac{C(\text{KNO}_3)}{\rho - \frac{C(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3)}{1000}}, \quad (2.12)$$

де ρ – експериментально виміряна густина розчину (г/см^3).

Нижче розглянуто основні положення методу Пітцера та розрахункові формули, які лежать у його основі.

У загальному вигляді реакція записується виразом 2.13:

$$0 = \sum_{i=1}^s \nu_i A_i, \quad i = 1, 2, \dots, s \quad (2.13)$$

де s – число реагентів, ν_i – стехіометричні коефіцієнти, додатні для продуктів реакції та від'ємні для вихідних частинок, A_i – реагенти.

Логарифм концентраційної константи $\lg K_{m|n}$ виражається через логарифм термодинамічної константи $\lg K^0$ та логарифми коефіцієнтів активності реагентів $\lg \gamma_i$ у вигляді рівн. 2.14:

$$\lg K_{m|n} = \lg K^0 - \sum_{i=1}^s \nu_i \lg \gamma_i \quad (2.14)$$

Коефіцієнти активності окремих іонів неможливо виразити в термодинамічному експерименті, тому γ_{\pm} – відповідні середні коефіцієнти активності електролітів з довільними аніонами An^- .

Для середнього коефіцієнта активності i -ї частинки (або, більш точно, для лінійної комбінації коефіцієнтів активності отриманих частинок, яка має чіткий термодинамічний зміст) формулу Пітцера [53] з невеликими спрощеннями можна представити у вигляді рівн. 2.15, де f^{γ} виражається за рівн. 2.16:

$$\lg \gamma_i \approx \frac{1}{\ln 10} \left\{ z_i^2 f^{\gamma} + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\}, \quad (2.15)$$

$$f^{\gamma} = -A^{\varphi} \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{\mu}) \right\}, \quad (2.16)$$

де A^{γ} – коефіцієнт Дебая-Хюкеля для осмотичної функції; b – параметр моделі Пітцера; m_j, m_k – молярності іонів сольового фону; індекс « j » відноситься до катіонів фону, « k » – до аніонів; N_K – число видів катіонів фону; N_A – число видів аніонів фону; N – сумарна кількість видів іонів, які входять до складу фонових електролітів; μ – іонна сила, яку знаходили за рівн. 2.17.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N z_l^2 m_l \quad (2.17)$$

z_l – заряд іонів l -го сорту (в атомних одиницях).

Величини λ_{il} та λ'_{jk} визначаються рівн. 2.18-2.19:

$$\lambda_{il} = \beta_{il}^{(0)} - \frac{2\beta_{il}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{\mu}) \exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1 \right\}, \quad (2.18)$$

$$\lambda'_{jk} = \frac{d\lambda_{jk}}{d\mu} = \frac{2\beta_{jk}^{(1)}}{\alpha^2 \mu^2} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{\mu} - \frac{\alpha^2 I}{2}) \exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1 \right\}, \quad (2.19)$$

де $\beta_{il}^{(0)}$ та $\beta_{il}^{(1)}$ – параметри взаємодії i -ї частинки з l -м іоном; α^2 – постійний параметр моделі Пітцера; $\beta_{jk}^{(1)}$ – параметр взаємодії j -го та k -го сортів іонів. Якщо A_i – незаряджений реагент, то рівн. 2.15 записується у вигляді рівн. 2.20, гранична форма якого за високих μ – рівняння Сеченова:

$$\lg \gamma_i \approx \frac{2}{\ln 10} \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} \quad (2.20)$$

Підставляючи в рівн. 2.14 вираз для коефіцієнтів активності, отримуємо рівн. 2.21:

$$\begin{aligned} \lg K_{m/n} + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_K} \sum_{k=1}^{N_A} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10} \sum_{l=1}^N g_l m_l + \\ + \frac{4}{\alpha^2 \mu \ln 10} \sum_{l=1}^N q_l m_l \left\{ (1 + \alpha\sqrt{\mu}) \exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1 \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\text{У якому: } \Delta z^2 = \sum_{i=1}^s v_i z_i^2; \quad g_l = - \sum_{i=1}^s v_i \beta_{il}^{(0)}; \quad q_l = - \sum_{i=1}^s v_i \beta_{il}^{(1)}.$$

Якщо в системі сольовий фон створюється одним або декількома електролітами за постійного відношення їх концентрацій, рівн. 2.21 перетворюється на рівн. 2.22:

$$\lg K_{m|n} + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10} B_1 \mu + \frac{4}{\alpha^2 \ln 10} B_2 \left\{ (1 + \alpha \sqrt{\mu}) \exp(-\alpha \sqrt{\mu}) - 1 \right\} \quad (2.22)$$

$$\text{У якому: } B_1 = \sum_{l=1}^N \frac{m_l}{\mu} g_l = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_l v_i \beta_{il}^{(0)}}{\mu}; \quad B_2 = \sum_{l=1}^N \frac{m_l}{\mu} q_l = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_l v_i \beta_{il}^{(1)}}{\mu}.$$

Необхідні для розрахунків λ'_{jk} величини параметрів $\beta_{jk}^{(1)}$ наведені в [51].

Величини $\lg K^0$, B_1 та B_2 визначаються лінійним методом найменших квадратів за експериментальними $\lg K_{m|n}$ для різних μ . Параметр B_1 є мірою електростатичної, а B_2 – короткодійної взаємодії реагентів з іонами сольового фону.

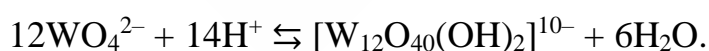
Якість апроксимації визначається залишковою дисперсією (рівн. 2.23):

$$s_0^2 = \frac{1}{p-3} \sum_{p=1}^p \left\{ \lg K_{m|n,p} - \lg \hat{K}_{m|n,p} \right\}^2, \quad (2.23)$$

де: p – кількість вимірювань, $\lg \hat{K}_{m|n,p}$ – розрахована з використанням $\lg K^0$, B_1 та B_2 за рівнянням (2.22) концентраційна константа.

2.4 Методика синтезу

Розчин Na_2WO_4 (0,1 М) підкисляли CH_3COOH при інтенсивному перемішуванні до $Z = v(\text{H}^+) / v(\text{WO}_4^{2-}) = 1,00$. Додавали розчин нітрату кобальту $v(\text{Co}^{2+}) : v(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 6$. Кислотність $Z = 1,00$ може відповідати утворенню аніону зі структурою Андерсона $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ [56], або частково паравольфрамат Б-аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ [57, 58]:



Після зливання усіх компонентів, систему залишали за кімнатної температури на строк, достатній для того, щоб утворилися кристали.

2.5 Хімічний аналіз солей

Відбиралося мінімум 3 паралельні наважки для проведення хімічного аналізу, а саме визначення вмісту вольфраму у вигляді гравіметричної форми WO_3 [44], кобальту – комплексометричним титруванням [46], та води – за втратою маси після прожарювання. Для цього зразок перетирався в агатовій ступці. Відбиралися паралельні наважки зразка, не менше 0,10 г, в невеликих хімічних склянках вони розкладалися сумішшю з 15 мл HCl ($w=35\%$) і 5 мл HNO_3 ($w=63\%$), з подальшим випаровуванням на водяній бані до мокрого залишку. До останнього додавали ще 10 мл HNO_3 , також випаровували майже досуха, приливали по 70 мл дистильованої води та витримували протягом 2 годин на водяній бані, що призводило до утворення осаду $WO_3 \cdot xH_2O$, тоді як катіони d-металів залишалися в розчині. Осад відокремлювали фільтруванням через подвійний знезолений фільтр «синя стрічка», промивали гарячим розчином HNO_3 ($w=3\%$), та прожарювали за $800^\circ C$ до гравіметричної форми WO_3 ($\sigma=\pm 0,15\%$) [44]. До випарованого практично досуха фільтрату доливали дистильовану воду і буферний розчин $pH=6-7$ до кінцевого об'єму 100 мл та визначали вміст металу титруванням розчином трилону Б ($\sigma=\pm 0,2\%$) [46]. Вміст води ($\sigma=\pm 0,15\%$) у складі синтезованих солей встановлювали за втратою маси після прожарювання точних наважок за $500^\circ C$.

2.6 Інструментальні методи дослідження

Інфрачервоні (ІЧ) спектри повітряно-сухих зразків солей записували на ІЧ-спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer) в області хвильових чисел $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Для чого наважку солі 0,0030 г перетирали з 0,6000 г монокристалічного KBr та спресовували у тонкі диски.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM). Метод дослідження поверхневої структури мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення». Цей метод дозволяє отримувати зображення поверхні зразка з

роздільною здатністю до кількох нанометрів. Отримані зображення, виглядають трьохмірними і зручними для вивчення структури поверхні. Додаткові методи дозволяють отримувати інформацію про елементний склад поверхні. Сфокусований електронний промінь пробігає прямокутну ділянку зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Сигнали цих променів детектуються і направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні в різних режимах променів. Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення. Крім вторинних та пружно-відбитих променів аналізуються ще інші сигнали від інших детекторів, які знаходяться навколо камери мікроскопа. В залежності від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим вторинних електронів, режим відбитих електронів, режим катодолюмінісценції.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Моделювання процесів у водному розчині $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+(\text{Z} = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ ($C_w = 0,01$ моль/л) за $T = 298\text{K}$

Підкислений гомогенний розчин $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+(\text{Z} = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$, піддавався рН-потенціометричному титруванню як в кислу, так і в лужну область. Проведене за результатами титрування моделювання за допомогою програми CLINP 2.1, показало, що очікувані при цій кислотності гетерополіаніони Андерсона, за реакцією $\text{Co}^{2+} + 6\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, не утворилися. Тому виникла проблема створення такої моделі, яка описала б з одного боку утворення ізополівольфрамат-аніонів, а з іншого боку врахувала б наявність катіонів Co^{2+} без утворення гетерогенної системи. Для цього спочатку взаємодії в системі були вивчені методом кондуктометрії.

3.1.1. Дослідження системи методом кондуктометричного титрування

Для дослідження електропровідності системи, розчин ортовольфрамату натрію підкислювався розчином нітратної кислоти до $Z = 1,00$ при перемішуванні. Далі відбиралася аліквота для розведення. Отримана система $\text{Na}_2\text{WO}_4(C_w = \quad \text{моль/л}) - \text{HNO}_3(C = \quad \text{моль/л}) - \text{H}_2\text{O}$, об'ємом 50 мл титрувалась розчином $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(C_{\text{Co}} = \quad \text{моль/л})$ під час інтенсивного перемішування до співвідношення $v_{\text{Co}} : v_w = \quad$.

Виявилось, що зміна електропровідності підкисленого до $Z=1,00$ розчину ортовольфрамату натрію при додаванні розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, відбувається не лінійно. Була отримана параболічна залежність зміни значень електропровідності від співвідношення $[v_{\text{Co}} : v_w]$. Мінімум знаходили шляхом прирівнювання першої похідної рівняння графіку залежності (1) до нуля, та послідовним вирішенням нового рівняння першого ступеню (2):

(1) ;

(2) ;

Розв'язок рівняння (2) показав, що мінімум знаходиться в точці, яка відповідає співвідношенню (), що може бути пояснено наявністю йонних пар між можливими катіонами кобальту та ізополівольфрамат-аніонами 12-го ряду (рис. 3.1).

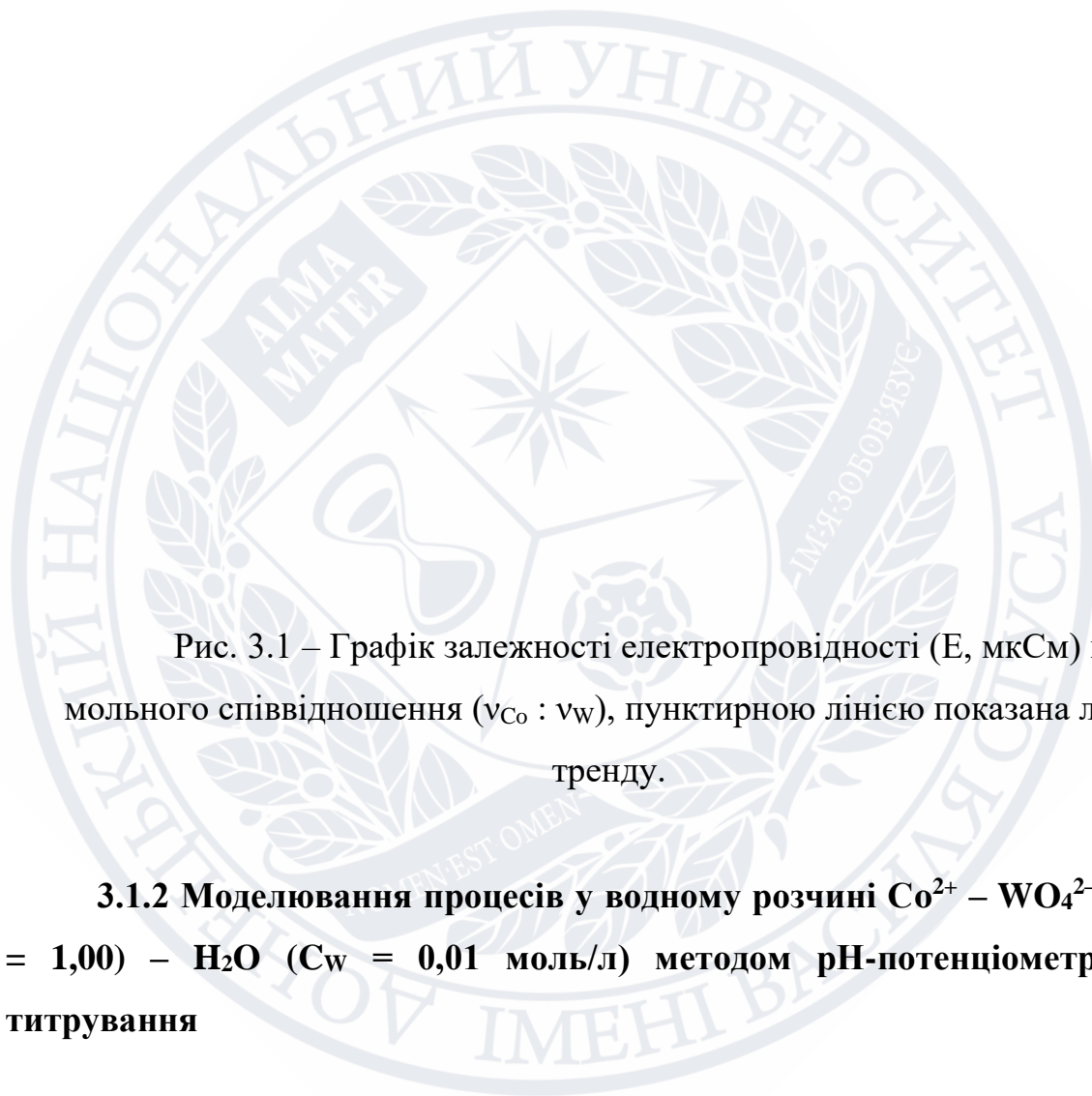


Рис. 3.1 – Графік залежності електропровідності (E , мкСм) від мольного співвідношення ($v_{Co} : v_W$), пунктирною лінією показана лінія тренду.

3.1.2 Моделювання процесів у водному розчині $Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) - H_2O$ ($C_W = 0,01$ моль/л) методом рН-потенціометричного титрування

На кривій титрування на рис. 3.2 спостерігаються один розтягнутий стрибок рН в зоні, яка скоріш за все відповідає утворенню гекса- і паравольфрамат-аніонів.

Рис. 3.2 – Інтегральні точки і крива титрування (лінія)

$$C(\text{WO}_4^{2-}) = 0,1000 \text{ моль/л } (Z = 1,00).$$

Тому при створенні математичних моделей з врахуванням результатів кондуктометричного титрування передбачуваних гекса- та гептавольфрамат-аніонів були вибраковані у тому числі через надлишковість моделі в їх присутності. В результаті, серед ряду випробуваних моделей обрана та, яка містить іонні пари катіонів кобальту та ізополівольфрамат-аніонів, щоб пояснити збереження гомогенності системи при досить високому вмісті вільних іонів Co^{2+} і WO_4^{2-} , представлена у вигляді рівнянь реакцій і діаграми розподілу іонів на рис. 3.3. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function) $CF=26,60$, хороший глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 7,15 \ll \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 60,48$ і не є надлишковою.

Виявилось, що модель яка адекватно описує результати експерименту, містить тільки йонні пари катіону кобальту з по різному протонуваними паравольфрамат-аніонами. Намагання вводити до моделі інші ізополіаніони суттєво погіршували її статистичні характеристики і були вибраковані.

Для наведених нижче реакцій розраховано концентраційні константи утворення і побудовано діаграми розподілу на рисунку 3.3.

Рис. 3.3 – Діаграма розподілу іонів в розчині, 1 – WO_4^{2-} ,
 2 – $[\text{Co}^{2+}, \text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, 3 – $[\text{Co}^{2+}, \text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, 4 –
 $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$, 5 – $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$.

Далі було отримано набір $\lg K_{m|n}$ для різних значень I розчину, які ілюструють залежності $\lg K_{m|n} = f(I)$ і можуть бути використаними при розрахунках термодинамічних констант утворення йонних пар, про які вже йшла мова вище. Дослідження проводилося в інтервалі йонних сил розчинів достатньому для проведення подальших екстраполяційних операцій.

Нижче наводиться зміст листів “Results” програми CLINP 2.1 за різних йонних сил $I = 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ моль/л.











3.1.3. Розрахунок термодинамічних констант методом Пітцера

Отримані під час розрахунку в CLINP 2.1 логарифми концентраційних констант $\lg K_{m|n}$ залежать від концентрацій вихідних речовин і фонового електроліту, який вводиться для підтримки сталості іонної сили розчину або утворюється під час перебігу реакцій. Отже, $\lg K_{m|n}$ не можуть бути використані як довідковий матеріал, на відміну від термодинамічних $\lg K^0$, які не залежать від концентрації та природи фонового електроліту.

Значення логарифмів концентраційних констант для різних іонних пар та відповідних значеннях іонної сили I , моль/л (табл. 3.1) було використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$ утворення ПВА. Значення $\lg K^0$ розраховували методом Пітцера [18, 59, 60] шляхом екстраполяції залежності $\lg K_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л.

Таблиця 3.1 – Концентраційні константи $\lg K_c^0$ реакцій за різних йонних сил I , моль/л

Залежності для реакції утворення йонних пар з мономерного WO_4^{2-} наведено на рис. 3.4. Вони мають типовий для такого роду кривих вигляд і відповідають тим рівнянням, які Пітцер запропонував для проведення операції екстраполяції.

Рис. 3.4 – Розрахунок термодинамічних констант реакції утворення йонних пар з мономерного WO_4^{2-} , позначених маркерами: 1 – $[\text{Co}^{2+}, \text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, 2 – $[\text{Co}^{2+}, \text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, 3 – $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$, 4 – $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$.

Результати розрахунку $\lg K^0$ реакцій утворення йонних пар з мономерного WO_4^{2-} зведено до табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Термодинамічні константи $\lg K^0 (S_0^2)$ реакцій за $T=298,15 \text{ K}$

В літературних даних [19] зазначено, що для процесу утворення паравольфрамат Б-аніону за реакцією, $\lg K^0 (S_0^2) = 118,66 (0,0896)$ $T=298,15 \text{ K}$:



Можна розрахувати термодинамічну константу $\lg K^0 (S_0^2)$ для процесу:

На сьогоднішній день термодинамічних констант утворення протонованих форм паравольфрамат Б-аніону не наведено.

Наявність термодинамічних констант утворення робить можливим визначити величини стандартних енергій Гіббса взаємних переходів між аніонами в розчині: $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K^0$ або $\Delta G^0 = -2,303 R \cdot T \cdot \lg K^0$. Це дозволяє оцінити термодинамічну ймовірність таких взаємних переходів, проте ні в якому випадку не кінетичну.

Таблиця 3.3 – Розрахунок значень стандартних енергій Гіббса (ΔG^0) утворення йонних пар з мономерного WO_4^{2-}

З літературних даних [19] для процесу утворення паравольфрамат Б-аніону за реакцією, взяте значення $\Delta G^0 = -676,30$ кДж/моль $T=298,15$ К.

Можна розрахувати стандартну енергію Гіббса (ΔG^0) утворення йонної пари:

Розраховані значення ΔG^0 утворення йонних пар з мономерного WO_4^{2-} , представлені в табл. 3.3, доповнюють існуючі дані термодинамічних характеристик оксоаніонів вольфраму (+6) і можуть бути рекомендовані до використання в якості довідкових даних.

3.2 Взаємодія кобальту (II) нітрату з підкисленим водним розчином натрію вольфрамату ($Z = 1,00$)

Система WO_4^{2-} (моль/л) – H^+ (моль/л) – Co^{2+} (моль/л) – H_2O , витримувалася за кімнатної температури приблизно тиждень до утворення перших кристалічних зародків. Ще через два тижні червоні кристали були виокремлені та промиті холодною дистильованою водою, після цього сушилися на повітрі добу.

Склад отриманої сполуки $\text{Na}_4\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{66,5}\text{H}_{51}$ встановлювався методами хімічного елементного аналізу (табл. 3.4) та скануючої електронної мікроскопії (табл. 3.5).

Таблиця 3.4 – Результати хімічного елементного аналізу

Рис. 3.5 – SEM-зображення $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$: вказані зони, в яких був виконаний елементний аналіз (табл 3.5)

Таблиця 3.5 – Мольне відношення* елементів Na : Co : W в різних зонах

На рис. 3.6 наведені SEM-зображення поверхні солі $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$, яка має форму пластинок та розмір зерен становить 172,05-276,59 нм.

Рис. 3.6 – SEM-зображення поверхні солі $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ у 5000 та 20000-кратному приближенні.

На мікрофотографіях порошоків солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні, та спостерігається рівномірний розподіл Na, Co, W, O без сегрегацій і ліквацій, що підтверджує однофазність продуктів (рис. 3.7).

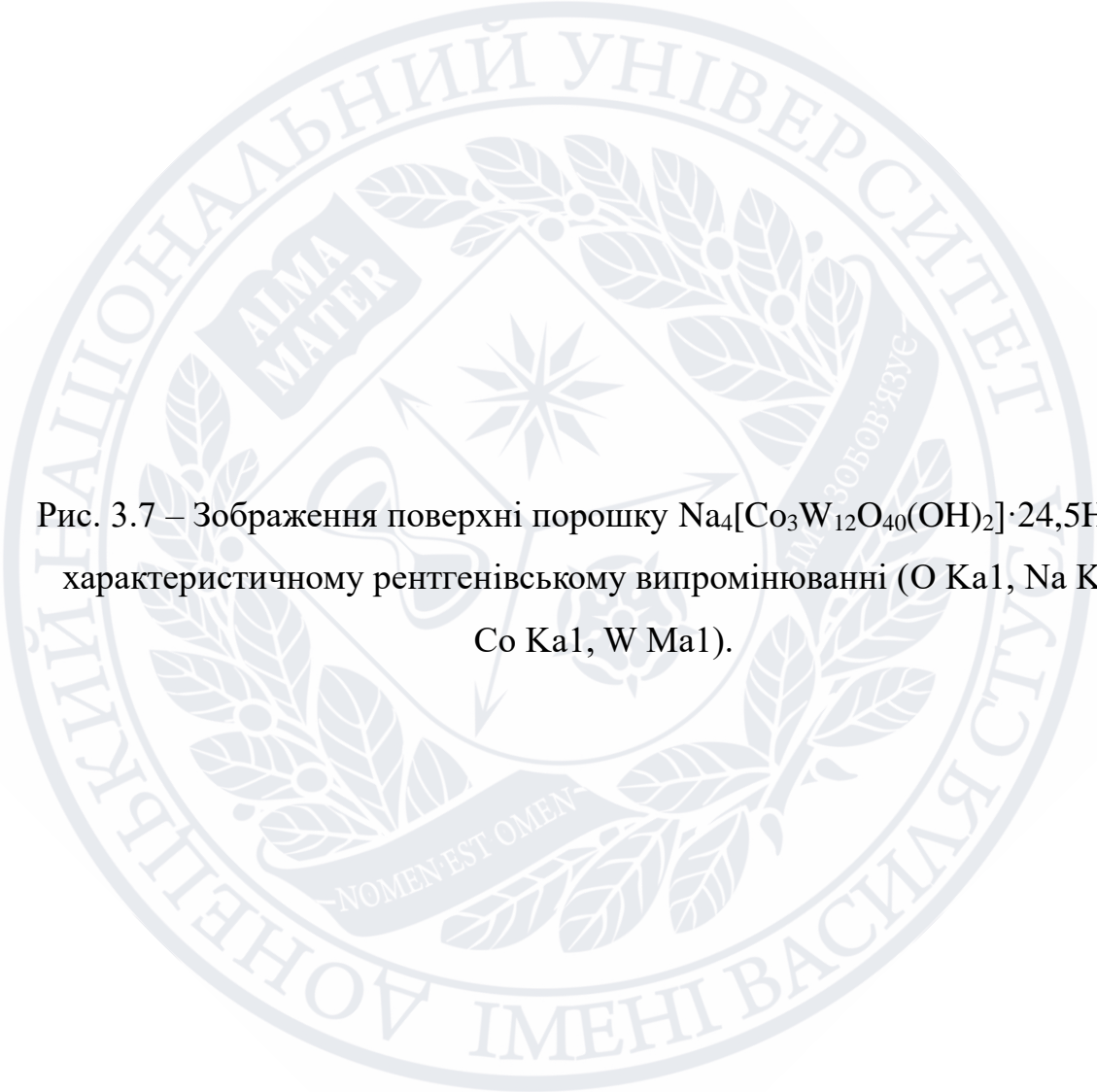


Рис. 3.7 – Зображення поверхні порошку $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні (O Ka1, Na Ka1, Co Ka1, W Ma1).

ІЧ-спектроскопічний (рис. 3.8) аналізи виділеної сполуки, вказує на те, що отримана сіль $\text{Na}_4\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{66,5}\text{H}_{51}$ відноситься до паравольфраматів Б та має склад $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$. ІЧ-спектр виділеної солі (рис. 3.7) за положенням максимумів поглинання коливань у каркасі W-O-W надійно узгоджуються з раніше визначеними для солей із аніоном паравольфрамату Б і різними катіонами [56-58].

Рис. 3.8 – ІЧ-спектр $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$.

Таким чином елементний аналіз у сукупності з ідентифікацією паравольфрамат-аніону свідчить про утворення кристалогідрату середнього паравольфрамату натрію-кобальту. Утворення такої солі цілком ймовірне у випадку надлишку по відношенню до йонної пари катіонів кобальту.

ВИСНОВКИ

1. Проведено рН-потенціометричне титрування системи $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ в інтервалах кислотності $Z = 0,74 - 1,68$ ($I = 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ (моль/л)) з подальшим моделюванням, яке показало, що за цієї кислотності гетерополіаніони Андерсона не утворюються.

2. Методом кондуктометрії та математичного моделювання показано утворення йонних пар $[\text{Co}^{2+}, \text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{Co}^{2+}, \text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{5-}$.

3. Розраховані логарифми концентраційних та термодинамічних констант утворення йонних пар і наведено діаграму їх розподілу.

4. Розроблено методику синтезу і синтезовано новий подвійний паравольфрамат Б натрію-кобальту $\text{Na}_4[\text{Co}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. M.T. Pope. – Berlin: Springer-Verlag. 1983. – P. 12-13.
2. Berzelius J. Poggendorff's. Ann Phys-1826.-V. 6. P. 369-380.
3. Svanberg. L., Struve H. On the atomic weight of Molybdenum and some of its compounds. *J. Prakt. Chem.* 1848 V. 44. P. 257,291.
4. Wassermann K., Palm R., Lunk H.-J. Condensation of Keggin anions containing chromium(III) and aluminum(III), respectively. 1. Synthesis and X-ray structural determination of $[\{A-\alpha\text{-SiO}_4\text{W}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_3\text{Cr}_3\}_2(\text{OH})_3]^{11-}$. *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 5029-5036.
5. Miolati A., Pizzighelli R. Zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen. *J. Prakt. Chem.* 1908. V. 77 P. 417-456.
6. Pauling L. The principles determining the structure of complexionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. V.51. P.1010-1026.
7. Keggin, J.F. Structure of the molecule of 1 2-phosphotungstic acid. *Nature.* 1933. V 131. P. 908-909.
8. Bradley A. J., Ilingworth J. W. Theory of the Properties of Metals and Alloys *Proc. Roy. Soc A.* 1936. V. 157. P.113-116
9. Evans H. T., Jr. The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates. *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. P. 1291-1292
10. An H., Wang E., Xiao D., Li Y., Xu Li. Self-assembly of a novel 3D open framework from Anderson-type polyoxoanions. *Inorg. Chem. Com.* 2005. V. 8., №. 3. P. 267-270.

11. Shimaо E. The Structure of $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ Ion in the Crystal of Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate. *Bull. Soc. Chem. Japan*. 1967. V. 40. P. 1609-1613.
12. John W. van Put. Crystallisation and Processing of Ammonium Paratungstate (APT). *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. 1995. V. 13., №. 1-3. P. 61-76.
13. Kirilenko O., Berichter H. Structural Evolution of Ammonium Paratungstate During Thermal Decomposition. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. T. Ressler. Berlin 2005. P.71.
14. Redkin A.F. Raman Spectra of Tungsten-Bearing Solutions / A.F. Redkin, G.V. Bondarenko/ *J. Solution Chem*. 2010. V. 39. P. 1549-1561.
15. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny / A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos [et al.] // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136, №. 1. P. 1-19.
16. Hastings J.J. Howarth O.W. A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstate. *J.Chem. Soc. Dalton Trans*. 1992. P. 209-215.
17. Sun C.Y., Liu S.X., Xie L.H. Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers. *J. Solid State Chem*. 2006. V. 179, № 7. P. 2093-2100.
18. Кабанов В.Я., Спицын В.И. Исследование механизма образования водных высокомолекулярных вольфраматов методом инфракрасной спектроскопии. Докл. АН СССР. 1963. Т. 148, № 1. С. 109-112.
19. Радіо С. В Рівноваги в розчинах ізополівольфрамат-аніонів та їх солі з двозарядними катіонами : дис. д-ра к.х. наук : 02.00.01 / Донецьк. дон. нац. ун-т. Донецьк 2010. 66 с.

20. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. –288 с.
21. Corsini A., Subramanian K.S. Studies of tungstate solutions in acid medium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978. Vol. 40. P. 1777-1779.
22. Freedman M.L. Polymerization of anion: The hydrolysis of sodium tungstate and of sodium chromate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 9. P. 2072-2076.
23. Chojnacka J., Czpeirski L., Szymeczko B. Slow reactions of formation of polytungstates. *Rocz. Chem.* 1973. Vol. 47, № 10. P. 1831-1839.
24. Ильясова А.К. К изучению образования поливольфраматов в растворе. Коорд. химия. 1979. Т. 5, № 3. С. 395-403.
25. Cruywagen J.J., van der Merve I.F.J. Tungsten (VI) equilibria: A potentiometric and calorimetric investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. № 7. P. 1701-1705.
26. Розанцев Г.М., Лысенко О.Н., Белоусова Е.Е. Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде. *Журн. неорганической химии.* 2000. Т. 45, № 10. С. 1761-1767.
27. Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе. *Журн. неорганической химии.* 1998. Т. 43, № 11. С. 1894-1899.
28. Ng K.Y.S., Gulari E. Spectroscopic and scattering investigation of isopoly-molybdate and tungstate solutions. *Polyhedron.* 1984. Vol. 3, № 4. P. 1001-1011.
29. Казанский Л.П., Федотов М.А., Спицын В.И. Химические сдвиги кислорода-17 в полиоксовольфраматах. Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, № 6. С. 1376-1379.

30. Himeno S., Yoshihara M., Maekawa M. Synthesis of a novel voltammetrically active isopolyoxotungstate anion, $[\text{H}_6\text{W}_{18}\text{O}_{60}]^{6-}$. *Inorg. Chem. Comm.* 2001. Vol. 4, № 1. C. 5-8.
31. Walanda D.K., Burns R.C., Lawrance G.A. Electrospray mass spectrometry of aqueous solutions of isopolyoxotungstates. *J. Clust. Sci.* 2000. Vol. 11, № 1. C. 5-28.
32. Evans H.T., Prince B. Location of internal hydrogen atoms in the paradodecatungstate polyanion by neutron diffraction. *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105, № 14. P. 4838-4839.
33. Koutsospyros A., Braida W., Christodoulatos C. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 136, № 1. P. 1-19.
34. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. *Kluwer Academic. Plenum Publishers.* 1999. P. 173-178.
35. Мохосоев М. В., Заяц М. Н. Лошкарева Н. И. Вольфраматы кобальта (II). *Журн. неорган. химии.* 1973. Т. 18, № 7. С. 1829-1835.
36. Sun C. Y., Liu S. X., Xie L.H. Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers. *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179, № 7. P. 2093-2100.
37. Zak Ž., Perůtka J., Havel J. Synthesis and crystal structures of two new cobalt 42-oxododecatungstates, $[\text{Co}_4\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{21}][\text{H}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}_5(\text{H}_2\text{O})_{22}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *J. Alloys Compounds.* 1998. Vol. 281, № 2. P. 169-174.

38. A. Qing-Jiao Kong, Chun-Jing Zhang, Ya-Guang Chen. Synthesis, structure and characterization of three highly-connected 3D inorganic compounds based on paradodecatungstate-B. *Journal of Molecular Structure*. 2010. Vol. 964, № 1-3. P. 82-87.
39. Habibi M. H., Tangistaninejad S., Mirkhani V. $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$: A novel cobalt polyoxometalate catalyst for conversion of epoxides to acetonides. *Catalysis Letters*. 2001. Vol. 75, № 3-4. P. 205-207.
40. Niu J.-Y., Wang Z.-L., Wang J.-P.. Hydrothermal synthesis and structure characterization of a Keggin tungstocobaltate $[Co(2,2'$ -bipy) $]_3]_2H_2[CoW_{12}O_{40}] \cdot 9.5H_2O$. *Polyhedron*. 2004. Vol. 23, № 5. P. 773-777.
41. Server-Carrió J., Bas-Serra J., González-Núñez M. E. Synthesis, characterization, and catalysis of β - $[(Co^{II}O_4)W_{11}O_{31}(O_2)_4]^{10-}$, the first Keggin-based true heteropoly dioxygen (peroxo) anion. Spectroscopic (ESR, IR) evidence for the formation of superoxo polytungstates. *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 5. P. 977-984.
42. Xie J., Abrahamsa B. F., Wedd A. G. Facile assembly of hybrid materials containing polyoxometalate cluster anions and organic dye cations: crystal structures and initial spectral characterization. *Chem. Commun.* 2008. P. 576–578.
43. Pang H.-J., Mac H.-J., Peng J., Zhang C.-J., Zhanga P.-P., Su Z.-M. Study of a hydrothermal reaction system of copper, imidazole and polyoxometalates: selective assembly of a 3D porous metal–organic pseudo-rotaxane framework and encapsulation of polyoxometalate clusters. *CrystEngComm*. 2011, Vol. 13, P. 7079-7085
44. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Химия. 1965. 975 с.

45. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико–аналитических работ. Наука. 1964. 400 с.
46. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. Химия. 1970. 360 с.
47. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия / Н.П. Комарь. –Харьков: Вища школа, 1983. –208 с.
48. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. –М: Изд-во иностр. лит, 1952. –628 с.
49. Мерный С.А. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа / С.А. Мерный, С.Д. Коняев, Ю.В. Холин // Вестник Харьковского университета. –1998. –№ 2. –С. 112-120.
50. Большев Л.Н. Таблицы математической статистики / Л.Н. Большев, Н.В. Смирнов. –М: Наука, 1983. –416с.
51. 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, № 19. P. 2300-2308.
52. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. 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.
53. Pitzer K.S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, № 2. P. 268-277.
54. Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl. Chem.* 2002. Vol. 74, № 11. P. 2169-2200.

55. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. Vol.374. P.796-805.
56. Gumerova N. I., Kasyanova K. V., Rozantsev G. M., Baumer V. N., Radio S.V. Synthesis and crystal structure of potassium-nickel heteropoly hexatungstonickelate (II) $K_3Ni_{0.5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$ with Anderson-type anion and potassium-nickel paratungstate B $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$. *J. of Cluster Science.* 2015. Vol. 26, No. 4. P. 1171-1186.
57. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; et al. Synthesis and Crystal Structure of Hydrogen Strontium Paratungstate $Sr_{4.5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55, No. 5. P. 683–691.
58. Radio S. V., Rozantsev G. M.; Baumer, V. N., et al. Crystal Structure of Nickel Paratungstate B $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$. *J. Struct. Chem.* 2011. Vol. 52, No. 1. P. 111–117.
59. Cordis V., Tytko K.-H., Glemser O. Über isopolywolframatfeststoffe und deren beziehung zu isopolywolframationen in wäßriger lösung. *VZ. Naturforsch.* 1975. Vol. 30b, № 11-12. P. 834-841.
60. George B.L., Aruldas G., Botto I.L. Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate, $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 26H_2O$. *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. Vol. 11, № 21. P. 1421-1423.