

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДОНЕЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ЛИННИК ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА

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

ПОВЕДІНКА ОРТРВНАДАТ-АНІОНІВ В ПІДКИСЛЕНИХ
 10^{-3} - 10^{-2} МОЛЬ/Л РОЗЧИНАХ

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

Линник Т.В. Поведінка ортованадат-аніонів в підкислених 10^{-3} - 10^{-2} моль/л розчинах.. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020. – 58 с.

Досліджено процес поліконденсації в водно-диметилфосфорамідному розчині ортованадату натрію за температури 25°C в інтервалі кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{VO}_4^{3-}) = 0 \div 3,5$. За результатами рН-потенціометричного титрування з подальшим математичним моделюванням за допомогою програми CLINP 2.1 запропоновано моделі рівноважного утворення ізополіванадат-аніонів, які задовільно описують процеси, що відбуваються в розчині. Для реакцій комплексоутворення у водно-диметилфосфорамідному розчині системи $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{HNO}_3 - (\text{NaNO}_3) - \text{H}_2\text{O} - \text{ДМФА}$ з $C(\text{Na}_3\text{VO}_4) = 10^{-3}$ - 10^{-2} моль/л, при іонній силі $\mu(\text{NaNO}_3) = 0,1 \div 0,5$ моль/л та $\varphi \text{ ДМФА} = 50\%$ методом quazi-Newton вперше розраховано логарифми концентраційних, а методом Пітцера термодинамічних констант утворення. Визначено стандартні енергії Гіббса утворення і дано оцінку можливості перебігу реакцій між запропонованими формами ізополіванадат-аніонів у дослідженому розчині. Вперше побудовані діаграми розподілу ізополіванадат-аніонів в водно-ДМФА розчині в залежності від кислотності середовища і визначено області домінування окремих форм іонів, що дозволило синтезувати їх солі з катіоном натрію.

Ключові слова: ізополіванадат-аніон, концентраційні та термодинамічні константи, стандартна енергія Гіббса утворення, діаграми розподілу, рН-потенціометрія, водно-ДМФА розчин, моделювання, ізополіванадати натрію.

Табл. 10. Рис. 24. Бібліограф.: 89 найм.

ANNOTATION

Linnik Tatiana. The behavior of orthovanadate anions in acidified 10^{-3} - 10^{-2} mol/l solutions. Specialty 102 Chemistry. Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2020. – 58p.

In the master's work the process of polycondensation in aqueous-dimethylformamide solution of sodium orthovanadate at a temperature of 25°C was investigated in the acidity range $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{VO}_4^{3-}) = 0 \div 3,5$. The results of the pH-potentiometric titration were followed by mathematical modeling using the CLINP 2.1 program. According to the results of the titration, the models of equilibrium formation of the isopolyvanadate-anions, which satisfactorily describe processes in solution, are proposed. For complexformation reactions in the aqueous-dimethylformamide solution of the system $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{HNO}_3 - (\text{NaNO}_3) - \text{H}_2\text{O} - \text{DMFA}$ with $C(\text{Na}_3\text{VO}_4) = 10^{-3}$ - 10^{-2} mol·L⁻¹, the ionic strength $\mu(\text{NaNO}_3) = 0,1 \div 0,5$ mol·L⁻¹ and φ DMFA=5vol.%, the concentration constants logarithms were first calculated by quazi-Newton method, and thermodynamic formation constants – by the Pitzer method. The standard Gibbs formation energies were determined and the possibility of reactions between the proposed forms of isopolyvanate-anions in the investigated solution was evaluated. For the first time the diagrams of isopolyvanate-anions distribution in aqueous-DMF solution depending on the medium acidity are constructed. The areas of dominance of individual ion-forms are determined, which allows to synthesize their salts with sodium cation.

Keywords: isopolyvanadate anion, concentration and thermodynamic constants, standard Gibbs formation energy, distribution diagrams, pH potentiometry, aqueous-DMFA solution, modeling, sodium isopolyvanate.

Tabl. 10 . Fig. 24. Bibliography: 89 items.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ІЗОПОЛІВАНДАТИ (V)	8
1.1 Стан іонів ванадію (V) у водних розчинах	8
1.2 Синтез, структура та властивості поліванадатів	14
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	21
2.1 Характеристика вихідних речовин	21
2.2 Методика експерименту і методи дослідження.....	21
2.3 Методика розрахунку концентраційних констант рівноваги	23
2.4 Методика розрахунку термодинамічних констант рівноваги.....	25
2.5 Методика розрахунку середньозважених логарифмів констант утворення.....	27
РОЗДІЛ 3. ІЗОПОЛІВАНДАТ-АНІОНИ	29
3.1 Моделювання в водно-ДМФА системі з $C^o(\text{VO}_4^{3-})=0,001$ моль / л.....	29
3.2 Моделювання у водно-ДМФА системі з $C_o(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль / л.....	36
3.3 Вивчення залежності стану іонів ванадію (v) від іонної сили розчину. Термодинамічні константи	40
3.4 Обговорення стану іонів ванадію (v) у водних розчинах.....	41
3.5 Синтез і властивості сполук ванадію (v).....	45
ВИСНОВКИ	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ	49

ВСТУП

Ванадатні ізополіаніони (ІПА) мають загальну формулу $(M_mO_y)^x$, де $M-V$ в вищому ступеню окислення має відповідне співвідношення іонного радіусу і заряду і здатний давати $d\pi$ -р π зв'язок з киснем, а кисневі поліедри здатні сполучатися вершинами або ребрами [1]. Діапазон застосування індивідуальних ванадатів досить широкий і включає в себе такі області, як промисловий синтез, аналітична хімія, медицина, електроніка та багато інших [2].

Так сполуки ІПА з металами I, II, III груп та РЗЕ виявляють ряд цікавих властивостей, що дозволяють використовувати їх в якості каталізаторів промислових органічних синтезів, люмінесцентних композицій, ефективних модифікаторів для варіювання електрофізичних властивостей кераміки, іонообмінників, інгібіторів полум'я, та ін. [3]). Останнім часом ведуться розробки нетоксичних препаратів, ефективних при лікуванні СНІДу, раку молочної залози, легень і саркоми, які містять $[A]_m[M_xM'_{6-x}O_{19}]$ (где A – лужний метал, NH_4^+ , алкіламмоній; M и M' – Mo , W , Nb , V ; $m=1-8$, $x=1-5$) [4-6]. Настільки широке використання ІПА в складі різноманітних нових матеріалів, в тому числі і медичного призначення, пред'являє до них високі вимоги щодо стехіометричного складу, які можна виконати лише при наявності надійних методик синтезу цих сполук. У той же час умови синтезу ІПА з водно-органічних розчинів до сих пір не оптимізовані через відсутність системного вивчення поведінки цих аніонів при різній кислотності середовища.

У літературі наведено суперечливі дані про зони домінування ванадієвих ІПА, дуже мало відомостей про їх стійкість і термодинамічні характеристики навіть для водних розчинів, а для водно-органічних вони просто відсутні. Дослідження взаємодії в водно-органічних системах з залученням комплексу сучасних фізико-хімічних і математичних методів

дозволить розширити питання про стан іонів, про константи утворення, про склад і будову ізополіссполук ванадію (V).

Ось чому вивчення поведінки ІПА в водно-органічних розчинах є актуальною як в теоретичному, так і в практичному аспекті проблемою.

Цілі і завдання дослідження. Метою даної роботи було вивчення стану ізополі-ванадатних аніонів у водно-діметилформамідних розчинах і термодинамічні характеристики їх утворення.

Відповідно до поставленої мети вирішувались такі основні завдання:

- Вивчити рівновагу процесів комплексоутворення іонів ванадію (v) у водно-діметилформамідному (ДМФА, 5 об.%) розчинах;- Обчислити для індивідуальних ІПА термодинамічні характеристики;- Встановити зони домінування ізополіаніонів в H_2O -ДМФА(5 об.%) розчинах.

Об'єкт дослідження - індивідуальні ізополіванадат-аніони в водно-діметилформамідному розчині.

Предмет дослідження -комплексоутворення ванадатних, аніонів у водно-діметилформамідних розчинах, концентраційні та термодинамічні константи поліконденсації, стан ізополіванадат-аніонів.

Методи дослідження. Процеси, що протікають при підкисленні розчинів, вивчалися методом рН-потенціометрії з подальшим математичним моделюванням, визначенням зон домінування, розрахунком складу і кількісних характеристик ІПА, що утворюються в розчині. Елементний склад отриманих сполук визначався методами хімічного аналізу. Склад, будова і властивості сполук, а також присутність в їх складі ОН-груп і молекул H_2O , контролювалися методами ІЧ-спектроскопії, і рентгенофазового аналізу.

Наукова новизна роботи. Запропоновано невивчений раніше стан іонів ванадію (v) в розведених водно-діметилформамідних (ДМФА, 5 об.%) розчинах. Показано, що утворення ІПА перебігає через ряд послідовно-паралельних процесів, а при кислотності $Z < 0,50$, як і у водних розчинах, існує аніон $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, з якого утворюються лінійні ізополіванадати. Обчислені термодинамічні константи і енергії Гіббса утворення індивідуальних ІПА.

Практична цінність отриманих результатів. Отримані в магістерській роботі результати доповнюють хімію поліоксометаллатов даними про стан ванадатних аніонів в водно-диметилформамідних розчинах. Діаграми розподілу, концентраційні та термодинамічні константи, енергії Гіббса утворення індивідуальних ПІА є довідковим матеріалом. Визначення областей домінування окремих іонів в залежності від концентрації розчину дозволяє легко створювати експресні методики синтезу будь-яких ізополіоксованадатів.

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

Стан іонів Ванадію (V) у водно-ДМФА розчині / Линник Т.В., Дуванова Е.С., Попова А.В., Розанцев Г.М. // Тези доповіді Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 29 квітня 2020. – Житомир. – С. 148.

Положення, що виносяться на захист:

1. Поліконденсація в підкислених водно-диметилформамідних розчинах ортованадат-аніону з $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-})=0,001-0,01$ моль/л;
2. Концентраційні та термодинамічні константи утворення ізополіванадат-аніонів;
3. Стан аніонів ванадію (5+) у водно-диметилформамідних розчинах.

Структура роботи. Магістерську роботу викладено на 58 сторінках, що містять 10 таблиць і 24 рисунка. Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних посилань, що включає 89 найменувань.

РОЗДІЛ 1

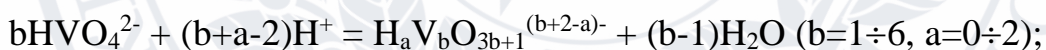
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

ІЗОПОЛІВАНДАТИ (V)

Проведений аналіз літературних джерел свідчить про те, що дослідження стану ізополіванадатних аніонів в водно-органічних середовищах на теперішній час майже не виконувалися. Тому в літературному огляді аналізується стан іонів ванадію в водному розчині. Слід зазначити, що така інформація буде корисною з причини того, що стани іонів вольфраму в водних та водно-органічних розчинах доволі схожі і по аналогії цього можна чекати і від ванадію.

1.1 Стан іонів ванадію (V) у водних розчинах

За багато років досліджень сформувався якісь загальні уявлення про стан іонів ванадію (v) у водних розчинах. Отримані багатьма авторами дані в принципових питаннях узгоджуються між собою і свідчать про наявність в лужному, нейтральному і слабокислому середовищах трьох протяжних зон поліконденсації іонів ванадію (v) в розчині. Перша зона ($Z = 0-1,75$) відповідає утворенню лінійних поліванадатів ($Z = C^{\circ}(\text{H}^+) / C^{\circ}(\text{X})$, де $C^{\circ}(\text{H}^+)$ - загальна концентрація H^+ в розчині, $C^{\circ}(\text{X})$ - концентрація VO_4^{3-} :



друга зона ($Z=1,75-2,30$) – утворенню метаполіванадатів:



а третя зона ($Z=2,40-3,00$) – утворенню декаванадатів:



До теперішнього часу дискутується питання про протяжність областей існування цих іонів і про ступінь їх поліконденсації. З літературних даних відомо кілька версій, найбільш переконливі з яких має сенс розглянути докладніше.

У монографії Поупа [3] узагальнені думки авторів, які вважають, що в розчинах в залежності від рН існує розподіл іонів, показане на рис. 1. 1. Ця діаграма заснована на результатах вивчення наведених вище рівноваг і

представлена тільки в якості основи для обговорення, так як ясно, що лінія розділу між різними формами іонів досить умовна і залежить не тільки від концентрації ванадію (v) і рН, а й від іонної сили, природи протівіона і температури, що не враховувався Поупом при узагальненні. Відомо, що стан цих іонів у водних розчинах помітно залежить від концентрації.

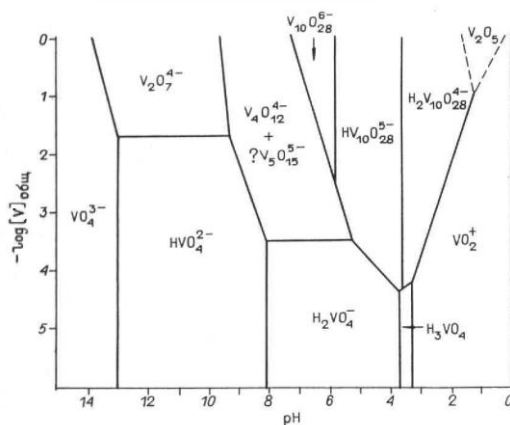


Рисунок 1.1 – Діаграма розподілу частинок ванадію (v) в водному розчині [3]

Результати попередніх досліджень показують, що іони ванадію (v) при C менш за 10^{-4} моль / л при всіх значеннях рН існують в мономерній формі. При підкисленні розчину протікає протонування, а потім поліконденсація. Відомо, що в розведених розчинах процеси протонування і поліконденсації йдуть одночасно, а в концентрованих- більшою мірою протонування, ніж полімеризація [7]. Аж до 80-х років вважалося, що в зоні $Z = 0-1,00$ існує тільки діполіванадат, хоча ще в 1957р. Лефевр [8] припускав можливу наявність в розчині $V_4O_{13}^{6-}$. У наступні роки методами потенціометричного титрування та ЯМР в зоні $Z = 0-1,75$ було виявлено існування лінійних $V_3O_{10}^{5-}$, $HV_3O_{10}^{4-}$, $V_4O_{13}^{6-}$ і $HV_4O_{13}^{5-}$ [9-13] та визначено константи реакцій їх утворення. Трохи пізніше Івакін зі співавторами [10] підтвердили ці дані і порівняли в таблиці 1.1 константи рівноваги, які узгоджуються між собою, крім K_{13} , значення якої у різних авторів непорівнянні. Дані ЯМР і потенціометричних досліджень в роботах [9] і [10] узагальнені на діаграмі (рис. 1.2). При порівнянні діаграми з попередньою (рис. 1.1 можна відзначити ряд відмінностей. В області рН ~ 10 крім діванадат-іонів виявлені три- і

тетраванадат-іони, в області метаванадат-іонів замість H_2VO_4^- присутній іон VO_3^- , а при високих концентраціях є чітка межа існування іонів $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ і $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$.

Таблиця 1.1 – Константирівноваги реакцій утворення ванадат-іонів.*

№	Реакція	c_v , моль/л	Метод [лит-ра]	$\lg K_{m,n}; \lg K_{m+1,n}^{\text{II}}$
1	$\text{H}^+ + \text{HVO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{VO}_4^-$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_{11} = 7,1$ $= 7,91 \pm 0,05$
2	$2\text{HVO}_4^{2-} = \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ПТ [8] ЯМР [13] ПТ [10]	$\lg K_{02} = 1,24$ $= 1,39 \pm 0,12$ $= 1,24 \pm 0,01$
3	$\text{H}^+ + \text{V}_2\text{O}_7^{4-} = \text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ПТ [8] ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_{12}^{\text{II}} = 9,06$ $= 8,9$ $= 9,34 \pm 0,06$
4	$\text{H}^+ + 3\text{HVO}_4^{2-} = \text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_{13} = 21,1 \pm 0,1$ $= 12,61 \pm 0,1$
5	$\text{H}^+ + \text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} = \text{HV}_3\text{O}_{10}^{4-}$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_{23}^{\text{II}} \approx 8,9$ $= 9,33 \pm 0,10$
6	$2\text{H}^+ + 4\text{HVO}_4^{2-} = \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 4 \cdot 10^{-2}$	ЯМР [10] ПТ [10]	$\lg K_{24} = 23,5^{**}$ $= 22,97$
7	$\text{H}^+ + \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} = \text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ЯМР [10] ПТ [10]	$\lg K_{34}^{\text{II}} \approx 9,0$ $= 9,34 \pm 0,06$
8	$4\text{H}^+ + 4\text{HVO}_4^{2-} = \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ПТ [8] ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_{44} = 40,6$ $= 40,01 \pm 0,3$ $= 42,09 \pm 0,07$
9	$5\text{H}^+ + 5\text{HVO}_4^{2-} = \text{V}_5\text{O}_{15}^{5-} + 5\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ЯМР [10] ПТ [10]	$\lg K_{55} = 50,05^{**}$ $= 52,64 \pm 0,15$
10	$2\text{H}^+ + \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} = \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ПТ [8] ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_{44}^{\text{II}} = 17,3$ $= 16,51 \pm 0,22$ $= 19,12$
11	$5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} = 4\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$	$5 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$ $10^{-1} - 10^{-2}$	ЯМР [9] ПТ [10]	$\lg K_5 = 0,14 \pm 0,26$ $= 0,10 \pm 0,66$

* ЯМР – ядерний магнітний резонанс, ПТ – потенціометричне итрування.

** Розраховано за даними [10]: $\lg K_{24} = \lg K_{44} - \lg K_4$; $\lg K_{55} = (\lg K_5 + 5 \cdot \lg K_{44}) / 4$,
індекси m и n означають число протонів і йонів HVO_4^{2-} , з яких утворився йон.

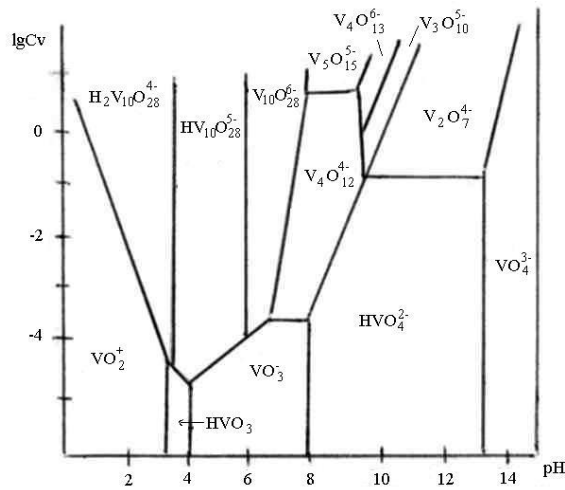


Рисунок 1.2 – Діаграма стану ванадія (v) в розчинах [9] і [10]

Невідповідності в діаграмах 1.1 і 1.2 очевидні і вимагали додаткової перевірки. Методами рН-потенціометрії і ЯМР ^{51}V , Петерсон із співавторами [12, 13] вирахували константи утворення наступних іонів ванадію (v) в розчині: VO_4^{3-} ; HVO_4^{2-} ; H_2VO_4^- ; $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$; $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$; $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$; $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$; $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$; $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$; $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; $\text{H}_a\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-a)-}$ ($a=1-3$); VO_2^+ , а сумлінні частинки VO_3^- и HVO_3 не виявили (табл. 1.2).

Результати проведених вище досліджень дозволили досить повно представити ситуацію в області існування лінійних ізополіванадатних аніонів. В області утворення циклічних метаванадат-аніонів картина не настільки зрозуміла, тому варто розглянути її докладніше. Підкислення розчинів ванадію (v) до $\text{pH} = 7-9$ призводить до утворення, поряд з лінійними поліванадат-іонами, метаванадата-іонів (VO_3^-)_n Єдиної думки про ступінь поліконденсації останніх немає. Ще в 50-60-х роках передбачалося, що метаванадат існує в формі тримера $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ [8], а дані седиментаційного аналізу, криоскопії, потенціометрії і дифузії заперечували можливість існування тетрамера $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$. У більш пізніх роботах [3, 9, 10, 12, 13] на підставі даних потенціометрії і ЯМР було підтверджено наявність в розчині іонів $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, а також постулювалося існування пентамера $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$.

Таблиця 1.2 – Константи утворення ванадатів і ЯМР-характеристики.*

(p, q)	lg $\beta_{p,q}$	Формула	δ/ppm
(-1, 1)	---	VO_4^{3-}	---
(0, 1)	---	HVO_4^{2-}	-537
(1, 1)	7,92	H_2VO_4^-	-560
(0, 2)	0,67	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	-560
(1, 2)	10,59	$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	-562
(2, 2)	18,61	$\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$	-573
(2, 4)	22,80	$\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$	~ -566, ~ -574
(3, 4)	31,9	$\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$	
(4, 4)	41,68	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	-576,4
(5, 5)	51,98	$\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$	-584,5
(14, 10)	131,33	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	-422, -496, -513
(15, 10)	137,33	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	-424, -500, -516
(16, 10)	141,07	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	-425, -506, -524
(17, 10)	142,70	$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$	-427, -515, -534
(3, 1)	14,88	VO_2^+	-545

* (p, q) – коефіцієнти в рівнянні реакції: $p\text{H}^+ + q\text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow (\text{H}^+)_p(\text{HVO}_4^{2-})_q$.

Слід згадати, що Інграм і Бріто [14] ще в 1964 році припустили, що в залежності від концентрації ванадію (v) в розчині, існування метаванадата-іона можливо як у формі тримера, так і в формі тетрамера, що пізніше і підтвердили роботи Сальникова з співавторами [15]. Таким чином, можна зробити висновок, що в розчині присутні як три-, так і тетрамерні метаванадієві форми, проте так і не з'ясовані області існування цих іонів, а також не ясно, з якої форми метаванадат-іонів в нейтральній і слабо-кислій областях рН ~ 5-7 здійснюється перехід до декаванадат-іонів, наявність яких встановили ще в 50-і роки Россотті [16, 17]. У 60-ті роки існування декаванадат-іонів в розчині підтверджено спектрофотометричним методом, даними кріоскопії, кондуктометричним титруванням, вимірюванням коефіцієнтів дифузії, а пізніше і іншими методами [3], в тому числі і ЯМР [9, 12, 13].

Разом з тим область безпосередньої рівноваги між мета- і декаванадат-іонами вивчена недостатньо. Пояснюється це тим, що з одного боку,

рівновага між метаванадат- і декаванадат-аніоном встановлюється дуже повільно, а з іншого боку, не можна виключити існування не описаних проміжних форм. Проведений Санніковим зі співавторами розрахунок за методом «ядро-ланки», підтвердив, що в розчинах рівновага встановлюється між тетраядерним і декаядерним ванадатом, а рівновагу між ними досліджували Бектуров і Ільєсова з співавторами [18]. Дослідники відзначають, що іони $V_{10}O_{28}^{6-}$ і $HV_{10}O_{28}^{5-}$ виникають в розчині одночасно, а не послідовно, як це слід було б очікувати і даний процес навряд чи одностадійний. Дійсно, з чотирьохядерного метаванадата з тетраедричним оточенням ванадію десятиядерний ванадат з октаедричним оточенням не може виникнути простим укрупненням, а вимагає перебудови вихідної форми. Цей очевидний факт все ще не знайшов свого пояснення.

Далі з подкисленням розчинів, при достатній концентрації іонів водню, ступінь полімеризації іонів ванадію різко зменшується і декаванадат-іони переходять в оксокатіон VO^{2+} за рівнянням: $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ = 10VO^{2+} + 8H_2O$. Пізніше Івакін А. А. припустив, що відбувається процес приєднання двох катіонів ванадію VO^{2+} до іона декаванадата: $2VO^{2+} + V_{10}O_{28}^{6-} = (VO_2)_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Інші автори [19] вважають, що при підкисленні розчинів декаванадатів до співвідношення $[H^+]: [V^{5+}] \geq 2,6$ або при нейтралізації кислого розчину ванадію (V) випадає червоно-коричневий осад «гідратованого пентаокису». Єдиної думки про хімічну природу і структуру осаду поки немає. Одні вважають його $K_2H_2V_6O_{17}$, інші припускають, що це $NaHVO_2V_5O_{14} \cdot 3,5H_2O$, а в [20] вважають його гідратом додекаванадієвої кислоти складу $H_2V_{12}O_{31} \cdot H_2O \cdot aq$. Єдине, з чим згодні всі автори, так це з тим, що в «гідратованому пентаокису» ванадій має октаедричне оточення по кисню. В останні роки деякі автори [21] вважають, що для найпростішої форми «гідратованого оксиду» ($V_2O_5 \cdot H_2O = 2HVO_3$) характерні рівноваги, обумовлені його амфотерністю: $HVO_3 = VO_3^- + H^+$ ($pK_1=3,7$), $VO_2^+ + H_2O = HVO_3 + H^+$ ($pK_2=3,3$).

В кінці минулого початку нинішнього століття на кафедрі неорганічної хімії ДонНУ в результаті комплексного дослідження була запропонована уніфікована схема стану іонів ванадію (v) (рис. 1.3.), розраховані концентраційні та термодинамічні константи утворення поліаніонів [22-26].

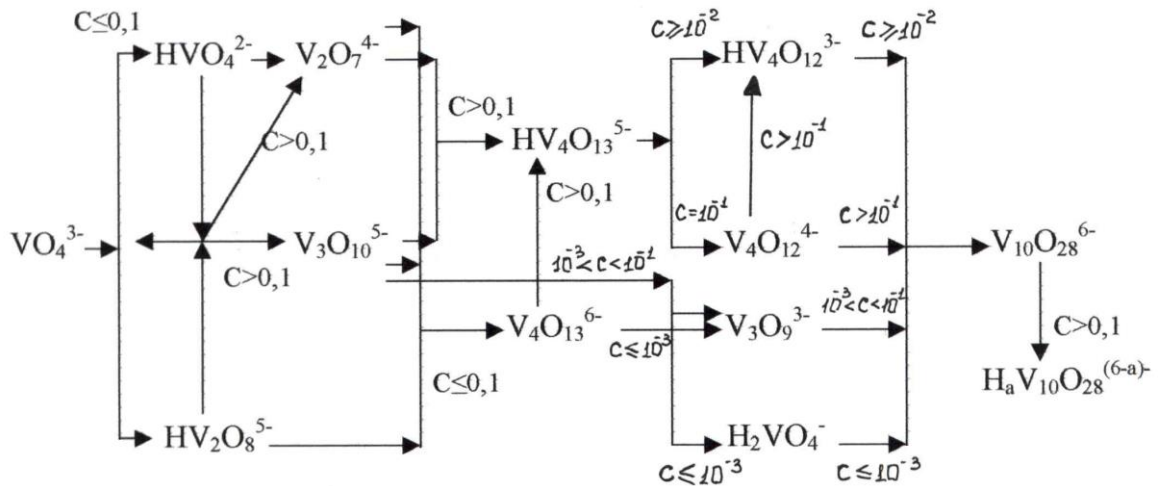


Рисунок 1.3 – схема стану іонів ванадію (v)

Є повідомлення про вивчення не тільки водних, але і водно-органічних розчинів [27,28]. Методом ЯМР ^{51}V , ЕПР і потенціометрії в водно-органічному середовищі ($\text{H}^+ - \text{H}_2\text{VO}_4^- - \text{MAN}$) [27] виявлено аніони, аналогічні добутих у водних розчинах: HVO_4^{2-} , H_2VO_4^- , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$.

1.2 Синтез, структура та властивості поліванадатів

Склад і будова твердих солей ванадію (V), виділених з розчину до $Z \leq 2,0$ і отриманих твердофазним синтезом, найчастіше збігаються. Це підтверджують вивчені методом РФА, ІЧ орто- і діванадати підгрупи Sc і р.з.е. $\therefore \text{MVO}_4$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Ln}$) [29,30,31] і $\text{K}_4\text{Sr}(\text{VO}_3)_6$, $\text{K}_4\text{Ba}(\text{VO}_3)_6$, $\text{Rb}_4\text{Ba}(\text{VO}_3)_6$, $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{VO}_3)_6$ [32], що володіють широкосмуговою люмінесценцією з максимумом спектра світіння в області 490-590 нм.

В основі структури $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [33] лежать зигзагоподібні $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ (рис. 1.4) з кутом $\angle (\text{V}-\text{O}-\text{V}) = 174^\circ$. Автори [34] встановили, що U-образні ланцюжки $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ в $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ побудовані з чотирьох поєднаних вершинами

VO_4 (рис. 1.5). У анионній підґратці $\text{M}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), описаних раніше як $\text{M}_{32}\text{V}_{18}\text{O}_{61}$ [35] знаходяться або ізольовані VO_4 , або V_2O_7 , або нескінченні ланцюжки тетрадрів.

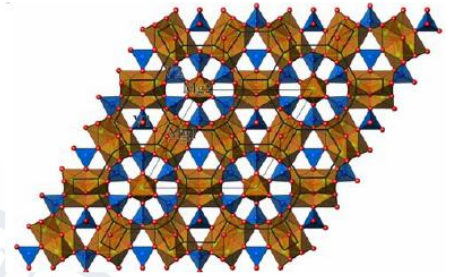
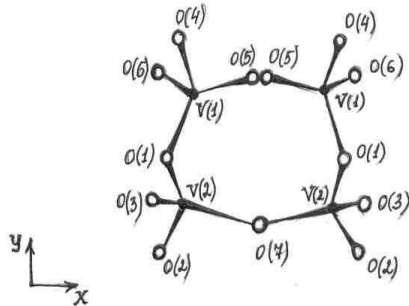
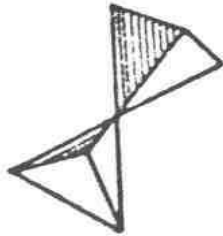


Рисунок 1.4 –
Будова
 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$

Рисунок 1.5 – Проекція
 V_4O_{13} в
площину xy

Рисунок 1.6 –
Структура [36]
 $\text{Mg}_{13.4}(\text{OH})_6(\text{HVO}_4)_2$
 $(\text{H}_{0.2}\text{VO}_4)_6$

З водних розчинів добути: $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaV}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaVO}_3 \cdot 1,89\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а також поліванадати підгрупи Sc і р.з.е. [29]. В системі $\text{Mg}(\text{VO}_3)\text{--VOSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [37] добути $\text{Mg}_x\text{V}_y^{4+}\text{V}_{12-y}^{5+}\text{O}_{31}\text{--}\delta\text{H}_2\text{O}$ ($0,7 \leq x \leq 1,3$, $1,2 \leq y \leq 2,4$, $0,7 \leq \delta \leq 1,4$) ($1,0 \leq \text{pH} \leq 4$; $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 0,43\text{--}9$) і $\text{Mg}_x\text{V}_y^{4+}\text{V}_{6-y}^{5+}\text{O}_{16}\text{--}\delta\text{H}_2\text{O}$ ($0,7 \leq x \leq 0,65$, $y = 1,0$, $0,8 \leq \delta \leq 0,85$) ($6,0 < \text{pH} < 7,0$; $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 0,11\text{--}0,25$). Гідротермальним способом синтезовано $\text{Mg}_{13.4}(\text{OH})_6(\text{HVO}_4)_2(\text{H}_{0.2}\text{VO}_4)_6$ [36], що має топологію алюмосиліката (рис. 1.7). Якщо синтез орто- і діванадатів з розчинів непогано представлений в літературі, то про отримання сполук з іншими ПВА є не так багато відомостей.

Автори [38] виділили з водно-органічного середовища триванадат $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3(\text{V}_3\text{O}_9) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ з аніоном циклічної будови (рис. 1.7), а при випаровуванні розчинника ще і $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3(\text{HV}_4\text{O}_{12})$. Гідротермальним синтезом отримано $\text{HV}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що кристалізується в моноклінній сингонії ($\text{P}21/m$) і червоні кристали $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39], в яких $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ утворений 4-ма спотвореними VO_4 і є бідентатним лігандом між двома групами $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}]^{2+}$, а вся ця тривимірна структура об'єднана силами

Ван-дер-Ваальса. У гідротермальних умовах отримані $[\{\text{Ni}(\text{quaterpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (quaterpy=2,2';6',2'';6'',2'''-кватерпидин) [40] и $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\{(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ [41].

Новий ізополианіон $\text{V}_6\text{O}_{14}^{2-}$ [42] в солі $\text{Co}(\mu\text{-C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2[\text{V}^{4+}_4\text{V}^{5+}_2\text{O}_{14}]$ побудований з тетраедрів V^{5+}O_4 і квадратних пірамід V^{4+}O_5 , об'єднаних в двумерні шари, що зв'язані $[\text{Co}(\mu\text{-C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2]^{2+}$. Поліванадат $\text{V}_4\text{O}_{10}(\mu_2\text{-O})_2[\text{VO}(\text{H-Ciprof})_2]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [43] добуто в гідротермальній реакції в вигляді комплексу с ципрофлоксацином (H-Ciprof).

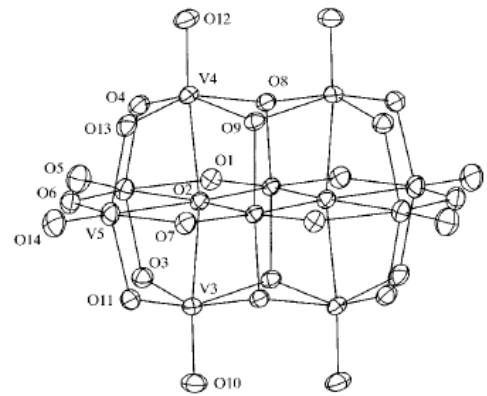
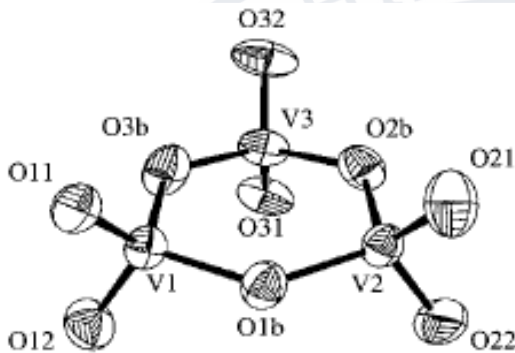


Рисунок 1.7 – Циклічний фрагмент V_3O_9 в $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3(\text{V}_3\text{O}_9) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [38]. Рисунок 1.8 – Структура $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ [44]

З водних розчинів синтезовано и структурно ідентифіковано $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [44], $\text{Y}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [45], $\text{Cs}_4\text{H}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{V}_{10}\text{O}_{28})$ [46], в яких аніонні шари пов'язані між собою за рахунок катіонних поліедрів, а $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ у всіх випадках має центросиметричну будову (рис. 1.8). З насичених розчинів виділені $\text{Me}_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) [47] і запропонована схема їх термолізу. У разі розкладання солей NH_4^+ на повітрі утворюються ванадієві бронзи $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ і $\text{NaV}_3\text{O}_{8-x}$, а в інертній атмосфері - $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ і V_2O_4 . При $\text{pH} = 4$ були виділені червоні кристали

$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [48], в яких паралельні ряди $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ пов'язані в тривимірну структуру за рахунок катіонних поліедрів.

В сполуці $[\text{Li}_6(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n$ [49] $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ формірують двумерні шари з ланцюгами катіонів. Для катіонів в $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{dod})(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(M = Zn, Mn) [50], $(C_2H_{10}N_2)_2[Na_2(H_2O)_{10}][V_{10}O_{28}]$ [51] або $(NH_4)_2(C_8H_{10}N_4O_2)_4[H_4V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ [52] сітка водневих зв'язків стає більш розгалуженою за рахунок O–H...O і N–H...O. Велика мережа водневих зв'язків (рис. 1.9) є і в солях $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$ (x=0, 2, 3) з етілендіаммоній- і тріетіламмоній-катионами [53].

З розчину V_2O_5 в лузі при pH = 4,10 в присутності H_2O_2 після додавання $Ni(NO_3)_2$ і висолювання етанолом утворюються кристали

$[Ni(H_2O)_6]_2[Na(H_2O)_3]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ [54], в структурі яких один з октаєдрів $[Ni(H_2O)_6]$ (жовтий октаєдр) об'єднує ряди з $V_{10}O_{28}^{6-}$ (помаранчеві поліаніони) (рис. 1.10).

При pH = 4 в [55] отримані кристали $[Co(NH_3)_6]_5[HV_{10}O_{28}]_3 \cdot 18H_2O$, а при pH = 10 - кристали $[Co(NH_3)_6][V_2O_6OH]$ і встановлено, що при нагріванні вище 400 °C перші розкладаються на CoO , V_2O_5 і VO_2 , а другі вище 310 °C - на Co_2O_3 , V_2O_5 і H_2O , що здається досить сумнівним у присутності відновника NH_3 .

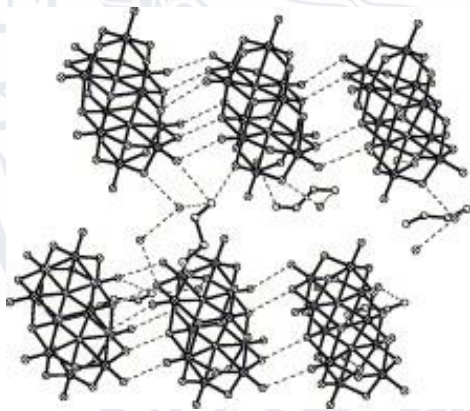


Рисунок 1.9 – Мережа водневих зв'язків між $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$ і органічними катионами [53]

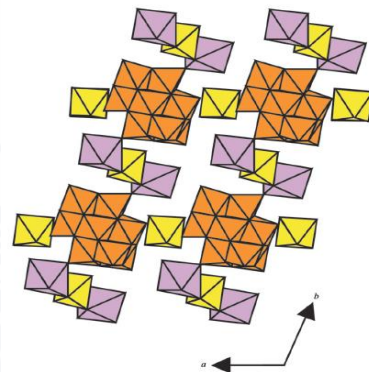


Рисунок 1.10 – Структура [54]

При pH = 3 з розчину NH_4VO_3 отримано $[Ni(H_2O)_6]_2[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 6H_2O$ [56], який при нагріванні вище 550 °C розкладається на V_2O_5 і NiO . Синтез комплексу $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ з желатином зафіксовано при pH = 3,4 [57]. З водного розчину виділена сіль $[NH_2(CH_2)_4]_5[H_2V_{10}O_{28}]_{0.5}[V_{10}O_{28}]_{0.5}$ [58], в якій

чергуються $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ і $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ пов'язані за допомогою водневих зв'язків в шари, скріплені катіонними поліедами.

З розчину V_2O_5 в лузі при $\text{pH} = 3$ отримана сіль $\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_{14})_2\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [59], а при $\text{pH} = 6$ - $(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_{14})_5[\text{H}_4\text{V}_{15}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [259], що складаються з дискретних ПА $\text{V}_{15}\text{O}_{42}^{14-}$ (рис. 1.11).

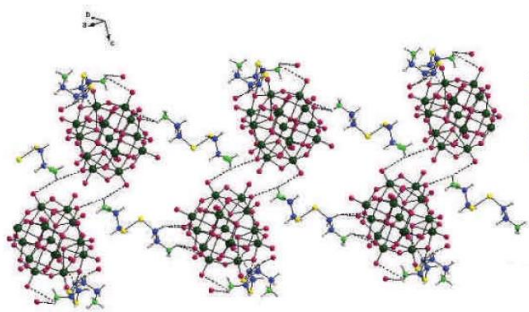


Рисунок 1.11 – Структура $\text{V}_{15}\text{O}_{42}^{14-}$ [59]



Рисунок 1.12 – Структура $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [60]

В [60] синтезований $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в якому $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ пов'язаний з катіоном через кінцеві атоми кисню (рис. 1.12). Навіть в природніх мінералах $\text{KMg}(\text{V}_5\text{O}_{14}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [61] і $\text{Ca}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ [62] ванадій входить в складі аніона $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$.

З розчину V_2O_5 в Bu_4NOH була виділена сіль $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{HV}_4\text{O}_{12}$ [1,1 1], а в $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$ описано будову $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ [63] (рис. 1.13).

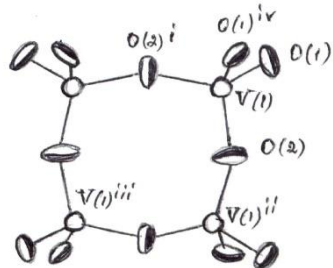


Рисунок 1.13 – Структура аніону $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$

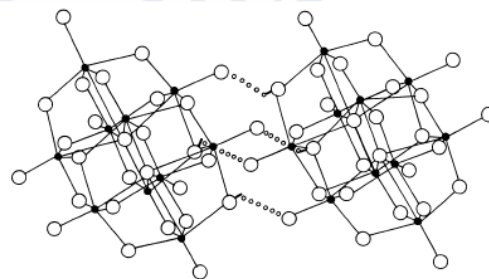


Рисунок 1.14 – Димер $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2^{8-}$ в $[\text{DPAH}]_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [64].

До цих пір ніхто не почув однозначної відповіді на питання про місце приєднання протонів в $H_xV_{10}O_{28}^{(5-x)-}$ (де $x = 1-4$). Якщо протонування проходить по мостковому кисню в $\mu-OV_2$, по кисню в $\mu-OV_3$, або по сусідніх містках 2 $\mu-OV_2$ и 2 $\mu-OV_3$ одного і того ж аніону $H_4V_{10}O_{28}^{2-}$, то можуть утворюватися димери $[H_2V_{01}O_{28}]_2^{8-}$ [64]. В ІЧ-спектрі [ДРАН] $4H_2V_{10}O_{28} \cdot 2H_2O$ є смуга 914 cm^{-1} , появу якої автори пояснюють димеризацією $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ за рахунок водневих зв'язків між ОН і кінцевими атомами кисню аніону (рис. 1.15), причому приєднання обох протонів відбувається до мосткового кисню, що узгоджується з дослідженнями в [65].

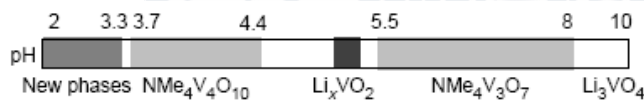


Рисунок 1.15 – Схема образования поливанадатов [66]

Встановлено залежність утворення ПІВА від рН (рис. 1.14) [66], добуто нову сіль $NMe_4V_3O_7$, що має слоисту структуру. Гідротермально синтезовано і вивчено структуру $\{Cu(en)_2\}_4[Cl \leftarrow V_{15}O_{36}] \times 12H_2O, Cu(pn)_2\}_4[Cl \leftarrow V_{18}O_{42}] \times 12H_2O$ (рис. 1.16). Фотохімічно синтезовані солі $K_{8,5}H_{2,5}[V_{18}O_{42}(PO_4)] \cdot 19H_2O$ $Na_{12}H_2[V_{18}O_{44}(N_3)] \cdot 30H_2O$ [68], $Na_6[(P^{5+}O_4)V^{5+}_6V^{4+}_{12}O_{39}]_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 31H_2O$ [69] $[Zn_2(NH_2(CH_2)_2NH_2)_5][\{Zn(NH_2(CH_2)_2NH_2)_2\}_2\{V_{18}O_{42}(H_2O)\}] \cdot xH_2O$, де $x \sim 12$ [70]. Особливістю останньої структури є те, що з квадратних пірамід VO_5 утворюється аніон (рис. 1.17 а) з H_2O всередині, а $V_{18}O_{42}^{12-}$ пов'язані між собою метал-органічним катіоном (рис. 1.17 б). Є відомості [71] про отримання протонованих аніонів $[H_{10}V_{18}O_{42}(PO_4)]^{5-}$ и $[HV_{18}O_{42}(PO_4)]^{8-}$.

Про отримання ПІВА з високим ступенем поліконденсації повідомляється в: [223] $-[Bu_4N]_4[V_{15}O_{36}(Cl)]$; [72] $- [M(4,4'-bpy)_2]_2[V_7^{4+}V_9^{5+}O_{38}X] \cdot (4,4'-bpy)_m (H_2O)_n (M=Ni, Co, Mn; X=F, Br, Cl)$; $Ni(Phen)_3]_2[V_{15}O_{36}(Cl)]_{0,5}[V_{17}O_{40}(Cl)]_{0,5} \cdot H_2O$; в [73] $- Ni(2,2'-bpy)_3]_3[V_4^{4+}V_8^{5+}O_{38}Cl] \cdot (H_2O)$; в [74] $- [V_{16}Sb_4O_{42}(H_2O)\{VO(C_6H_{14}N_2)_2\}_4]$; в [75] $- \{[Cu(H_2O)(C_5H_{14}N_2)_2]_2[V_{16}O_{38}(Cl)]\} \cdot 4(C_5H_{16}N_2)$.

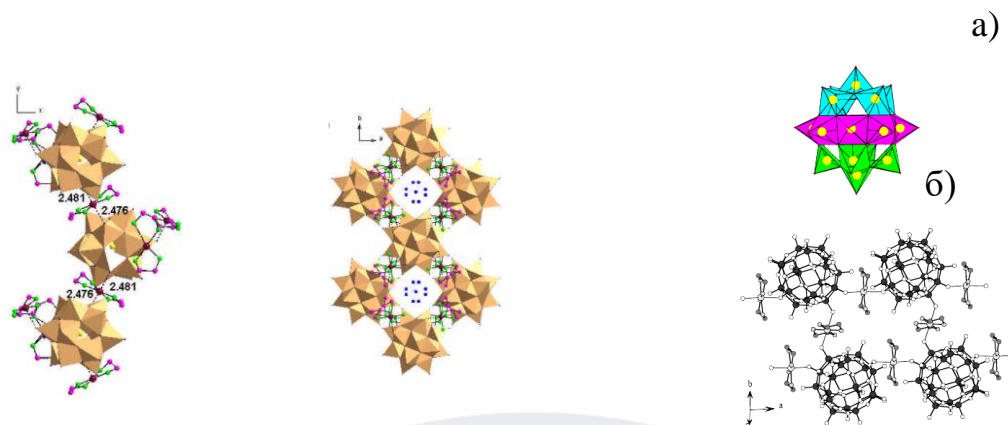


Рисунок 1.16 – Будова $V_{15}O_{36}^{8-}$ и $V_{18}O_{42}^{8-}$ [67].

Рис. 1.17 – Структура $V_{18}O_{42}^{12-}$ а) $[Zn_2(en)_5][\{Zn(en)_2\}_2\{V_{18}O_{42}(H_2O)\}] \cdot xH_2O$ (б) [Ошибка! Закладка не определена.].

В [75] – виділено кластер $[V^{5+}_{13}V^{4+}_3O_{42}(Cl)]^{8-}$, в[75]- виділено кластер $[V^{5+}_{13}V^{4+}_3O_{42}(Cl)]^{8-}$, що складається з 14 квадратних пірамід VO_5 і двох тетраєдрів VO_4 . Показано, що в $[(C_2H_5)_4N]_4[PdV_6O_{18}]$, $[(C_2H_5)_4N]_4[Cu_2V_8O_{24}]$ і $[(C_6H_5)_4P]_4[Ni_4V_{10}O_{30}(OH)_2(H_2O)_6]$ [76] є циклічні групи, побудовані з кілець $[VO_3]_n$ - ($n = 6, 8, 10$), в центрах яких знаходяться катіони (d- елементи) (рис. 1.18). Встановлено, що в $Mn_2V_{10}O_{30}^{6-}$ і $[Co_2(H_2O)_2V_{10}O_{30}]^{6-}$ є циклічні [77] $[Mn_2\{(VO_3)_5\}_2]$ і $[Co_2(HO_2)_2(VO_3)_{10}]$.

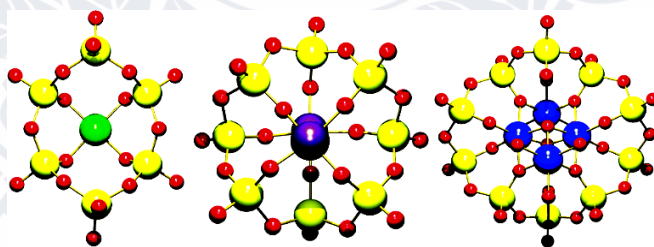


Рисунок 1.18 – Структура $[PdV_6O_{18}]$, $[Cu_2V_8O_{24}]$ та $[Ni_4V_{10}O_{30}(OH)_2(H_2O)_6]$ [76]

З водних розчинів були виділені солі $Na_4[V^{IV}_8V^V_4As^{III}_8O_{40}(H_2O)] \cdot 23H_2O$, $Na_4[V^{IV}_8V^V_4As^{III}_8O_{40}(D_2O)] \cdot 16.5D_2O$, $(NH_4)_4[V^{IV}_8V^V_4As^{III}_8O_{40}(H_2O)] \cdot H_2O$ [279], $[V_{12}As_8O_{40}(H_2O)]^{4-}$, в яких міститься 11 VO_5 и один – VO_6 , $[(C_6H_5)_4P]_4[Ni_4V_{10}O_{30}(OH)_2(H_2O)_6]$ [78] і є циклічні групи, побудовані з кілець $[VO_3]_n$ - ($n = 6, 8, 10$), в центрах яких знаходяться катіони (d- елементу) (рис. 1.18).



РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідних речовин

При проведенні досліджень в якості вихідних речовин використовували:

- ортованадат натрію - «х. ч.» - азотну кислоту - «х. ч.» - нітрат натрію - «х. ч.» - диметилформамід (ДМФА) - «х. ч.»

Розчини готували на дистильованій воді, очищеної від CO_2 по ГОСТ 4517-87 (СТ РЕВ 435-86), що містить 5 об.% ДМФА

Концентрації вихідних розчинів встановлювали за результатами хімічного аналізу:

- ортованадат натрію - окислювально-відновним титруванням сіллю Мора в присутності діфеніламінсульфоната натрію в якості індикатора [79];
- азотну кислоту - титруванням наважки бури (= 0,8%) в присутності метилового червоного [80].

2.2 Методика експерименту і методи дослідження

Вивчення стану поліаніонів в водно-ДМФА розчині проводили методом рН-потенціометричного титрування. Дослідження проводили при загальній концентрації ванадію $C^\circ(X) = 0,001 - 0,01$ моль / л. У розчинах підтримували постійну іонну силу додаванням розрахованої кількості нітрату натрію до концентрації 0,01-1,0 моль / л. Кількість доданої при титруванні кислоти відповідає величині кислотності $Z = C^\circ(\text{H}^+) / C^\circ(X)$ (де $C^\circ(\text{H}^+)$ - загальна концентрація H^+ в розчині, $C^\circ(X)$ - вихідна концентрація VO_4^{3-}) з кроком $\Delta Z = 0,05$ в інтервалі $Z = 0 \div 3,50$. Іонний добуток води розраховувався за формулою $K_w = K_w^\circ / f \pm 2$, де $K_w^\circ = 10^{-14}$, а $f \pm$ коефіцієнт активності.

Для вивчення залежності стану іонів від іонної сили розчину

дослідження проводили при концентрації ванадію $C^{\circ} (\text{VO}_4^{3-}) = 0,008$ моль / л (іонну силу підтримували додаванням розрахованої кількості нітрату натрію від 0,1 до 0,5 моль / л). рН-потенціометричні титрування проводили при $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ на іономері І-500 при температурі $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Індикаторним електродом був селективний по відношенню до іонів водню скляний електрод марки "ЕСЛ 63-07 Ср" з координатами ізопотенціальної точки $\text{pH}_i = 7,00$ і $E_i = -25 \pm 10$ мВ; допоміжним - хлорідосрібний електрод (Ag / AgCl, нас.р-нКCl) марки "ЕВЛ-1м3" з потенціалом рівним 202 ± 2 мВ щодо нормального водневого електрода. Калібрування і контроль правильності показань приладу здійснювали за допомогою стандартних буферних розчинів.

Отримані в дослідженнях дані далі застосовувалися для математичного моделювання та обчислення термодинамічних характеристик процесів утворення іонів в розчинах.

Для синтезу солей додавали кислоту до розчинів ванадату натрію, їх упарювали, а після витримування на холоді ($\sim -5^{\circ}\text{C}$) протягом чотирьох діб отримували осади натрієвих солей. У ізополіванадатах вміст ванадію визначали титруванням сіллю Мора з діфеніламінесульфوناتом натрію ($\delta = \pm 0,5\%$) [79], вміст води встановлювали по убутку маси в результаті нагрівання при 500°C ($\delta = \pm 0,5\%$) [79], а натрій визначали атомно-абсорбційним методом на спектрометрі Сатурн-3 в полум'ї ацетилен-повітря (аналітична лінія - 589,0 нм, ширина щілини монохроматора - 0,1 мм, лампа ВСБ-2 ($I = 50$ мА), похибка методу 2-3%) [81].

Для ідентифікації сполук використовували методи ІЧ-спектроскопії, і рентгенофазового аналізу. ІЧ-спектри записували на спектрометрі «Perkin-Elmer» в області поглинання $400-2000$ cm^{-1} (таблетки в матриці з KBr, точність методу - $0,6 \div 0,8$ cm^{-1}) [82]. Рентгенофазовий аналіз проводили за методом порошку на дифрактометрі Дрон-2 (відфільтроване мідне випромінювання в інтервалі Бреґівської кутів $\Theta = 3-300$, швидкість

лічильника - 2 град / хв) [83, 84].

Слід висловити подяку співробітникам Київського національного університету за надання приладів для виконання досліджень.

2.3 Методика розрахунку концентраційних констант рівноваги

Для отримання інформації про склад та стійкості комплексів в розчині довгий час використовували методи лінійної графічної екстраполяції, які були громіздкі і, як правило, мало надійні через ряд наближень і застосовувалися тільки для дослідження досить міцних комплексів. Способи, запропоновані Сілленом і іншими, дозволяли вивчати поліядерних комплекси в моделі «ядро-ланки», а розрахунки на ЕОМ розглядалися як додаток до графічних методів.

Завдяки впровадженню в практику ЕОМ з'явилася можливість апробувати безліч моделей, що включають різні за складом комплекси. Головним методом став «метод проб і помилок», в якому випробовували безліч (нерідко десятки) гіпотез про кількість сортів і стехіометричний склад комплексів, а істинною вважали ту, яка краще за інших описувала результати вимірювань. Основними недоліками зазначеного методу була відсутність впевненості в тому, що в число конкуруючих моделей включена справжня і що запропонована модель не є надлишковою.

В даний час при моделюванні рівноваг широко застосовують нелінійний регресійний аналіз, мінімізуючи за значеннями шуканих констант критеріальну функцію U , долаючи надлишковість моделей і різнобічно вивчаючи статистичну адекватність моделей.

Математичне моделювання в роботі проводили за допомогою програми CLINP2.1, призначеної для розрахунку констант рівноваги і фізико-хімічних параметрів реагентів по залежності склад-властивість, розробленої в Харківському національному університеті [85].

Реакції в системі записували в канонічній формі:



де А, В, С - незалежні компоненти, загальні для всіх реакцій (загальне позначення - R (j)); b (i), c (i), d (i) - стехіометричні коефіцієнти при компонентах в і-й реакції (серед них можуть бути і негативні величини),

L (i) - реагенти. Кількість компонентів одно m, кількостей реагентів одно s. Стехіометричні коефіцієнти утворюють матрицю N розміром s на m. В число реакцій (2.1) включали тривіальні - отримання компонентів з самих себе:

$$R (j) = R (j), \quad (2.2)$$

з константою рівноваги 1. Також враховували дисоціацію води, при цьому константу розраховували з урахуванням іонної сили розчину. Умови рівноваги для реакцій (2.1) записували у вигляді закону діючих мас:

$$\lg [L (i)] = \lg (K_i) + b (i) \lg [B] + c (i) \lg [C] + d (i) \lg [D], \quad (2.3)$$

де величини в квадратних дужках - рівноважні концентрації, K_i - константа рівноваги реакції і матеріального балансу:

$$C_j = \sum_{i=1}^s N_{ij} K_i \prod_{k=1}^m R_k, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (2.4)$$

де C_j - загальна концентрація j-го компонента; i - кількість комплексів (i = 1, 2, ..., s); R_k - рівноважні концентрації незалежних компонентів, в досліджуваній системі; || N_{ij} || - матриця стехіометричних коефіцієнтів; K_i - константа рівноваги. Для розрахунку констант вибираються результати вимірювання таких властивостей рівноважної системи, які можна уявити як лінійну комбінацію рівноважних концентрацій:

$$A (k) = e (1) [L_1] k + e (2) [L_2] k + \dots + e (s) [L (s) k], \quad k = 1, 2, \dots, V \quad (2.5),$$

де A - вимірювальна властивість (рН), k - номер експериментальної точки, e(i) - фактор інтенсивності частинок L(i), [L_i]^k - рівноважна концентрація частинок L(i).

Мірою якості моделі служила критеріальна функція виду:

$$U = \sum_{k=1}^V \omega_k \Delta A_k^2, \quad (2.6)$$

де V - кількість експериментальних точок; $\omega_k = \alpha_k^{-2}$ - статистичний вага k -го вимірювання; α_k - оцінка середнього квадратичного відхилення різниці $\Delta A_k = A_k^B - A_k^E$, індекси B і E означають відповідно «обчислено за моделлю» і «експеримент». Для мінімізації критеріальною функції використовували метод quasi-Newton [86].

Фактор інтенсивності частки H^+ вважався рівним 1, а чинники інтенсивності всіх інших частинок - 0. В основі алгоритму лежить нелінійний метод найменших квадратів, що зводиться до пошуку невідомих параметрів ($\lg K_i$), які звертають в мінімум зважену суму квадратів нев'язок між обчисленою і вимірною величинами pH . При обробці даних методом потенціометрії статистичні ваги однакові для всіх вимірювань і рівні $1 / \sigma^2$, де σ^2 - квадрат S - середнього квадратичного відхилення pH (розумні значення $S = 0,01 - 0,10$).

2.4 Методика розрахунку термодинамічних констант рівноваги

Для приведення інформації до загальноприйнятого стандарту (розчин при нульовій іонній силі) можна використовувати різні екстраполяційні рівняння, в яких залежність констант утворення від іонної сили розчину задовільно описується рівнянням [87]:

$$\lg K^S = \lg K^0 + b\sqrt{\mu}, \quad (2.7)$$

де K^S - концентраційна константа утворення аніона; K^0 - термодинамічна константа; b - коефіцієнт; μ - іонна сила. В результаті обробки методом найменших квадратів знаходили термодинамічні константи утворення аніонів, середньоквадратичне відхилення (S) і коефіцієнт кореляції (r), які визначали за формулами:

$$S = \frac{\sum (\lg K_i)^2 - \lg K^0 \sum \lg K_i - \sum (\mu_i \lg K_i)}{n-2}, \quad (2.8)$$

$$r = \frac{n \sum (\mu_i \lg K_i) - \sum \mu_i \sum \lg K_i}{\left(n \sum (\mu_i)^2 - \sum (\mu_i)^2 \right) \left(n \sum (\lg K_i)^2 - \sum (\lg K^0)^2 \right)}, \quad (2.9)$$

де K_i - концентраційна константа утворення аніона при i -му значенні іонної сили; n - кількість значень концентраційних констант даного аніона; μ_i - i -те значення іонної сили.

В останні два десятиліття в термодинаміці водних електролітів все більше застосування знаходить рекомендований IUPAC метод Пітцера [88]. Його використовують, щоб описати вплив основних компонентів розчинів - фонових електролітів, на константи у виразі закону дії мас для досліджуваних реакцій. До нього в більшості робіт з дослідження рівноваг з сольовим фоном, коли концентрація фону набагато більше, ніж реагентів, застосовували модель, в якій не розглядалося взаємодія частинок сольового фону між собою і з реагентами.

Якщо сольовий фон створюється єдиним електролітом при 25°C, то для реакції загального вигляду:

$$0 = \sum_{i=1}^s \nu_i \cdot A_i, \quad i = 1, 2, 3 \dots s, \quad (2.10)$$

де s - кількість реагентів; ν_i - стехіометричні коефіцієнти, позитивні для продуктів реакції і негативні для початкових частинок; A_i - реагенти.

Концентраційна константа K^S зв'язана с термодинамічною K^0 співвідношенням:

$$\lg K^S + 0,434\Delta Z^2 \{f^r + 0,5\mu^2\lambda\} = \lg K^0 + 1,667B_1 \mu + 0,434B_2[(1 + 2 \mu^{1/2}) \exp(-2 \mu^{1/2}) - 1], \quad (2.11)$$

$$\text{де } \Delta Z^2 = \sum_{i=1}^s \nu_i Z_i^2, \quad Z_i - \text{заряд реагента } i\text{-того сорту (ат. од.)} \quad (2.12)$$

$$f^r = -0,392 \{ \mu^{1/2} / (1 + 1,2 \mu^{1/2}) + 1,667 \ln (1 + 1,2 \mu^{1/2}) \}; \quad (2.13)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (Z_K^2 m_K + Z_A^2 m_A) - \text{ионная сила раствора (моль/л)} \quad (2.14)$$

Z_K, Z_A - заряды катіона и аніона фонового електроліту, m_K, m_A - їх моляльність;

$$\lambda = \beta_{KA}^{(1)/2} \mu^2 [(1 + 2 \mu^{1/2} - 2 \mu) \exp(-2 \mu^{1/2}) - 1], \quad (2.15)$$

$\beta_{KA}^{(1)}$ – параметр, що характеризує взаємодію катіона і аніона фонового електроліту [5, 6]; B_1 і B_2 – підгоночні параметри:

$$B_1 = - \sum_{i=1}^s v_i (\beta_{iK}^{(0)} + \beta_{iA}^{(0)}) \quad (2.16)$$

$$B_2 = - \sum_{i=1}^s v_i (\beta_{iK}^{(1)} + \beta_{iA}^{(1)}) \quad (2.17)$$

де $\beta_{iK}^{(0)}$, $\beta_{iK}^{(1)}$, $\beta_{iA}^{(0)}$, $\beta_{iA}^{(1)}$ – невідомі величини, що описують взаємодію катіонів і аніонів фонового електроліту з i -тим реагентом відповідно.

Логарифм термодинамічної константи рівноваги і параметри B_1 і B_2 визначали лінійним методом найменших квадратів. Мірою якості апроксимації експериментальних $\lg K^S$ служить залишкова дисперсія:

$$\sigma^2 = 1/(p-3) \sum_{p=1} [\lg K_p^S - \lg K_p]^2 \quad (2.18)$$

де p - кількість вимірювань, K_p - розраховані величини констант.

Метод Пітцера забезпечує гарну згоду між експериментальними ($\lg K_p^S$) і обчисленими ($\lg K_p$) логарифмами концентраційних констант. Програма для розрахунку термодинамічних констант рівноваги за методом Пітцера також була люб'язно надана нам співробітниками Харківського національного університету.

2.5 Методика розрахунку середньозважених логарифмів констант утворення

Якщо n перемінних x_i не коррельовані, а перемінна y є їх функцією:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n), \quad (2.19)$$

то дисперсію величини y можна приблизно задати у вигляді:

$$\sigma^2(y) = \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2, \quad (2.20)$$

де σ_i^2 – дисперсія перемінної x_i [89].

Якщо відомі декілька значень перемінної (наприклад, $\lg K^0$) і їх дисперсії σ_i^2 , а ці дисперсії суттєво відрізняються, то краще для оцінки “истинного” $\lg K^0$ брати не середні, а середньозважені значення (y):

$$y = \sum_i w_i x_i, \quad (2.21)$$

де w_i – статистичні ваги, які вибирають як:

$$w_i = \frac{\sigma_i^{-2}}{\sum_i \sigma_i^{-2}} \quad (2.22)$$

Тоді дисперсія $\sigma^2(y)$, згідно (2.19) може бути розрахована як:

$$\sigma_i^2 = \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2, \quad \sigma_i^2 = \sum w_i^2 \sigma_i^2, \quad (2.23)$$

і, з урахуванням (2.22):

$$\sigma^2(y) = \sum_i \left(\frac{\sigma_i^{-2}}{\sum_i \sigma_i^{-2}} \right)^2 \sigma_i^2 = \frac{1}{\left(\sum_i \sigma_i^{-2} \right)^2} \sum_i \sigma_i^{-4} \cdot \sigma_i^2 = \frac{\sum_i \sigma_i^{-2}}{\left(\sum_i \sigma_i^{-2} \right)^2} = \frac{1}{\sum_i \sigma_i^{-2}} \quad (2.24)$$

Число степенів свободи для результуючої перемінної у дорівнює $n-1$, де n – число перемінних x_i .

РОЗДІЛ 3

ІЗОПОЛІВАНДАТ-АНІОНИ

3.1 Моделювання в водно-ДМФА системі з $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-})=0,001$ моль / л

Математичне моделювання системи з $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-}) = 0,001$ моль/л проводили на підставі даних рН-потенціометричного титрування. Експериментальні залежності рН від Z представлені на рис. 3.1 (а, б). Отримані для водно-ДМФА розчинів дані узгоджуються із загальноприйнятими уявленнями про стан іонів ванадію (v) у водних розчинах і свідчать про наявність трьох протяжних зон поліконденсації. Перша зона ($Z= 0-1,75$) відповідає утворенню лінійних поліванадатів, друга зона ($Z= 1,75-2,30$) - утворенню метаполіванадатів, а третя зона ($Z= 2,40-3,50$) - утворенню декаванадатів [22,23].

Для початку моделювання в результаті узагальнення літературних даних з водних розчинів можна запропонувати і випробувати модель I, яка включає наступні реакції в досліджуваному діапазоні $Z = 0-3,50$:

Рисунок 3.1 – Залежність рН від Z для водно-ДМФА розчину з $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-}) = 0,001$ моль / л. Точки - експеримент, криві - розрахунок: а) 1 - модель I, 2 - модель II; б) 2 - модель II, 3 - модель III.

Для розрахунку за програмою CLINP2.1 на основі запропонованої схеми реакцій складалася стехіометрична матриця, представлена в таблиці 3.1. Кількість компонентів (m) в даному випадку дорівнює 2, кількість частинок (s) дорівнює 13. Стехіометричні коефіцієнти утворюють матрицю розміром $s \times m$. Умови рівноваги для реакцій (3.1) - (3.12) записувалися у вигляді закону дії мас. Наприклад, для реакції (3.4) ця умова мала вигляд:

$$(3.13)$$

а для реакції (3.10):

$$(3.14)$$

де величини в квадратних дужках - рівноважні концентрації, K_i - відповідні концентраційні константи рівноваги. Розрахунок проводили відповідно до методики, представленої в розділі 2, а константи рівноваги частинок уточнювалися до тих пір, поки вони не описували реальний процес в розчині.

Розрахунки, що були проведені за рекомендованою в літературі для водних розчинів моделі I, не дали прийнятних результатів (рис. 3.1а, крива 1) і не дозволили оптимізувати модель. Значення $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{теор.}) - \text{pH}(\text{експ.})$ значно перевищували допустимі значення ($\Delta\text{pH} \leq 0,15$) (табл. 3.2, модель I), особливо в області $Z = 0-2,00$, а адекватно описували лише область декаванадатів. Неприйнятні значення ΔpH при такому підході до аналізу ситуації в розчині, швидше за все, пов'язані з тим, що в моделі I

враховувалися лише відомі домінуючі в розчині частинки. У той же час ігнорувалася можливість існування при заданих Z ряду полімерних форм ванадію (v), вміст яких в розчині значно менше, ніж домінуючих.

Таблиця 3.1 – Матриця складу системи $\text{VO}_4^{3-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{ДМФА}$ для моделі I (літературні дані для водних розчинів).

в літературі все ще відсутня надійна інформація про стан іонів ванадію (v) в зоні $Z = 0-0,50$ ($\text{pH} = 12-14$). Априорі вважається, що тут існує рівноважний перехід від апротонної до монопротонованої форми ортованадат-аніону, що також викликає сумнів у зв'язку з невдалим використанням традиційної моделі I.

Таблиця 3.2 – Критерії достовірності розрахунку за моделями I*, II** і III***.

* Модель I: $\text{VO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{VO}_4^- \leftrightarrow \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} \leftrightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ або $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} \leftrightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} \leftrightarrow \text{H}_a\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-a)-}$ ($a=0, 1$) $\leftrightarrow \text{H}_3\text{VO}_4 \leftrightarrow \text{VO}_2^+$.

** Модель II: $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}, \text{HVO}_4^{2-}, \text{V}_2\text{O}_7^{4-}, \text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}, \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}, \text{H}_2\text{VO}_4^-, \text{V}_3\text{O}_9^{3-}, \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$

*** Модель III: модель II без аніону $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$.

Невідповідність теорії експерименту зажадало створення нової моделі процесів поліконденсації в розчинах, що дозволяла б врахувати і інші форми ванадію (v), що утворюються в досліджуваних умовах, а також запропонувати більш складний перехід від моно- до диванадатів в лужному середовищі, причому за участю вже описаної в літературі для водного розчину частки $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ [22].

З огляду на вищесказане, модель I уточнювали, додаючи в неї аніони ванадію (v), що відчутно знижують величину ΔpH , крім тих, внесок яких незначний або веде до збільшення значення ΔpH .

Так за літературними даними в зоні домінуючого утворення аніонів $V_bO_{3b+1}^{(b+2)-}$ ($Z = 0,50-1,75$) можуть існувати різні поліформи, в першу чергу - три- і тетрамерні ($b = 3, 4$) і у міру зростання Z можлива наступна схема співіснування іонів в розчині: $HVO_4^{2-} \leftrightarrow V_2O_7^{4-} \leftrightarrow V_3O_{10}^{5-} \leftrightarrow V_4O_{13}^{6-}$. Дана схема добре узгоджується з результатами досліджень стану іонів ванадію (v) у водних розчинах, причому перевага віддається аніонам $V_bO_{3b+1}^{(b+2)-}$: ($V_3O_9^{3-}$), ($V_4O_{12}^{4-}$), $V_5O_{15}^{5-}$ и $V_6O_{18}^{6-}$. Тому при складанні наступної моделі для вивчення стану іонів ванадію (v) була врахована можливість існування всіх передбачуваних поліформ іонів.

В результаті була апробована модель II, стехіометрична матриця для розрахунку по якій представлена в таблиці 3.3. Про адекватність моделі свідчить гарний збіг експериментальної і розрахункової кривої (рис. 3.1 а і б, крива 2). У таблиці 3.4 представлені результати моделювання за моделлю II, що дозволили для використаних в моделі реакцій запропонувати константи комплексоутворення.

Таблиця 3.3 – Матриця складу системи $VO_4^{3-} - H^+ - H_2O - ДМФА$, $C^\circ(VO_4^{3-}) = 0,001$ моль / л (модель II).

Таблиця 3.4 – Константы утворення іонних форм в розчинах ванадатів.*

* У дужках вказані величини середньоквадратичних відхилень логарифмів констант утворення.

** Іонні форми, відсутні в моделі I.

Для вже відомих у літературі і запропонованих аніонних форм ванадію (v) розраховані константи утворення поліаніонів з мономерного іона для рівняння:

$$(3.15)$$

Про достовірність отриманих даних свідчать різниці у виміряному і розрахованому значеннях рН, які не перевищують 0,15 одиниць (таблиця 3.2, модель II), а також величини середньоквадратичних відхилень (S) логарифмів констант утворення іонів (в табл. 3.4 вказані в дужках) і значення $\chi_{2\text{експ}} < \chi_{2\text{теор}}$ (30,60 < 76,67).

Введення в модель поліванадат-аніонів з $b > 2$ дозволило адекватно описати результати експерименту в зоні $Z = 0,50-1,75$. При цьому утворення циклічних аніонів $V_5O_{15}^{5-}$ і $V_6O_{18}^{6-}$ не підтвердилося, тримерні ($V_3O_9^{3-}$) присутні в розчині в достатній для визначення кількості, а тетрамерна форма практично відсутня при даній концентрації розчину. В області $Z < 1,50$ використовувався раніше постульований в роботах Розанцева і Сазонової аніон $HV_2O_8^{5-}$, а не рівноважна суміш іонів VO_4^{3-} і HVO_4^{2-} . Причому,

виключення цього аніону різко погіршує модель, особливо, в інтервалі $Z = 0-1,20$ (рис. 3.1 б, крива 3; табл.3.2, модель III). Слід зазначити, що в розведених розчинах не вдалося виявити в помітній кількості непротонованих мономерних іонів VO_4^{3-} . Мабуть, частина їх піддавалася гідролізу з утворенням HVO_4^{2-} , а частина була зв'язана в аніон $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$.

На рис. 3.2 представлені розраховані криві розподілу іонних форм ванадію (v) (залежність $n=b \times C(\text{іона})/C^0(\text{VO}_4^{3-})$ від Z). На діаграмі показано розподіл домінуючих при даному Z іонних форм, і не вказані ті наявні іони, частка яких в розчині менше 0,01%.

Рисунок 3.2 – Діаграммарозподілу іонних форм ванадію (v) від Z при $C^0(\text{VO}_4^{3-})=0,001$ моль/л, $\mu=0,1$: 1 – $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, 2 – HVO_4^{2-} , 3 – $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, 4 – $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, 5 – $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, 6 – H_2VO_4^- , 7 – $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, 8 – $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$.

3.2 Моделювання у водно-ДМФА системі з $\text{Co}(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль / л

Експериментальна залежність рН від Z для системи з концентрацією $C^\circ(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль / л ($\mu = 0,1$) представлена на рисунку 3.3 (а, б). Як і у випадку більш низької концентрації дані рН-потенціометричного титрування вказують на наявність трьох зон поліконденсації. Тому вищенаведений для системи з $C^\circ(\text{VO}_4^{3-}) = 0,001$ моль / л і $\mu = 0,1$ набір рівнянь (3.1) - (3.12) був використаний в якості базисного при складанні первісної матриці стехіометрії системи з $C^\circ(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль / л і $\mu = 0,1$ (табл. 3.1). Результати моделювання на основі літературних даних наведено на рис. 3.3 а (крива 1) і в таблиці 3.5 (модель I). Модель I не описує реальний процес практично у всіх областях Z , тому, що $\Delta\text{pH} > 0,15$.

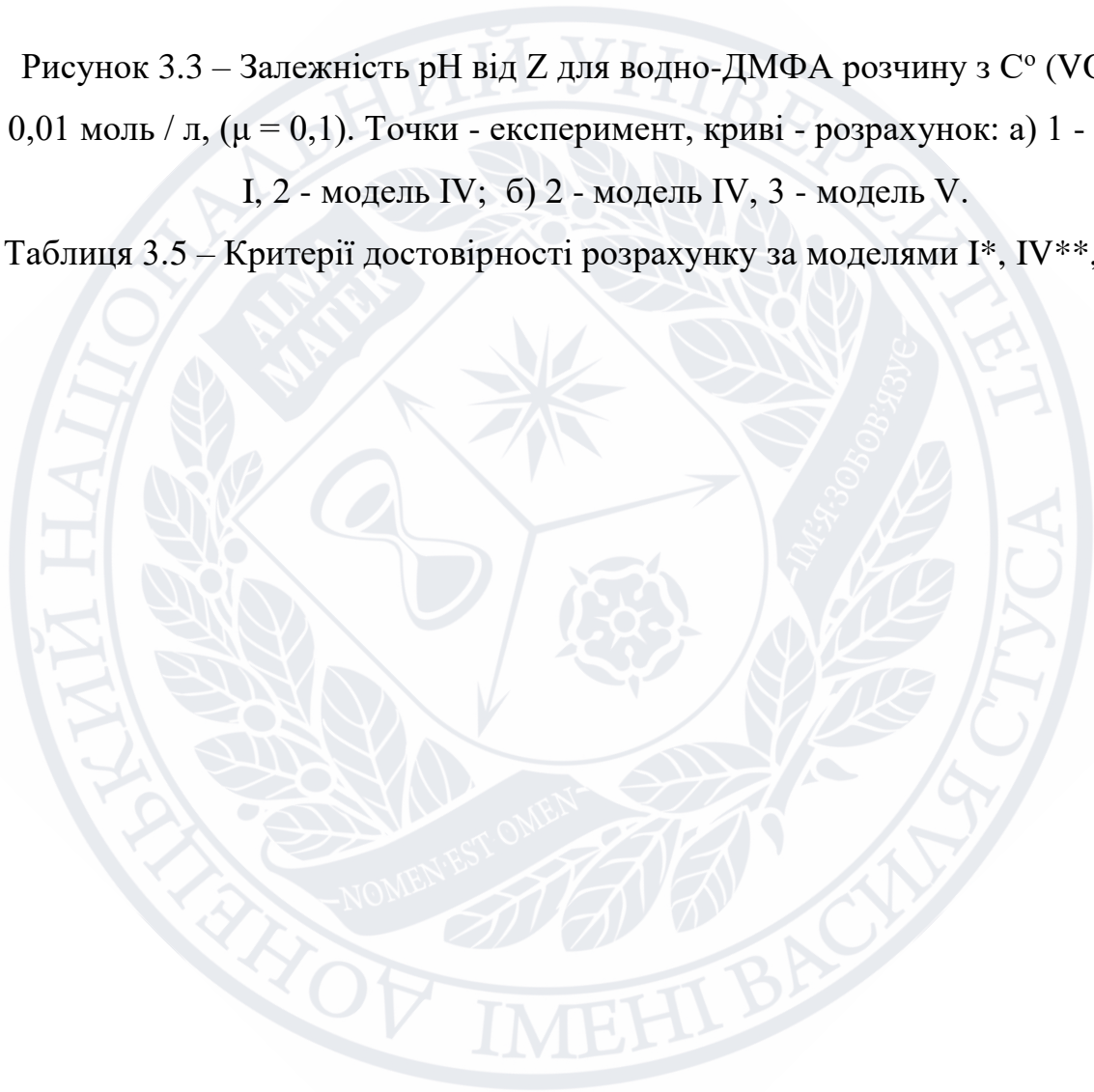
Ось чому наступний розрахунок проводили, взявши до уваги оптимальний склад системи, отриманий при $C^\circ(\text{VO}_4^{3-}) = 0,001$ моль / л (модель II). Повний статистичний аналіз утворення можливих форм, проведений за допомогою моделювання на ЕОМ, дозволив встановити, що модель IV, яка включає додатково до моделі I частки $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$, забезпечує хорошу збіжність експериментальних і розрахункових даних (рис. 3.3 а і б, крива 2; табл. 3.5, модель IV). Стехіометрична матриця для розрахунку за моделлю IV представлена в таблиці 3.6. Логарифми констант рівноваги частинок $i = 4-12$ уточнювалися по черзі, поки за результатами розрахунку адекватно не описали експериментальні дані (табл. 3.5, модель IV). Слід підкреслити, що виключення з моделі IV гіпотетичного іона $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ знову призводить до її погіршення (рис. 3.3 б (крива 3), табл. 3.5 (модель V)) в області $Z = 0-1,20$.

Діаграма розподілу для адекватної експерименту моделі IV представлена на рисунку 3.4, а розраховані константи утворення наведені в таблиці 3.7. модель IV). Достовірність отриманих даних підтверджується середньоквадратичними відхиленнями логарифмів констант (в табл. 3.7 вказані в дужках), оцінками різниці між розрахованими і вимірюваними рН

менше 0,15 одиниць (таблиця 3.5, модель IV) і величиною $\chi_{2\text{експ}} < \chi_{2\text{теор}}$ (26,35 < 62,27).

Рисунок 3.3 – Залежність рН від Z для водно-ДМФА розчину з $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль / л, ($\mu = 0,1$). Точки - експеримент, криві - розрахунок: а) 1 - модель I, 2 - модель IV; б) 2 - модель IV, 3 - модель V.

Таблиця 3.5 – Критерії достовірності розрахунку за моделями I*, IV**, V***.



* Модель I: $\text{VO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{VO}_4^- \leftrightarrow \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} \leftrightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ и $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} \leftrightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} \leftrightarrow \text{H}_a\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-a)-} \leftrightarrow \text{H}_3\text{VO}_4 \leftrightarrow \text{VO}_2^+$. ** Модель IV: $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$. *** Модель V: модель IV без аниона $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$.

Таблиця 3.6 – Матриця складу системи $\text{VO}_4^{3-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ – ДМФА с $C^\circ(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль/л.

Рисунок 3.4 – Діаграма розподілу іонних форм ванадію (v) від Z за $C^\circ(\text{VO}_4^{3-}) = 0,01$ моль/л ($\mu=0,1$): 1 – $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, 2 – HVO_4^{2-} , 3 – $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, 4 – $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, 5 – $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, 6 – $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, 7 – $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, 8 – $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$, 9 – $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$

Проведені дослідження показали, що в міру зростання концентрації ванадію (v) в розчині до $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-}) = 10^{-2}$ моль / л, відносний вміст мономерних іонів HVO_4^{2-} в порівнянні з $\text{VbO}_{3b+1}^{(2+b)-}$ зменшується, полімерних форм $\text{V}_b\text{O}_c^{(2c-5b)-}$ збільшується, а мономерний аніон H_2VO_4^- взагалі відсутній.

У більш концентрованих розчинах ($C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-}) > 10^{-3}$ моль / л), поряд з апротонним, утворюються також і протоновані форми поліаніонів ($\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$) (рис. 3.4). Слід зазначити, що за отриманими даними при цій концентрації тетрамерні форми іонів ванадію (v) утворюються в більшій кількості, ніж тримерні, а в області декаванадатів ($Z > 2,40$) отримані дані узгоджуються з літературними.

Таблиця 3.7 – Константи утворення іонних форм в розчинах ванадатів. *

У дужках вказані величини середньоквадратичних відхилень $\lg K_i$.

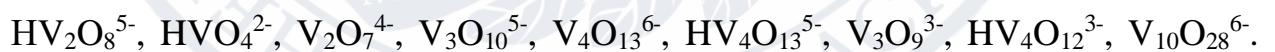
** Іонні форми, відсутні в моделі I.

3.3 Вивчення залежності стану іонів ванадію (v) від іонної сили розчину.

Термодинамічні константи

Для приведення інформації про константи утворення до загальноприйнятого, стандартного вигляду (або розчин з нескінченним розведенням, або розчин з нульовою іонною силою) були використані різні екстраполяційні рівняння. Виявилось, що залежність концентраційних констант утворення ізополіаніонів від іонної сили розчину лише в деяких випадках може бути цілком задовільно описана лінійним рівнянням Дебая-Хюккеля (2.7), тоді як методом Пітцера (2.11) досить коректно у всіх розглянутих випадках. Переваги останнього методу - це простота опису властивостей багатокомпонентних систем, невелике число параметрів, можливість описувати експериментальні дані в широкій області концентрацій, врахування впливу неосновних компонентів розчинів (фонових електролітів) на константи у виразі закону дії мас для досліджуваних реакцій. . Ось чому всі наступні в роботі результати отримані методом Пітцера.

Для обчислення термодинамічних констант комплексоутворення були використані значення концентраційних констант розчинів з концентрацією ванадію (v): $C^{\circ}(\text{VO}_4^{3-}) = 0,008 \text{ моль / л}$, іонна сила варіювалася від 0,1 до 0,5 і задавалася додаванням нітрату натрію, а модель включала аніони:



Уточнені для даних систем константи утворення ізополіаніонів ванадію за різної іонної сили розчинів представлені в таблиці 3.8. Достовірність отриманих даних підтверджується значеннями величин середньоквадратичних відхилень логарифмів констант (в табл. 3.8 вказано в дужках), і значеннями залишкової дисперсії (0,27). У таблиці 3.8 представлені також значення термодинамічних констант утворення для аніонів ванадію (v), розраховані за методом Пітцера.

Таблиця 3.8 – Концентраційні та термодинамічні константи утворення іонних форм в водно-ДМФА розчинах з $C^0(\text{VO}_4^{3-}) = 0,008$ моль / л. *

* У дужках вказані величини середньоквадратичних відхилень логарифмів констант утворення.

3.4. Обговорення стану іонів ванадію (v) у водних розчинах

При аналізі отриманих результатів в першу чергу, цікаво було оцінити поведінку ванадієвих частинок у вихідному розчині і в розчинах при низьких значеннях кислотності ($Z \leq 0,50$), про які в літературі зазвичай замовчується. Абсолютно несподівано виявилось, що у вихідних розчинах з концентрацією $C^0(\text{VO}_4^{3-}) \leq 0,1$ моль / л аніон VO_4^{3-} відсутній, швидше за все, повністю піддаючись гідролізу і частковій димеризації по одній з трьох найбільш ймовірних схем:

(3.19)

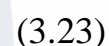
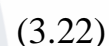
(3.20)

(3.21)

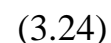
З'ясувалося, що при $Z \leq 0,50$ в водно-ДМФА розчині, як і у водному, в основному присутній аніон $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, тоді як вміст аніонів HVO_4^{2-} і $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$

незначний, тому що їх утворення йде через стадію (3.20), яка має $\Delta G^0 > 0$. Як і очікувалося внесок останнього ($V_2O_7^{4-}$) зростає зі збільшенням кислотності розчину. Відсутність в загальновідомих схемах, крім робіт, виконаних на кафедрі неорганічної хімії ДонНУ, аніона $HV_2O_8^{5-}$, швидше за все, і є причиною того, що більшість авторів у своїх публікаціях не приводять результатів вивчення стану іонів ванадію (v) при низьких значеннях рН, які відповідають $Z \sim 0 \div 0,40$. Як вже зазначалося раніше, в цьому випадку вони просто постулюють наявність в розчині рівноважної суміші монопротонованого і апроtonного мономера, що не відповідає реальному стану іонів в розчині, отриманому після більш акуратного вивчення (рис. 3.2, 3.4).

Тріполіванадат може утворюватися в водно-ДМФА розчині по одній з двох схем:



В схемі (3.22) вміст тримеру обмежується значенням $b < 0,25$, тоді як від'ємне значення ΔG^0 досягається в разі $b > 0,38$, що не дозволяє погодитися з даною схемою. У схемі (3.23) обмежень по d немає, проте при цьому вміст $V_3O_{10}^{5-}$ в розчині повинен бути вище, за VO_4^{3-} , що не відповідає експерименту. Скоріш за все мономерний аніон паралельно зі схемою (3.23) повинен накопичуватися в розчині в результаті протікання процесу, що описує схема (3.24):



ΔG^0 якого негативне при $x > 0,72$. Використання трьох паралельних процесів (3.21), (3.23) і (3.24) дозволяє пояснити повне зникнення з розчину аніону HVO_4^{2-} . Таким чином, тільки завдяки введенню в схему стану іонів

аніону $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ можна зняти всі спірні питання, що виникають при опису поведінки іонів у вихідному розчині.

В інтервалі $Z = 0,50-1,00$ протікають два паралельні процеси:

, (3.25)

(3.26)

Далі в інтервалі $Z = 0,50-1,33$ зростає вміст тріполіванадат-аніонів, тоді як вміст $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ і HVO_4^{2-} змінюється дуже мало. Отже $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ не утворюється по послідовним схемами з накопичених у розчині аніонів $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ і HVO_4^{2-} , як вважалося раніше, а протікає процес, що описує схема:

(3.27)

В інтервалі $Z=1,00-1,75$ в розчині накопичується гідротетраполіванадат $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$:

(3.34)

Таким чином, аналіз діаграм розподілу (рис. 3.2, 3.4) дозволяє зробити висновок про те, що будь-які спроби описати процеси поліконденсації, що призводять до утворення лінійних поліванадатів через ряд послідовних схем, як це робилося раніше, приречені на невдачу. Реальна поліконденсація протікає через ряд послідовно-паралельних процесів при обов'язковій участі аніона $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$, за винятком утворення $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$.

В області утворення метаванадату $Z = 1,75-2,25$ спірним є питання про ступінь поліконденсації аніонів $(\text{VO}_3)_b^{b-}$, хоча в останні роки дослідники схиляються до того, що $b \geq 4$. Виявилось, що у вивченому діапазоні концентрацій b має значення 3 і 4, причому триметаванадат утворюється тільки в розведених розчинах ($C^0(\text{VO}_4^{3-}) \leq 0,01$ моль / л). Переважно метаванадати утворюються по послідовній схемі з три- і тетраполіванадатів:

(3.35)

(3.38)

В даному випадку паралельні процеси практично не протікають і можна вважати, що триметаванадат ($V_3O_9^{3-}$) в основному утворюється з триполіванадата ($V_3O_{10}^{5-}$), а тетраметаванадат ($HV_4O_{12}^{3-}$) з гідротетраполіванадату ($HV_4O_{13}^{5-}$), на користь чого говорять величин ΔG^0 . Наявність метаванадата з $n > 4$ в розчині не виявлено ні при яких значеннях концентрацій в досліджуваному діапазоні Z . Поліметаванадати переходять в декаванадати при $Z > 2,25$ відповідно до схем:

$$(3.40)$$

$$(3.41)$$

На відміну від описаних в літературі для водних розчинів схем, вдалося виявити реальне існування три- і тетраметаванадатів в вивченому інтервалі концентрацій, а також наявність в розчині протонованого тетраметаванадату $HV_4O_{12}^{3-}$, введення якого дозволяє виключити зі схеми пента- і гексаметаванадати, тим більше, що їх існування у водних розчинах не було підтверджено жодним з авторів синтезом відповідних солей.

Цікаво було простежити за зміною ΔG^0 в процесі циклізації лінійних полімерів, тобто в процесі переходу від лінійних ванадатів до циклічного метаванадату. Виявилось, що величина ΔG^0 циклізації мало залежить від кількості членів циклу і в середньому становить в водно-ДМФА розчині близько $-107,5$ кДж / моль:

Таким чином, для водно-діметілформамідних розчинів ванадію (v) можна запропонувати наступну послідовно-паралельну схему стану іонів:

3.5. Синтез і властивості сполук ванадію (v)

Аналіз кривих розподілу (рис. 3.2, 3.4), отриманих в результаті математичного моделювання процесів взаємодії в системі $\text{VO}_4^{3-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{DMFA}$, дозволяє визначити зони існування окремих ізополіванадат-аніонів. Домінування деяких форм аніонів, наприклад HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, що не суперечить загальноприйнятим поглядам на стан іонів ванадію (v) у водних розчинах. Інтерес представляють зони існування піліаніонів - $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$ і $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$, питання про утворення яких в розчині до сих пір викликає дискусію. Для підтвердження існування в розчині вищевказаних форм, були проведені спроби синтезу солей, що містять в своєму складі дані аніони. Як катіон для виділення цих аніонів з розчину був використаний катіон Na^+ , оскільки в літературі відомості про синтез таких солей виявлені не були.

Для синтезу до розчину ортованадата натрію додавали по краплях при постійному перемішуванні розчин азотної кислоти до Z, що відповідає максимальному накопиченню вищевказаних форм аніонів у розчині.

З діаграм розподілу (рис. 3.2, 3.4) бачимо, що у аніона $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ немає певної зони домінування, його вміст у розчинах не перевищує 60%. Тому, при виділенні солі тетраванадата натрію рівновагу зміщували повільним упариванием отриманої (вихідної) суміші розчинів при $Z = 1,30; 1,50; 1,70$ і витримкою її на холоді ($\sim -5^\circ\text{C}$) протягом декількох днів. При всіх значеннях Z склад осадів виявився однаковий. Солі гідротетраванадата і гідротетраметаванадата натрію були виділені шляхом обробки ацетоном вихідної суміші розчинів при $Z = 1,50 - 1,80$ і $Z = 2,00 - 2,30$ відповідно при 25°C . Склади отриманих солей наведені в таблиці 3.9. У повітряно-сухому стані тетраванадат натрію - це дрібноокристаллична речовина світло-жовтого кольору, гідротетраванадат натрію - жовтого кольору, а тетраметаванадат натрію - більш крупні кристали оранжевого кольору.

Таблиця 3.9 – Аналіз осадів у системі $\text{Na}^+ - \text{VO}_4^{3-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$

Для ідентифікації аніонів, що входять до складу синтезованих солей, були використані ІЧ-спектри повітряно-сухих зразків (рис. 3.5). В області валентних коливань ванадій-кисневих угруповань є смуги $880\text{-}990\text{ см}^{-1}$, що характеризують симетричні і антисиметричні валентні коливання груп VO_2 . Смуги, що з'являються в області $590\text{-}850\text{ см}^{-1}$ можуть бути віднесені до симетричних і антисиметричних коливань кутових містків V-O-V . В області нижче 560 см^{-1} фіксуються деформаційні коливання зв'язків V-O , а близько 400 см^{-1} - валентні коливання Me-O . В області деформаційних коливань молекул H_2O у ванадатів спостерігаються смуги в інтервалі $1580\text{-}1650\text{ см}^{-1}$, а коливання, які є в гідрованадатів в області $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, можна віднести до коливань групи H_3O^+ або асоціата $\text{H} \cdots \text{OH}_2$.

Тетраванадати в повітряно-сухому стані рентгеноструктурні але характеризуються таким індивідуальним набором рефлексів, який не має аналогів в ASTM (рис. 3.6). Ідентичність дифрактограм двох кристаллогідратів гідротетраметаванадата натрію свідчить про некристалізаційний характер шостої молекули води. Швидше за все, це міжшарова вода, про що говорить явна асиметрія смуги поглинання нижче

1620 cm^{-1} в ІЧ-діапазоні (рис. 3.5г). Синтез солей ϵ , хоч і непрямим, але підтвердженням отриманих моделюванням результатів в області існування лінійних і циклічних ізополіванадат-аніонів.

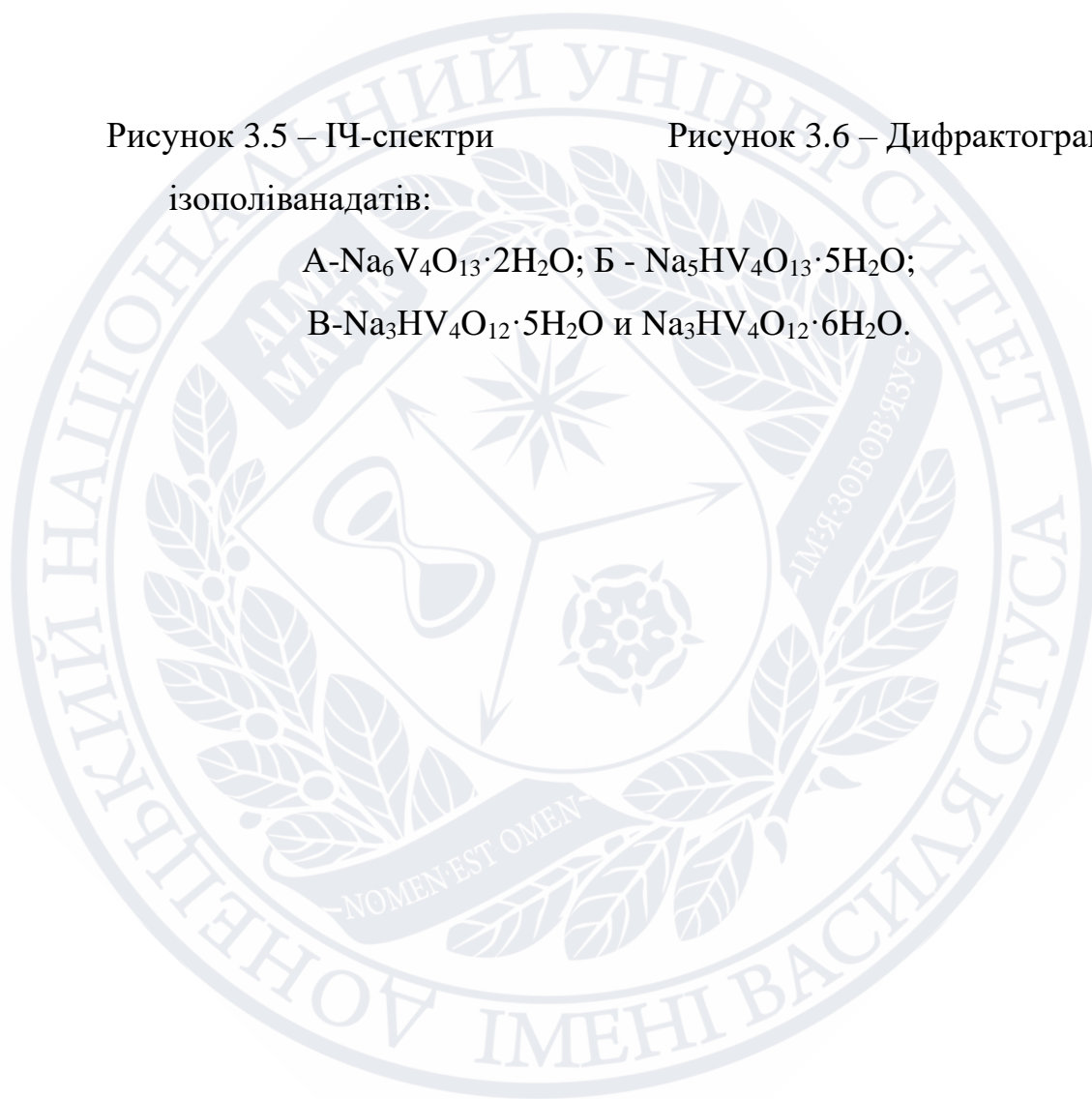
Рисунок 3.5 – ІЧ-спектри

Рисунок 3.6 – Дифрактограммы:

ізополіванадатів:

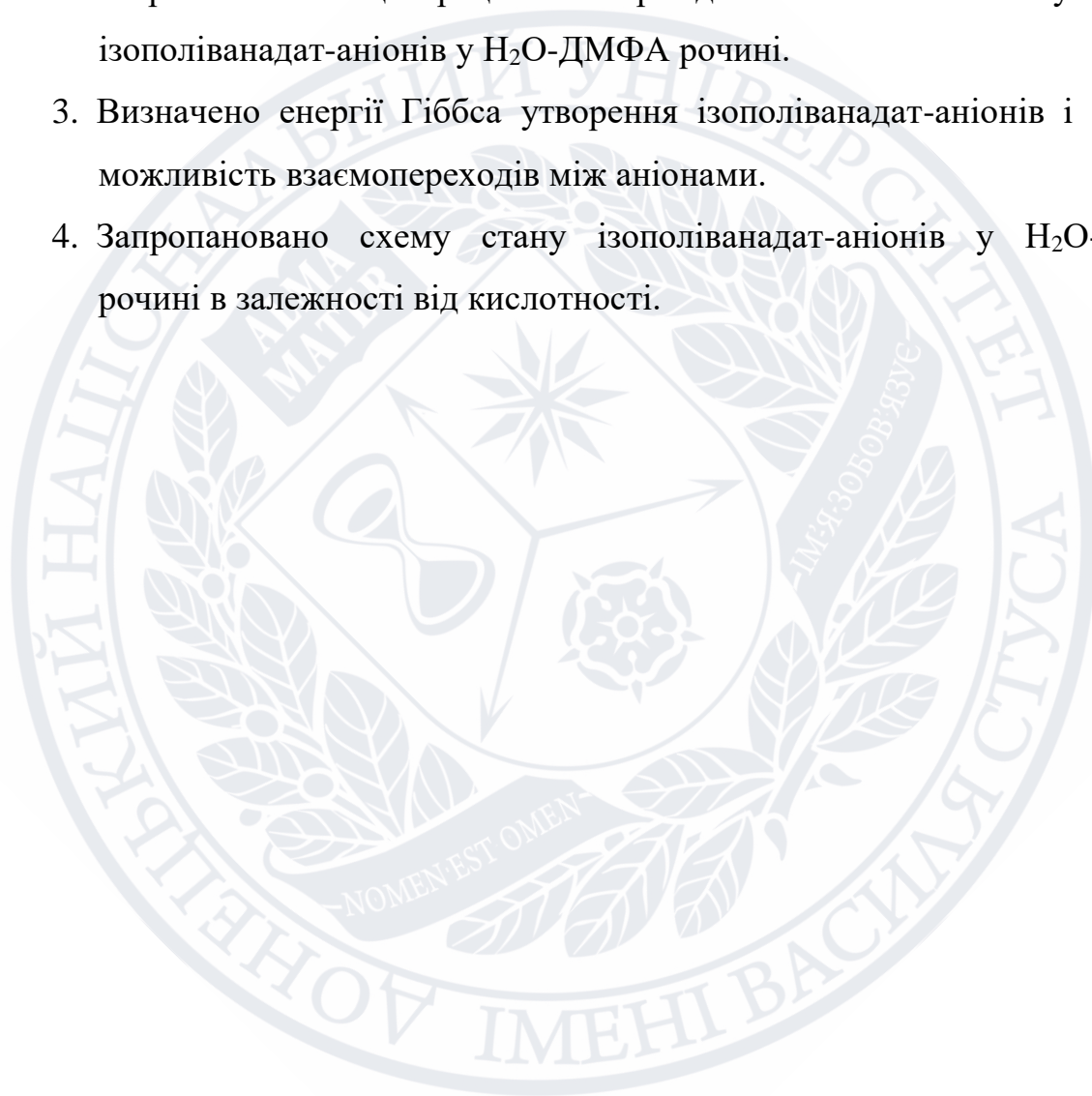
А- $\text{Na}_6\text{V}_4\text{O}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Б - $\text{Na}_5\text{HV}_4\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

В- $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



ВИСНОВКИ

1. Методом рН-потенціометрії з математичним моделюванням вивчено комплексоутворення в H_2O -ДМФА рочині ортованадату натрію і запропоновано модель, що адекватно описує експериментальні дані.
2. Розраховано концентраційні і термодинамічні константи утворення ізополіванадат-аніонів у H_2O -ДМФА рочині.
3. Визначено енергії Гіббса утворення ізополіванадат-аніонів і оцінено можливість взаємопереходів між аніонами.
4. Запропановано схему стану ізополіванадат-аніонів у H_2O -ДМФА рочині в залежності від кислотності.



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Порай-Кошиц М. А., Автомян Л. О. Стереохимия изополи- и гетерополисоединений. Часть I. Изополисоединения // Итоги науки и техники: Сер. Кристаллохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1984. – Т. 18. – С. 3-63.
2. Максимов Г. М. Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополикислот // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 5. – С. 480-496.
3. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Под ред. Юрченко Э. Н. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. - 232 с.
4. Противовирусный препарат для лечения синдрома приобретённого иммунодефицита: Заявка 2202823 Япония, МКИ⁵ А61К 33/24, с 01 В 13/14/ Накамура Акисиро, Ямасэ Тосихиро; Тэрумо к.к., Фудзита Харухиса. Ямасэ Тосихиро, Фукусима Кодзи. Сэто Сидзуко. – № 64 – 23170; Заявл. 01.02.89.; Оpubл. 10.08.90.// Кокай токкё кохо. Сер. 3(2) – 1990. – 70. – С. 161-166. – Яп.
5. Противоопухолевый препарат: Заявка 288524 12086 Япония, МКИ⁵ А61К 33/24 Ямасэ Тосихиро, Фудзита Харухиса, Фукусима Кодзи, Сакураи Тосихару, Тэрумо к.к., Ямасэ Тосихиро, Фудзита Харухиса, Фукусима Кодзи. - №63 – 239000; Заявл. 26.09.88.; Оpubл. 28.03.90. // Кокай токкё кохо. Сер. 3(2) – 1990. – 35. – С. 171-175. – Яп.
6. Hill C. L., Weeks M. S., Schinazi R. F. Anti-HIV-1 Activity, Toxicity and Stability Studies of Representative Structural Families of Polyoxometalates // J. Med. Chem. – 1990. – V. 33. – P. 2767-2772.
7. Сирченко Т. Д., Находнова А. П., Кокуина Н. Г. Свойства системы $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ в зависимости от кислотности и концентрации раствора ванадата натрия // Изв. высш. учебн. заведений: Химия и хим. технология. - 1976. - Т.19, № 8. - С. 1173-1178.

8. Lefebvre J. Methode de la surface potentiometrique. II. Application a vetude de systemes a deux composants: borates, vanadates, oxalate de magnesium // Chim. Phys. – 1957. – V. 54, № 7-8. – P. 567-580.
9. Heath E., Howarth O. W. Vanadium-51 and oxygen-17 nuclear magnetic resonance study of vanadta (v) equilibria and kinetics // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. - 1981. - № 5. - P. 1105-1110.
10. Потенциометрическое изучение ионных равновесий ванадия (v) / Ивакин А.А., Курбатова Л. Д., Кручинина М. В., Медведева Н. И. // Журн. неорг. химии. - 1986. - Т. 31, №2. - С. 388-392.
11. Ивакин А. А., Фотиев А. А. Химия пятиявалентного ванадия в водных растворах. - Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1971. - 190 с.
12. A potentiometric and ^{51}V NMR study of equilibria in the H^+ - HVO_4^{2-} system in 0,6 M Na(Cl) medium covering the range $1 < -\lg[\text{H}^+] < 10^*$ / Pettersson L., Hedman B., Andersson I., Ingri N. // Chem. Scr. - 1983. - №22. - P. 254-264.
13. Pettersson L., Andersson I., Hedman B. A potentiometric and ^{51}V -NMR study of equilibria in the H^+ - HVO_4^{2-} system in 3.0 M – Na(ClO₄) medium covering the range $1 < -\lg[\text{H}^+] < 10^*$ // Chem. Scr. - 1985. - №25. - P. 309-317.
14. Brito F., Ingri N., Sillen L. G. Are aqueous metavanadate species trinuclear, tetranuclear, or both? Preliminary latagrop recalculation of emf data // Acta chem. scand. – 1964. – V. 18, № 6. – P. 1557-1561.
15. Сальников Ю. И., Заббарова Р. С., Биктаева А. Р. Равновесия в растворах ванадатов на фоне нитрат- и ацетат-ионов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1987. - Т. 30, № 11. - С. 19.
16. Rossotti F. J. C., Rossotti H. Equilibrium studies of polyanions. I. Isopolyvanadates in acidic media // Acta chem. scand. - 1956. – V. 10, № 6. – P. 957-984.
17. Rossotti F. J. C., Rossotti H. Isopolyvanadates in acidic solution // J. Inorg. and Nuclear Chem. – 1956. – V. 2, № 3. – P. 201-202.

18. Изучение равновесия между метаванадат и декаванадат ионами / Ильясова А. К., Саумбекова М. С., Гескина Р. А., Бектуров А. Б. // Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 255, № 1. – С. 113-116.
19. Сонгина О. А. Редкие металлы. – М.: Metallurgy, 1964. – 573 с.
20. О химической природе гидратированной пятиокси ванадия / Плетнёв Р. Н., Ивакин А. А., Горшков В. В. и др. // Докл. АН СССР. Химия. – 1975. – Т. 224, № 1. – С. 106-109.
21. Луцик В. И., Поташников Ю. М. Потенциал оксида ванадия (v) в водных растворах и механизм взаимодействия V_2O_5 с кислотами и щелочами // Журн. физич. химии. – 1998. – Т. 72, № 8. – С. 1526-1527.
22. Розанцев Г. М., Сазонова О. И., Холин Ю. В. Некоторые уточнения состояния ионов ванадия (v) в водном растворе // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 12. – С. 1992-1997.
23. Розанцев Г. М., Сазонова О. И. Влияние ионной силы на константы образования изополианионов ванадия (V) в водном растворе / Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С. 86-88.
24. Сазонова О. И., Розанцев Г. М., Холин Ю. В. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе // Журн. неорг. химии. – 1998. – Т. 43. – № 11. – С. 1894-1899.
25. Сазонова О. И., Розанцев Г. М., Холин Ю. В. Математическое моделирование ситуации в водных растворах вольфрамванадатов при соотношении $V:W = 2:4$ // Материалы вузовской научной конференции профессорско-преподавательского состава по итогам научно-исследовательской работы: химия: Сб. науч. тр., Донецк: ДонГУ, 1997. – С. 110-113.
26. Розанцев Г. М., Сазонова О. И. Состояние вольфрамванадиевых анионов в разбавленных растворах // Вестник Донецкого университета. Сер. А: естественные науки. – 1998. – Вып. 2. – С. 93-97.
27. Elvingson K., Conzalez Baro A., Pettersson L. Speciation in Vanadium Bioinorganic Systems. II. An NMR, ESR and Potentiometric Study of the

- Aqueous H^+ - Vanadate - Maltol System // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – P. 3388-3393.
28. Pettersson L., Andersson I. Tridecavanadate, $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – P. 4032-4033.
29. Заславская Л.В. Условия образования и свойства ванадатов элементов подгруппы скандия: дис. на соискание уч. степени кандидата хим. наук.: 02.00.01 / Л.В. Заславская – Донецк: Дон. гос. ун-т, 1981. – 201 с. – Машинопись.
30. Baglio J.A. Crystal structures of the rare-earth orthovanadates / J.A. Baglio, O.J. Sovers // *J. Solid State Chem.* – 1973. – Vol. 3. – P. 458-462.
31. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты / И.А. Бондарь, Н.В. Виноградова, Л.Н. Демьянец [и др.] – М.: Наука, 1983. – С. 251-268.
32. Гексаметаванадаты $M_4^+M^{2+}(VO_3)_6$: термическая устойчивость и люминесцентные характеристики / Б.В. Слободин, Л.Л. Сурад, Б.В. Шульгин [и др.] // *Журн. неорг. химии* – 2009. – Т. 54, № 10. – С. 1618-1625.
33. Kato K. Tetracaesium divanadate dihydrate, $Cs_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ / K. Kato, E. Takayama-Muromachi // *Acta crystallogr.* – 1985. – С. 41, № 2. – P. 163-165.
34. Кристаллов Л.В. Колебательный спектр ванадата бария $Ba_3V_4O_{13}$ / Л.В. Кристаллов, Л.А. Переляева, Б.Г. Головкин // *Журн. неорганической химии.* – 1989. – Т. 34, № 10. – С. 2646-2649.
35. Кристаллов Л.В. Синтез и свойства ванадатов $M_5V_3O_{10}$ ($M = K, Rb, Cs, Tl$) / Л.В. Кристаллов, Б.Г. Головкин // *Журн. неорганической химии.* – 1995. – Т. 40, № 3. – С. 381-383.
36. Đorđević T. Structural and spectroscopic study of $Mg_{13.4}(OH)_6(HVO_4)_2(H_{0.2}VO_4)_6$ / T. Đorđević, Lj. Karanović, E. Tillmanns // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – Vol. 43, № 11. – P. 1202-1209.

37. Подвальная Н.В. гидролитическое осаждение поливанадатов магния в растворах ванадия (IV, V) / Н.В. Подвальная, В.Л. Волков // Журн. неорг. химии –2010. –Т. 55, № 2. –С. 343-349.
38. Hamilton E.E. The elusive vanadate (V_3O_9)³⁻: isolation, crystal structure, and nonaqueous solution behavior / E.E. Hamilton, P.E. Fanwick, J.J. Wilker // J. Am. Chem. Soc. –2002. –Vol. 124, № 1. –P. 78-82.
39. Kucsera R. The crystal structure of the cluster complex $[\{Co(phen)_2\}_2V_4O_{12}] \cdot H_2O$ / R. Kucsera, R. Gyepes, L. Žúrková // Cryst. Res. Technol. –2002. –Vol. 37, №. 8. –P. 890-895.
40. Dehydrogenative coupling of 2,2'-bipyridine: hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel polyoxovanadate decorated with the 2,2';6',2'';6'',2'''-quaterpyridine ligand / D. Xiao, Y. Hou, E. Wang [et al.] // Inorg. Chem. Commun. – 2004. – Vol. 7, №3. – P. 437-439.
41. A stepwise growth of polyoxovanadate by reductive coupling reaction with organometallic palladium complex: formation $[\{(\eta^3-C_4H_7)Pd\}_2V_4O_{12}]^{2-}$, $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ and $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{4-}$ / Y. Hayashi, N. Miyakoshi, T. Shinguchi [et al.] // Chem. Lett. –2001. –№2. –P. 170-171.
42. Preparation and characterization of bis(μ -1,2-diaminoethane)cobalt(II) hexavanadate: a layered polyoxovanadate pillared by a cobalt coordination complex / B. Yotnoi, J. Limtrakul, T. Prior [et al.] // J. Chem. Crystallogr. – 2009. – Vol. 39, №7. – P. 525-529.
43. Synthesis, crystal structure of polyoxovanadate complex of ciprofloxacin: $V_4O_{10}(\mu_2-O)_2[VO(H-Ciprof)_2]_2 \cdot 13H_2O$ by hydrothermal reaction / Y.-C. Liua, Z.-F. Chena, S.-M. Shia [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2007. –Vol. 10, Iss. 11. –С. 1269-1272.
44. $(NH_4)_4Na_2[V_{10}O_{28}] \cdot 10H_2O$ / D. Fratzky, M. Schneider, S. Rabea [et al.] // Acta Cryst. –2000. –№ C56. –P. 740-741.

45. Neutron diffraction structure of $Y_2V_{10}O_{28} \cdot 24H_2O$ at 297 and 60 K / A. Navaza, G. Chevrier, J.M. Kiat [et al.] // *Journal of Chemical Crystallography* –2000. – Vol. 30, № 8 –P. 545-555.
- 46.A crystallographic and vibrational study of cesium di- μ -aquabis[tetraaquasodium(i)] decavanadate, $Cs_4[Na_2(H_2O)_{10}](V_{10}O_{28})$ / O.E. Piro, E.L. Varetti, S.A.Brandan [et al.] // *J. Chem. Crystallogr.* – 2003. – Vol. 33, №1. – P. 57-63.
47. Синтез и физико-химическое исследование $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ ($M = K, Rb, NH_4$) / В.Н. Красильников, А.П. Штин, Л.А. Переляева [и др.] // *Журнал неорганической химии.* –2010. –Т. 55, № 2. –С. 197-202.
- 48.A novel polyoxometalate supramolecular compound: $[La(H_2O)_9]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 8H_2O$ / X.-H. Peng, Y.-Z. Li, L.-X. Cai [et al.] // *Acta Cryst.* –2002. –Vol. E58. –P. 111-113.
49. Al X. Hexalithium hexadecahydrate decavanadate, $[Li_6(H_2O)_{16}V_{10}O_{28}]_n$ / X. Al, M. Ca. // *Acta Crystallogr C.* -2005. –Vol. 61, № 6. –P. i 6-8.
- 50.Zhanga X.-M. Three-dimensional supramolecular arrays supported by decavanadate clusters: syntheses and crystal structures of $(NH_4)_2[M(dod)(H_2O)_4]_2V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O$, $M = Zn, Mn$ / X.-M. Zhanga, X.-M. Chen // *Inorg. Chemistry Communications* -2003. –Vol. 6, Iss. 2. –P. 206-209.
- 51.Bis(ethylenediammonium) decaaquadisodium decavanadate, $(C_2H_{10}N_2)_2[Na_2(H_2O)_{10}][V_{10}O_{28}]$ / G. Li, S. Yang, M. Xiong [et al.] // *Acta Crystallogr C.* –2004. –Vol. 60, № 12. –P. 612-614.
52. Synthesis, crystal structure, and thermal property of a novel supramolecular assembly: $(NH_4)_2(C_8H_{10}N_4O_2)_4[H_4V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$, constructed from decavanadate and caffeine / H. Zhai; S. Liu; J. Peng [et al.] // *Journ. of Chemical Crystallography* -2004. –Vol. 34, № 8. –P. 541-548.
- 53.Structural studies of decavanadate compounds with organic molecules and inorganic ions in their crystal packing / I. Correiaa, F. Avecillab, S. Marcãoa [et al.] // *Inorganica Chimica Acta* -2004. –Vol. 357, Iss. 15. –P. 4476-4487.

54. Higami T. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bis(nickel hexahydrate)bis(sodium trihydrate) decavanadate tetrahydrate / T. Higami, M. Hashimoto, S. Okeya // *Acta Cryst.* –2002. –Vol. C58. –P. 144-146.
55. Khalil L.H. Structural and thermal studies on the ion-pairs $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_5[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{V}_2\text{O}_6\text{OH}]$ / L.H. Khalil // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* –2001. –№. 66. –P. 883-893.
56. Acid nickel oxovanadate $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: synthesis, ir spectra, thermal analysis, and crystal structure / G.Z. Kaziev, A.V. Oreshkina, S.H. Quinones [et al.] // *Russian Journal of Coordination Chemistry* –2007. – Vol. 33, № 8. –P. 582-587.
57. First example of biopolymer–polyoxometalate complex coacervation in gelatin–decavanadate mixtures / F. Carn, N. Steunou, M. Djabourov [et al.] // *Soft Matter* –2008. –№ 4. –P. 735-738.
58. Jouffret L. A new polymeric chain in the dihydrogendecavanadate(V)-decavanadate(V) $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4]_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_2]_{0.5}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_{0.5}$ obtained by in situ synthesis of the organic cation / L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham // *Inorganic Chemistry Communications* –2010. –№ 13. –P. 5-9.
59. Pavani K. Two new polyoxovanadate clusters templated through cysteamine / K. Pavani, S. Upreti, A. Ramanan // *J. Chem. Sci.* -2006. –Vol. 118, № 2. – P. 159-164.
60. Klištincová L. Decavanadate ion as bridging ligand. Synthesis and crystal structure of $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / L. Klištincová, E. Rakovský, P. Schwendt // *Inorg. Chemistry Communications.* –2008. -Vol. 11, Iss. 10. –P. 1140-1142.
61. The crystal structure of hummerite, $\text{KMg}(\text{V}_5\text{O}_{14}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: bonding between the $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ structural unit and the $\{\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_{16}\}^{6+}$ interstitial complex / J.M. Hughes, M. Schindlerjohn, J. Rakovanforrest [et al.] // *The Canadian Mineralogist* –2002. –№. 40. –P. 1429-1435.
62. Hughes J.M. The $c2/m$ disordered structure of pascoite, $\text{Ca}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$: bonding between structural units and interstitial complexes in compounds

containing the $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ decavanadate polyanion / J.M. Hughes, M. Schindler, C.A. Francis // *The Canadian Mineralogist* –2005. –№. 43. – P. 1379-1386.

63. Observation of a Novel Cyclic Tetrametavanadate Anion Isolated from Aqueous Solution / Roman P., Jose A., Luque A. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 32. –P. 775-776.
64. Кристаллическая структура дигидрата тетра(дипропиламмоний) дигидродекаванадата / А.Е. Лапшин, Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев [и др.] // *Кристаллография* –1997. –Т. 42, № 4. –С. 677-685.
65. Rakovsky E. Synthesis, crystal structure and IR spectroscopic characterization of 1,6-hexanediammonium dihydrogendecavanadate / E. Rakovsky, L. Zurkova, J. Marek // *Monatshefte für Chemie* –2002. –№. 133 –P. 277–283.
66. $NMe_4V_3O_7$: critical role of pH in hydrothermal synthesis of vanadium oxides / T.G. Chirayil, E.A. Boylan, M. Mamak [et al.] // *Chem. Commun.* –1997. –P. 33-34.
67. Formation of high nuclearity mixed-valent polyoxovanadates in the presence of copper amine complexes / J. Thomas, S. Sharma, S.E. Lofland [et al.] // *J. Chem. Sci.* –2006. –Vol. 118, № 1 –P. 79–86.
68. Yamase T. Structures of photochemically prepared mixed-valence polyoxovanadate clusters: oblong $[V_{18}O_{44}(N_3)]^{14-}$, superkeggin $[V_{18}O_{42}(PO_4)]^{11-}$ and doughnut-shaped $[V_{18}B_{32}O_{84}Na_4]^{15-}$ anions / T. Yamase, M. Suzuki, K. Ohtaka // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – P. 2463-2472.
69. Structure and properties of a novel 3d straight-channel polyoxovanadate and an unexpected trimeric barbiturate obtained by hydrothermal reactions / W. Yang, C. Lu, Q. Zhang [et al.] // *Inorg. Chem.* –2003. –Vol.42, № 22. – C. 7309-7314.
70. Natarajan S. Synthesis, structure and magnetic properties of the polyoxovanadate cluster, $[Zn_2(NH_2(CH_2)_2NH_2)_5][\{Zn(NH_2(CH_2)_2NH_2)_2\}_2\{V_{18}O_{42}(H_2O)\}] \cdot xH_2O$ ($x \sim 12$), possessing a layered

structure / S. Natarajan, K.S. Narayan, S.K. Pati // *J. Chem. Sci.* –2006. – Vol. 118, № 1. –C. 57-65.

71. Two new hydrogen bond-supported supramolecular compounds assembly from polyoxovanadate and organoamines / W.-J. Duana, X.-B. Cuia, Y. Xu [et al.] // *J. Solid State Chem.* –2007. –Vol. 180, № 6. –C. 1875-1881.
72. Hybrid materials based on metal–organic coordination complexes and cage-like polyoxovanadate clusters: Synthesis, characterization and magnetic properties / C.-D. Zhang, S.-X. Liu, B. Gao // *Polyhedron* –2007. –Vol. 26, № 7. –C. 1514-1522.
73. $[V_{16}Sb_4O_{42}(H_2O)\{VO(C_6H_{14}N_2)_2\}_4]$: A terminal expansion to a polyoxovanadate archetype / A. Wutkowski, C. Näther, P. Kögerler [et al.] // *Inorg. Chem.* –2008. –Vol. 47, № 6. –C. 1916-1918.
74. A novel expansion mode of polyoxovanadate clusters: synthesis, crystal structure and properties of $\{[Cu(H_2O)(C_5H_{14}N_2)_2]_2[V_{16}O_{38}(Cl)]\} \cdot 4(C_5H_{16}N_2)$ / A. Wutkowski, C. Näther, M. Speldrich [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem* – 2009. –Vol. 635, № 8. –C. 1094-1099.
75. Synthesis and characterization of a polyoxovanadate cluster representing a new topology / M.I. Khan, S. Ayeshe, R.J. Doedens [et al.] // *Chem. Commun.* – 2005. –№ 37. –C. 4658-4660.
76. Cyclic polyvanadates incorporating template transition metal cationic species: synthesis and structures of hexavanadate $[PdV_6O_{18}]^{4-}$, Octavanadate $[Cu_2V_8O_{24}]^{4-}$, and decavanadate $[Ni_4V_{10}O_{30}(OH)_2(H_2O)_6]^{4-}$ / T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi [et al.] // *Inorg. Chem.* –2005. –Vol. 44. –№ 7. –P. 2524-2530.
77. Inami S. Dinuclear manganese and cobalt complexes with cyclic polyoxovanadate ligands: Synthesis and characterisation of $[Mn_2V_{10}O_{30}]^{6-}$ and $[Co_2(H_2O)_2V_{10}O_{30}]^{6-}$ / S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi // *Eur. J. Inorg. Chem.* –2009. –№ 34. –C. 5253-5258.
78. Inelastic neutron scattering on three mixed-valence dodecanuclear polyoxovanadate clusters / R. Basler, G. Chaboussant, A. Sieber [et al.] // *Inorg. Chem.* –2002. –№ 41. –P. 5675-5685.

79. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – С. 725, С. 1141.
80. Коростылёв П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 455 с.
81. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 355 с. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 355 с.
82. Зайцев Б. Е. Спектроскопические методы в неорганической химии. – М.: Изд-во ун-та Дружбы народов, 1974. – 288 с.
83. Ковба Л. Н., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 231 с.
84. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
85. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
86. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. – М.: Мир, 1973. – 957 с.
87. Рябинин В.И., Фёдоров В.А. Об аппроксимации зависимости констант ионных равновесий в растворах от ионной силы // Координац. химия. – 1992. – Т. 18, № 2. – С.115-119.
88. 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.
89. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 248 с.