МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

КОРДИШ ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 546.*786`41`42`43`48* + 544.*341.2* +
543.*421`554.2`555.4`424`428.3* + 539.*24`26*

ДИСЕРТАЦІЯ

Полівольфрамати двозарядних катіонів s- та d- металів

102 «Хімія»

10 «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Кордиш О.М.

Науковий керівник Розанцев Георгій Михайлович,
доктор хімічних наук, професор

Вінниця – 2024

АНОТАЦІЯ

Кордиш О. М. Полівольфрамати двозарядних катіонів s- та d- металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія». – Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2024.

Дисертацію присвячено дослідженню рівноваг у водних розчинах $W(VI)$ в присутності двозарядних катіонів s- та d-металів (барію, стронцію, кальцію, кадмію), визначенню термодинамічних характеристик цих рівноваг, розробці умов синтезу, синтезу та визначенні будови паравольфраматів кальцію, стронцію, барію та кадмію.

У розділі 1 «Літературний огляд» проаналізовано історію розвитку досліджень стану аніонів вольфраму (VI) у водних розчинах, показано можливі варіанти перебігу процесів поліконденсації з утворенням ізополівольфрамат аніонів та іонних асоціатів зі зміною кислотності, та основні методи дослідження таких процесів.

Проведено аналіз відомих методик синтезу, будови і властивостей сполук ізополівольфраматів в цілому, та ізополівольфраматів двозарядних катіонів s- та d-металів зокрема.

У розділі 2 «Методика експерименту» наведено методики стандартизації вихідних речовин, охарактеризовано фізичні методи дослідження стану аніонів вольфраму (VI) у розчині (pH-потенціометричне титрування, кондуктометричне титрування) з наступним математичним моделюванням рівноваг у розчинах у програмі CLINP 2.1 з визначенням концентраційних констант утворення іонних пар, методику визначення термодинамічних констант утворення іонних пар методом Пітцера (Pitzer), методики синтезу та якісного і кількісного аналізу складу виділених солей ізополівольфраматів двозарядних катіонів s- та d- металів як хімічним елементним аналізом, так і фізичними методами атомно-абсорційної

спектроскопії, ІЧ та Раман спектроскопії, скануючої електронної спектроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

У розділі 3 «Дослідження взаємодій у водних розчинах систем M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O» проведено pH-потенціометричні дослідження процесів поліконденсації $W(VI)$ з одночасовим утворенням іонних асоціатів з M^{2+} у розчинах систем $\{M^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=1{,}00)]\}-H^+-H_2O$ ($M^{2+}=Ba^{2+};Cd^{2+}$), або $\{M^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=0{,}60)]\}-H^+-H_2O$ ($M^{2+}=Ca^{2+};Sr^{2+}$) за $T=298\,K$ з концентрацією $C(WO_4^{2-})=10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ і мольним співвідношенням $C(M^{2+}):C(WO_4^{2-})=1:12$ в діапазоні іонних сил $I=0{,}05\div0{,}40$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Методом кондуктометричного титрування з наступним регресійним аналізом залежностей встановлено утворення іонних асоціатів зі співвідношенням 1:1 між паравольфрамат або гексавольфрамат аніоном та двозарядними катіонами s- чи d- металів.

За результатами pH-потенціометричного титрування, методом quasi-Newton за програмою CLINP 2.1 проведено математичне моделювання рівноважних процесів поліконденсації, які відбуваються зі зміною кислотності розчину під дією протонів або гідроксильних груп. На основі результатів моделювання вперше показано, що в підкислених розчинах ортовольфрамату за присутності катіонів барію, кадмію, кальцію та стронцію утворюються іонні пари типу: $M^{2+},[W_4O_{16}(OH)_2]^{4-}$ та $M^{2+},[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, де $M^{2+}=Ca^{2+}$, Sr^{2+}; $M^{2+},H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, де $a=0\div3$, $M^{2+}=Ba^{2+},Cd^{2+},Ca^{2+},Sr^{2+}$; $M(OH)^+,H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ та $M^{2+},H_b[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-b)-}$, де $a=0\div3$, $b=0\div1$, $M^{2+}=Ba^{2+}$, Cd^{2+}. Присутність серед них $M(OH)_b^{(2-b)+},H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ ($b=0\div1, a=0\div3$) свідчить про широкий діапазон кислотності існування паравольфрамат Б аніонів. За запропонованими моделями розраховано логарифми концентраційних констант утворення іонних пар $M^{2+},[W_4O_{16}(OH)_2]^{4-}$ та

$M^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, де $M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}; $M^{2+}, H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, де $a = 0 \div 3$, $M^{2+} = Ba^{2+}$, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}; $M(OH)^+, H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ та $M^{2+}, H_b[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-b)-}$, де $a = 0 \div 3$, $b = 0 \div 1$, $M^{2+} = Ba^{2+}$, Cd^{2+}, на основі яких та матеріального балансу за ортовольфрамат аніоном побудовано діаграми розподілу.

Методом регресійного аналізу показано залежність концентраційних констант утворення іонних пар (lgK_C) від pH розчину, концентрації вихідних речовин, концентрації та природи фонового електроліту.

Методом Пітцера вперше визначено термодинамічні константи (lgK^0) утворення іонних пар, розраховано енергії Гіббса реакцій утворення іоннних пар з мономерних іонів ($\Delta_r G^0$) та значення стандартних енергій Гіббса утворення іонних пар ($\Delta_r G_f^0$). Розраховано значення логарифмів констант утворення ($lg\beta$) та стандартної енергії Гіббса (ΔG_x^0) утворення іонної пари за реакцією між двозарядними катіонами Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} та паравольфрамат Б аніоном.

Показано, що двозарядні катіони s- та d-металів стабілізують паравольфрамат Б аніони в дослідженому інтевалі кислотності, що пояснює утворення паравольфраматів в набагато ширшому від передбаченого теорією інтервалу pH. Розраховані константи можуть бути включені до баз термодинамічних величин та бути корисними при моделюванні механізмів не тільки реакцій поліконденсації з утворенням поліоксометалатів, а й реакцій в яких ізополівольфрамат аніони виступають каталізаторами. Їх можна використовувати в якості довідникового матеріалу при розробці оптимальних умов синтезу ізополівольфраматів за присутності двозарядних катіонів s- та d-металів.

У розділі 4 «Синтез і характеризація сполук барію, кадмію, кальцію та стронцію з ізополівольфрамат аніонами» на основі дослідження умов перебігу реакцій поліконденсації та утворення іонних асоціатів, було розроблено нові методики синтезу барію, кадмію, стронцію та кальцію

паравольфраматів, в яких замість pH використано кислотність розчину, та нестехіометричнеа співвідношення $C(M^{2+}):C(WO_4^{2-}) = 1:12$. Синтезом сполук з паравольфрамат Б аніоном, в широкому інтервалі кислотності підтверджено стабілізацію цього аніона за рахунок утворення іонних асоціатів.

За новими методиками синтезовано 7 нових солей паравольфраматів Б: $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$, $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 25H_2O$, $Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 28H_2O$, $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 25H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 33H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 38H_2O$, $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30{,}5H_2O$ та 4 вже відомих з літератури сполук складу $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$, $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$.

Молекулярні формули отриманих сполук визначено за допомогою методів хімічного елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Паравольфрамат Б аніони у складі синтезованих солей ідентифіковано за характеристичними положеннями та інтенсивністю смугами коливання вольфрам-оксигенового каркасу в ІЧ та Раман спектрах. Методом скануючої електронної спектроскопії досліжено морфологію, однорідність та однофазість поверхні порошку вперше синтезовної солі $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 25H_2O$.

Методом рентгеноструктурного аналізу вперше структурно охарактеризовано кристалічну структуру синтезованого за новою методикою за кислотності 1,00 із розчину натрію ортовольфрамату в присутності катіонів кальцію солі $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 30H_2O$. У структурі сполуки, паравольфрамат аніон знаходиться в загальному положенні, довжини звязків і валентні кути ньому подібні аналогічним структурам, а також спостерігається 4 типи координаційних поліедрів з кальцієм у центрі: Ca4 – семивершинники, які мають спільні вершини з кінцевими атомами оксигену трьох паравольфрамат аніонів, та поєднуються спільним ребром з наступним поліедром Ca1, який є трохи викривленою тетрагональною біпірамідою, яка

з’єднанується з двома паравольфрамат аніонами. З іншої сторони Ca1 має спільне ребро з досить сильно викривленою тетрагональною біпірамідою Ca2, яка також поєднанується з одним паравольфрамат аніоном. Останнім типом є Ca3 – тетрагональна біпіраміда з дуже незначним викривленням від форми октаедра. Ca3 не має зв’язків з паравольфрамат Б аніонами, а повязаний з однієї сторони ребром з Ca2, а з іншої сторони ребром з аналогічним Ca3, по якому утворюється вісь симетрії, відтворюючи дзеркальне відображення вище описаного ланцюга. Всі інші позиції в кальцієвих поліедрах, які не повязані з іншими поліедрами, зайняті молекулами води. При упаковці в кристал аніони укладаються в шари, утворюючи візерунок щільної упаковки.

Методом рентгеноструктурного аналізу структурно охарактеризовано кристалічну структуру нової сполуки $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$. У цій структурі паравольфрамат аніони знаходиться в загальному положенні, а валентні кути і довжини звязків у них аналогічні подібним структурам. Аніони пов’язні у тривимірні структури через ланцюжки стронцієвих поліедрів, які складаються з 2 типів координаційних поліедрів з стронцієм у центрі: Sr1 – дев’ятивершинники, які мають спільні вершини з кінцевими атомами оксигену двох паравольфрамат Б (ПВ) аніонів (ПВ3 та ПВ4), та поєднуються спільним ребром з наступним дев’ятивершинником Sr2, який в свою чергу теж з’єднанується з кінцевими атомами оксигену паравольфрамат аніонів (ПВ2 та ПВ3). З іншої сторони Sr2 має спільне ребро з трохи викривленою тертрагональною біпірамідою Sr/Na, яка поєднана з кінцевим атомом оксигену одного паравольфрамат аніона (ПВ2), та з кінцевим та містковим атомом оксигену іншого паравольфрамат аніона (ПВ1). В центрі останнього поліедра може знаходитись як атом Sr (з зайнятістю 0,25), атом Na (з зайнятістю 0,5), і навіть атом H (з зайнятістю 0,5), проте достовірно відмоделювати атом гідрогену у цій позиції на жаль не вдалось. Всі інші позиції в стронцієвих поліедрах зайняті молекулами води. При упаковці в

кристал аніони укладаються в шари через Sr1 та Sr2, які поєднуються в тривимірну структуру через Sr/Na, утворюючи візерунок щільної упаковки.

Результати рентгеноструктурних досліджень готуються для депонування в Кембриджському центрі кристалографічних даних (CCDC), а їх CIF-файли можуть служити довідковим матеріалом.

Ключові слова: поліоксометалати (POM) лужно-земельних металів (кальцій, стронцій, барій), моделювання рівноваг іонних асоціатів, термодинамічні константи та енергії, температура та умови реакцій, регресійний аналіз, фізична та неорганічна хімія розчинів, протони та гідроксильні іони, синтез, координаційні сполуки, кристалічна структура, морфологія поверхні, рентгеноструктурний аналіз монокристалів (XRD), SEM/EDX, інфрачервона з перетворенням Фур'є (FTIR) та Raman спектроскопія.

ABSTRACT

Kordysh O.M. Polytungstates of doubly-charged s- and d- metals' cations. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a degree of Doctor of Philosophy in speciality 102 «Chemistry». – Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, 2024.

The dissertation is dedicated to the investigation of equilibria in aqueous solutions of $W(VI)$ in the presence of doubly-charged cations of s- and d-metals (barium, strontium, calcium, cadmium), determination of the thermodynamic characteristics of these equilibria, development of synthesis conditions, synthesis, and structural determination of calcium, strontium, barium, and cadmium paratungstates.

In Chapter 1, "Literature Review," the history of research on the state of tungsten(VI) anions in aqueous solutions is analyzed. Possible pathways for polycondensation processes leading to the formation of isopolytungstate anions and ionic associates with varying acidity, as well as the main methods for studying these processes, are discussed. The analysis covers known synthesis methods, structures, and properties of isopolytungstate compounds in general and specifically those involving doubly-charged s- and d-metal cations.

In Chapter 2, "Experimental Methodology," methods for standardizing the starting materials are presented. Physical methods for studying the state of $W(VI)$ anions in solution (pH-potentiometric titration, conductometric titration), followed by mathematical modeling of equilibria in solutions using the CLINP 2.1 program to determine concentration constants for ion pair formation are characterized. The methodology for determining thermodynamic constants for ion pair formation using the Pitzer method is described. Synthesis methods and qualitative and quantitative analyses of the composition of isolated salts of isopolytungstates of doubly-charged s- and d-metal cations are outlined, utilizing chemical elemental analysis and physical methods such as atomic absorption spectroscopy, IR and Raman

spectroscopy, scanning electron spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray structural analysis.

In Chapter 3, "Study of Interactions in Aqueous Solutions of the M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O Systems," pH-potentiometric studies of $W(VI)$ polycondensation processes with the simultaneous formation of ion associates with M^{2+} in solutions of the $\{M^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=1{,}00)]\}-H^+-H_2O$ $(M^{2+}=Ba^{2+};Cd^{2+})$ or $\{M^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=0{,}60)]\}-H^+-H_2O$ $(M^{2+}=Ca^{2+};Sr^{2+})$ systems were carried out at $T=298\ K$ with a concentration of $C(WO_4^{2-})=10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ and a molar ratio of $C(M^{2+}):C(WO_4^{2-})=1:12$ in the ionic strength range of $I=0{,}05\div 0{,}40\ mol\cdot L^{-1}$.

Using conductometric titration followed by regression analysis of the dependencies, the formation of ion associates with a 1:1 ratio between paratungstate or hexatungstate anions and doubly-charged s- or d-metal cations was established.

Based on the results of pH-potentiometric titration, equilibrium processes of polycondensation, which occur with changes in the solution's acidity under the influence of protons or hydroxyl groups, were mathematically modeled using the quasi-Newton method in the CLINP 2.1 program. The modeling results showed for the first time that in acidified orthotungstate solutions in the presence of barium, cadmium, calcium, and strontium cations, ion pairs of the type $M^{2+},[W_4O_{16}(OH)_2]^{4-}$ and $M^{2+},[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, where $M^{2+}=Ca^{2+}$, Sr^{2+}; $M^{2+},H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, where $a=0\div 3$, $M^{2+}=Ba^{2+}$, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}; $M(OH)^+,H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ and $M^{2+},H_b[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-b)-}$, where $a=0\div 3$, $b=0\div 1$, $M^{2+}=Ba^{2+}$, Cd^{2+} were formed. The presence of $M(OH)_b^{(2-b)+},H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(b=0\div 1, a=0\div 3)$ indicates a wide range of acidity for the existence of paratungstate B anions.

Using the proposed models, the logarithms of the concentration constants for the formation of ion pairs $M^{2+},[W_4O_{16}(OH)_2]^{4-}$ and $M^{2+},[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, where $M^{2+}=Ca^{2+}$, Sr^{2+}; $M^{2+},H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, where $a=0\div 3$, $M^{2+}=Ba^{2+}$, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}; $M(OH)^+,H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ and

$M^{2+}, H_b[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-b)-}$, where $a = 0 \div 3$, $b = 0 \div 1$, $M^{2+} = Ba^{2+}, Cd^{2+}$, were calculated. Based on these calculations and the material balance for the orthotungstate anion, distribution diagrams were constructed.

Using regression analysis, the dependence of concentration formation constants of ion pairs (lgK_C) on the pH of the solution, the concentration of starting materials, and the concentration and nature of the background electrolyte has been shown.

For the first time, the thermodynamic constants (lgK^0) of ion pair formation have been determined using the Pitzer method. The Gibbs energies of the reactions forming ion pairs from monomeric ions ($\Delta_r G^0$) and the standard Gibbs energies of ion pair formation ($\Delta_r G_f^0$) have been calculated. The logarithms of the formation constants ($lg\beta$) and the standard Gibbs energy (ΔG_x^0) of the ion pair formation reaction between the divalent cations Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, and the paratungstate B anion have been calculated.

It has been shown that divalent s- and d-metal cations stabilize the paratungstate B anions in the studied acidity range, which explains the formation of paratungstates in a much wider pH range than predicted by theory. The calculated constants can be included in thermodynamic databases and be useful for modeling mechanisms of not only polycondensation reactions forming polyoxometalates but also reactions in which isopolytungstate anions act as catalysts. They can be used as reference material in developing optimal conditions for the synthesis of isopolytungstates in the presence of divalent s- and d-metal cations.

In Chapter 4, "Synthesis and Characterization of Barium, Cadmium, Calcium, and Strontium Compounds with Isopolytungstate Anions," based on the study of the reaction conditions for polycondensation and ion association formation, new methods for synthesizing barium, cadmium, strontium, and calcium paratungstates have been developed. These methods use solution acidity instead of pH and a non-stoichiometric ratio of $C(M^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1:12$. The synthesis of compounds

with the paratungstate B anion in a wide range of acidity has confirmed the stabilization of this anion through the formation of ion associations.

Using new methodologies, seven new paratungstate B salts have been synthesized: $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$, $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$, $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$, as well as four known compounds from the literature: $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

The molecular formulas of the obtained compounds were determined using chemical elemental analysis, atomic absorption spectroscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The paratungstate B anions in the synthesized salts were identified by the characteristic positions and intensities of the tungsten-oxygen framework vibration bands in the IR and Raman spectra. The morphology, homogeneity, and single-phase nature of the powder surface of the newly synthesized salt $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ were investigated using scanning electron spectroscopy.

The crystal structure of the salt $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, synthesized by the new method at an acidity of 1.00 from sodium orthotungstate solution in the presence of calcium cations, was structurally characterized for the first time using X-ray diffraction analysis. In the compound's structure, the paratungstate anion occupies a general position, with bond lengths and angles similar to analogous structures. Four types of coordination polyhedra with calcium at the center were observed: Ca4 - heptacoordinate polyhedra sharing vertices with terminal oxygen atoms of three paratungstate anions and connected by a common edge with the next polyhedron Ca1, which is a slightly distorted tetragonal bipyramid connected with two paratungstate anions. On the other hand, Ca1 shares an edge with a significantly distorted tetragonal bipyramid Ca2, which is also connected to one paratungstate anion. The last type is Ca3, a tetragonal bipyramid with very slight deviation from

the octahedral shape. Ca3 has no connections with paratungstate B anions but is connected on one side by an edge with Ca2 and on the other side by an edge with another Ca3, forming a symmetry axis that mirrors the described chain. All other positions in the calcium polyhedra, not connected to other polyhedra, are occupied by water molecules. In the crystal packing, the anions form layers, creating a dense packing pattern.

Using X-ray diffraction analysis, the crystal structure of the new compound $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$ was structurally characterized. In this structure, the paratungstate anions are situated in general positions, with bond angles and lengths similar to those in analogous structures. The anions are connected into three-dimensional networks through chains of strontium polyhedra, which consist of two types of coordination polyhedra centered around strontium: Sr1 – nine-coordinated polyhedra sharing vertices with terminal oxygen atoms of two paratungstate B (PT) anions (PT3 and PT4). These polyhedra are connected by a common edge to the next type, Sr2, which is another nine-coordinated polyhedron that also connects to terminal oxygen atoms of paratungstate anions (PT2 and PT3). On the other side, Sr2 shares an edge with a slightly distorted tetragonal bipyramid, Sr/Na, which connects to the terminal oxygen atom of one paratungstate anion (PT2) and to both terminal and bridging oxygen atoms of another paratungstate anion (PT1). The central atom of the final polyhedron can be occupied by Sr (with an occupancy of 0.25), Na (with an occupancy of 0.5), or even H (with an occupancy of 0.5), although accurately modeling the hydrogen atom in this position was not possible. All other positions in the strontium polyhedra are occupied by water molecules. When packed into the crystal, the anions form layers through Sr1 and Sr2, which connect into a three-dimensional structure via Sr/Na, creating a dense packing pattern.

The results of the X-ray structural studies are being prepared for deposition in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), and their CIF files can serve as reference material.

Keywords: polyoxometalates (POM) of alkaline earth metals (calcium, strontium, barium), modeling of equilibria of ionic associates, thermodynamic constants and energies, temperature and conditions of reactions, regression analysis, physical and inorganic chemistry of solutions, protons and hydroxyl ions, synthesis, coordination compounds, crystal structure, surface morphology, X-ray diffraction analysis of single crystal (XRD), SEM/EDX, Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

У яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Kordysh OM**, Duvanova ES, Knyzhnyk IA, et al (**2022**) Modeling of equilibria in an acidified solution of sodium orthotungstate in the presence of barium(II) ions. Vopr Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii 39–48. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-145-6-39-48

Стаття упублікована в 2022 році у виданні, яке було віднесене до третього квартилю (Q3) за рейтингом SCImago Journal and Country Rank 2022.

(*Здобувач взяв участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків та основних положень, підготовці матеріалів статті до друку*)

2. **Kordysh OM**, Knyzhnyk IA, Radio SV, Rozantsev GM (**2024**) Modeling of equilibria in acidified solutions of sodium orthotungstate in the presence of calcium(II) ions. Vopr Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii 37–47. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-152-1-37-47

Стаття упублікована в 2024 році у виданні, яке було віднесене до четвертого квартилю (Q4) за рейтингом SCImago Journal and Country Rank 2023.

(*Здобувач взяв участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків та основних положень, підготовці матеріалів статті до друку*)

Які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. Дремлюга А. В., Дуванова Е. С., **Кордиш О. М.**, Радіо С. В., Розанцев Г. М. *Синтез паравольфрамату Б-кадмію*. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): збірник тез доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 23–25 березня 2021 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2021. 224 с.

2. Дуванова Е.С., Рисіч А.В., **Кордиш О. М.**, Радіо С.В., Розанцев Г.М. *Ізополівольфрамат-аніони у складі йонних пар за низької кислотності*. Збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021 року – Львів: Видавництво від А до Я, 2021. – 260 с.

3. Цабак Н. Г., **Кордиш О. М.**, Дуванова Е. С., Книжник І. А., Радіо С. В., Розанцев Г. М. *Взаємодія катіонів кальцію з ортовольфрамат-аніонами при Z = 1,00–1,50*. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023): збірник тез доповідей VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 21–23 березня 2023 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2023. 148 с.

4. Книжник І. А., **Кордиш О. М.**, Дуванова Е. С., Радіо С. В., Розанцев Г. М. *Дослідження рівноваг утворення поліоксовольфраматів барію в підкислених розчинах ортовольфрамату натрію та їх виділення у твердій фазі*. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023): збірник тез доповідей VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 21–23 березня 2023 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2023. 148 с.

5. Цабак Н.Г., **Кордиш О.М.**, Дуванова Е.С., Радіо С.В., Розанцев Г.М. *Поліоксовольфрамати стронцію в підкислених розчинах і твердій фазі*. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (19 квітня 2023 року). Матеріали конференції. – Житомир: ПП «Євро-Волинь», 2023. – 288 с., іл.

6. **Kordysh, O. M.**, Knyzhnyk, I. A., & Rozantsev, G. M. *Modeling of Equilibria in an acidified solution of sodium orthotungstate in the presence of calcium(II) Ions*. International scientific-practical conference “Current issues of science, education and society: theory and practice”: conference proceedings

(Aarhus, Denmark, October 20, 2023). Aarhus, Denmark: Scholarly Publisher ICSSH, 2023. 79 pages.

7. **Oleksii Kordysh**, Ivan Knyzhnyk, Sergii Radio, Georgii Rozantsev. *Modeling of equilibria in an acidified solution of sodium orthotungstate in the presence of barium(II) ions.* The 12th International scientific and practical conference “Innovations and prospects in modern science” (November 20-22, 2023) SSPG Publish, Stockholm, Sweden. 2023. 912 p.

ЗМІСТ

ВСТУП 19

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 27

1.1. Стан аніонів W(VI) у водних розчинах 27

1.2. Синтез та будова сполук ізополівольфрамат аніонами 38

1.3. Іонні пари між катіонами двозарядних s- та d- металів та ізополівольфрамат аніонами у розчинах 58

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ 69

2.1. Характеристика та стандартизація вихідних речовин 69

2.2. Фізичні методи досліджень 70

2.3. Методи математичного моделювання рівноваг у розчині 73

2.4. Методики синтезу та хімічного аналізу солей 79

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЙ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ $M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O$ 82

3.1 Моделювання і константи рівноваги в розчинах $\{Ba^{2+} – [WO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00)]\} – H^+ – H_2O$ 84

3.1.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг 84

3.1.2. Термодинамічні константи 95

3.2 Моделювання і константи рівноваги в розчинах $\{Cd^{2+} – [WO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00)]\} – H^+ – H_2O$ 104

3.2.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг 104

3.2.2. Термодинамічні константи 111

3.3 Моделювання і константи рівноваги в розчинах $\{Ca^{2+} – [WO_4^{2-} – H^+ (Z = 0,60)]\} – H^+ – H_2O$ 115

3.3.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг 115

3.3.2. Термодинамічні константи 125

3.4 Моделювання і константи рівноваги в розчинах $\{Sr^{2+} – [WO_4^{2-} – H^+ (Z = 0,60)]\} – H^+ – H_2O$ 129

3.4.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг 129

3.4.2. Термодинамічні константи 137

3.5 Аналіз загальних закономірностей 142
Висновки до розділу 3 145
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ СПОЛУК БАРІЮ, КАДМІЮ, КАЛЬЦІЮ ТА СТРОНЦІЮ З ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ АНІОНАМИ. 146
5.1. Синтез солей барію з ІПВА 148
5.2. Синтез солей кадмію з ІПВА 153
5.3 Синтез солей кальцію з ІПВА 157
5.4 Синтез солей стронцію з ІПВА 169
Висновки до розділу 4 182
ВИСНОВКИ 183
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 185
ДОДАТОК 1 203
ДОДАТОК 2 204
ДОДАТОК 3 205
ДОДАТОК 4 206
ДОДАТОК 5 207
ДОДАТОК 6 208
ДОДАТОК 7 209
ДОДАТОК 8 210
ДОДАТОК 9 211
ДОДАТОК 10 212
ДОДАТОК 11 216

ВСТУП

Поліоксометалати (ПОМ) загалом, та ізополівольфрамати (ІПВ) зокрема, мають широкий спектр застосувань завдяки своїм властивостям, таким як великий радіус аніона, розподіл заряду по поверхні, висока окислювально-відновна здатність, поляризованість та великі молекулярні маси. Вони використовуються в органічному каталізі, аналітичних методах дослідження, розробці люмінесцентних композицій, медицині, нанотехнологіях та мікробіологічних дослідженнях [1–5].

У сучасних мікробіологічних дослідженнях велика увага приділяється вивченню чутливості метицилін-резистентних штамів S. aureus до ПОМ [6], які виявляють і фунгіцидні властивості [7]. Повідомлялося про противірусну дію ПОМ стосовно вірусу імунодефіциту та вірусів герпесу [8, 9], яка може бути зумовлена блокуванням активних центрів вірусів шляхом адсорбції та/або хімічного зв'язування цих аніонів з вірусами.

Використання поліоксометалатів (ПОМ) в якості каталізаторів є значущим і має широкий спектр застосувань у хімії та промисловості. Деякі з основних напрямків застосування ПОМ включають:

– Епоксидування на основі «зеленого» H_2O_2: Використання ПОМ для каталізу епоксидування органічних сполук з використанням перекису водню є одним із важливих аспектів досліджень [10].

– Каталітичне окислення органічних субстратів: ПОМ можуть бути використані для каталізу окислення органічних сполук за участю молекулярного кисню (O_2) або перекису водню (H_2O_2) [11].

– Каталітичні стратегії для сталого окислення води: Дослідження у галузі каталізу реакції розщеплення води на кисень та водень за допомогою сонячної енергії використовують ПОМ у пошуках ефективних каталізаторів [12].

– Каталіз окислення води: Вивчення каталізу окислення води є важливим для розвитку методів зберігання енергії та виробництва водню як

палива. Різні дослідники досліджують використання ПОМ, таких як $[\{Ru_4O_4(OH)_2(H_2O)_4\}(\gamma - SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ та $[Co_9(H_2O)_6(OH)_3(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$, як потенційних каталізаторів окислення води [13, 14].

Характеристики POM, такі як чітко визначений розмір, можливість модифікації заряду та здатність синтезувати органічні та неорганічні сполуки, відкривають широкі можливості для їх використання у взаємодії з біомолекулами. Дослідники провели численні дослідження, де ПОМ виявилися ефективними антираковими і антивірусними засобами. Зокрема, сполука $(Me_3NH)_6[H_2Mo(V)_{12}O_{28}(OH)_{12}(Mo(VI)O_3)_4]$, яку описали Ogata з колегами, проявила потенціал у протипухлинній активності [15].

З огляду на структурне різноманіття POM, в останніх дослідженнях щодо біомедичного застосування в доставці ліків або для досліджень клітинного біологічного поглинання з молекулами біологічного ефекту повідомляється, що POM зі змішаними металами є достатньо стабільними та здатними впливати на мембранний транспорт непроникних, гідрофільних та катіонних пептидів (гептааргініну, гепталізину, протаміну та поліаргініну) [16]. Поглинання спостерігається як у модельних мембранах, так і в клітинах, і пояснюється суперхаотропними властивостями поліоксоаніонів.

ПОМ також успішно використовуються як складові багатофункціональних наноматеріалів, таких як вуглецеві структури. Було досліджено кластер $[UO_2(O_2)(OH)]_{60}^{60-}$ (U_{60}), який має аналогічну топологію до C_{60}, але з урановими центрами, розташованими у відповідних позиціях відносно атомів вуглецю [17]. Ці кластери можуть мати застосування у обробці ядерних відходів. Крім того, було продемонстровано, що ПОМ можуть спонтанно або контрольовано утворювати мікрометричні трубки, які мають схожу топологію до вуглецевих нанотрубок. [18].

Виходячи з усього вищенаведеного, очевидно, що розробка та удосконалення нових методик синтезу, а також дослідження будови та

властивостей ПОМ, а саме ІПВ двозарядних катіонів s- та d- металів, як їх частини, є важливою задачею, розв'язок якої забезпечить розвиток хімії поліоксометалатів. Основним способом отримання сполук з ізополівольфрамат аніонами (ІПВА) є виділення з водних розчинів, у яких в процесі синтезу або підтримується необхідний рівень pH, або початково задається необхідна кислотність $Z = n(H^+) : n\left(WO_4{}^{2-}\right)$, проте досі, в достатній мірі не досліджено вплив катіонів що додаються на стабілізацію того чи іншого ІПВА в процесі поліконденсації. Враховуючи, що вплив ряду катіонів d- металів вже було досліджено, в роботі були обрані катіони s- та d-металів для яких характерний стабільний ступінь окислення +2, з електронними конфігураціями зовнішнього енергетичного рівня: Ca $(4s^2)$, Sr $(5s^2)$, Ba $(6s^2)$ та Cd $(4d^{10}5s^2)$.

Саме за цих причин, дослідження утворення комплексів та іонних асоціатів у водних розчинах з ІПВА комплексом фізичних та хімічних методів з математичним моделюванням процесів є перспективним у вивченні термодинамічних характеристик поліконденсаційних процесів утворення різних форм ІПВ. Отримані характеристики дозволять удосконалити і уточнити відомі і створити нові методики синтезу сполук з ІПВА, виділити та дослідити структуру ІПВ, що висвітлює як теоретичну, так і практичну актуальність роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано згідно з тематикою наукових досліджень Донецького національного університету імені Василя Стуса у рамках комплексної держбюджетних тем науково-дослідних робіт: «Поліоксометалати, ортованадати та оксіортосилікати перехідних металів і лантанідів для створення новітніх матеріалів» (МОН України; №0119U100025; 2019–2021 рр.); «Сполуки d-та f- металів із поліоксометалат-аніонами та прогнозування взаємодії у складнооксидних системах» (МОН України; №0122U000762; 2022–2024 рр, молодший науковий співробітник).

Мета і завдання дослідження.

Метою роботи є дослідження рівноваг у водних розчинах $W(VI)$ в присутності двозарядних катіонів s- та d-металів (барію, стронцію, кальцію, кадмію), розрахунок термодинамічних характеристик цих рівноваг, розробка умов синтезу, синтез та будова паравольфраматів кальцію, стронцію, барію та кадмію.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

– Створити моделі стану іонів в розчинах $M^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 0{,}60; 1{,}00) - H_2O$ за $C(W) = 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ при підкислені розчинів натрій ортовольфрамату нітратною кислотою при додаванні розчину двозарядного катіона s- або d-металу ($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$);

– Розрахувати логарифми концентраційних (lgK_C) і термодинамічних (lgK^0) констант; енергії Гіббса реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів ($\Delta_r G^0$), стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар ($\Delta_r G^0_{f,298,15}$), енергії Гіббса утворення іонних пар за реакцією між ІПВА та двозарядним катіоном металу (ΔG^0_x);

– Побудувати діаграми розподілу іонів;

– Запропонувати оптимальні умови синтезу ізополівольфраматів;

– Синтезувати солі та визначити їх склад методами хімічного елементного та рентгеноспектрального (EDX) аналізу, ідентифікувати аніони в їх складі методом ІЧ та КР спектроскопії, та встановити кристалічну структуру нових сполук методом рентгеноструктурного аналізу.

Об’єкт та предмет дослідження

Об’єктом дослідження було комплексоутворення поліоксовольфраматів та їх іонних асоціатів з катіонами кальцію, стронцію, барію та кадмію в розчинах, а також кальцію, стронцію, барію та кадмію паравольфрамати Б.

Предметом дослідження був стан іонів, константи рівноваги та енергії Гіббса, умови синтезу, кристалічна структура поліоксовольфраматів s- (кальцію, стронцію, барію) та d- (кадмію) металів.

Методи дослідження

Дослідження водних розчинів систем проводилось методами кондуктометричного та pH-потенціометричного титрування. Результати оброблено методом математичного моделювання у програмі CLINP 2.1 за методом quasi-Newton, за допомогою якого розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення іонних пар між катіонами s- (кальцію, стронцію, барію) та d- (кадмію) металів та ІПВА (lgK_C). Термодинамічні константи утворення іонних пар (lgK^0) обчислено методом Пітцера (Pitzer). Діаграми розподілу ІПВА будувались виходячи з закону діючих мас у вигляді констант утворення K_C (K_i) та рівняння матеріального балансу за ортовольфрамат аніоном. Склад синтезованих сполук охарактеризовано методами хімічного елементного аналізу (атомно-абсорбційна спекроскопія (ААС), гравіметрія, комплексонометричне титрування) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Ідентифікацію аніона у складі солі виконано методами інфрачервноної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR) та раманівської (Raman) спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР). Однофазність сполук та морфологію поверхні досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). Встановлення будови кристалічних зразків солей визначалось прямим ренгеноструктурних аналізом (РСА).

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше досліджено процеси поліконденсації в підкислених водних розчинах ортовольфрамат аніона за присутності двозарядних катіонів s- та d-металів ($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$), що дозволило:

– запропонувати нові моделі, що описують стан іонів у розчинах $M^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ та показати, що в системах за присутності

двозарядних катіонів s- та d- металів відбувається утворення іонних пар між ними та ізополівольфрамат аніонами;

– показати, що в неочікувано широкому інтервалі кислотності $Z = 1{,}00 \div 1{,}45$ в складі іонних пар присутні тільки паравольфрамат аніони, що дозволило пояснити утворення паравольфраматів двозарядних катіонів при синтезі;

– вперше визначити логарифми концентраційних і термодинамічних констант утворення та стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $M(OH)_b^{(2-b)+}$, $[H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}$, а також оцінити термодинамічну ймовірність перебігу реакцій їх утворення та стабільність паравольфрамат аніона в широкому діапазоні кислотності;

– побудувати діаграми розподілу у діапазоні кислотності $Z = 0{,}60 \div 2{,}00$, визначити зони домінування ізополівольфрамат аніонів, встановити оптимальні області кислотності для синтезу солей із потрібним аніоном, розробити нові, прості, набагато менш енерговитратні методики синтезу;

– синтезувати за новими методиками 4 відомих паравольфрамати $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, та 7 вперше синтезованих $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Na_2Ba_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Na_4Ba_2H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$, $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$, $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$;

– структурно охарактеризувати $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати сприяють розвитку теоретичної та експериментальної бази хімії поліоксометалатів і можуть бути корисними для подальших досліджень у цій галузі, а також для викладання курсів неорганічної та координаційної хімії у ЗВО.

Дані, отримані з моделей стану іонів у розчині, що можуть бути включені до бази даних термодинамічних величин (Standard Reference Data, NIST), дозволяють аналізувати та прогнозувати термодинамічні характеристики утворення ще не вивчених іонних пар між аніонами ізополівольфрамату та катіонами s- та d- металів. Формування в широкому інтервалі кислотності іонних пар за участю паравольфрамат аніонів відкрило можливість розробити нові оптимальні методики синтезу паравольфраматів з двозарядними катіонами. З застосуванням нових методик вже було синтезовано 11 сполук, 7 з яких синтезовано вперше, і є можливість добувати паравольфрамати з іншими катіонами. Результати рентгеноструктурних досліджень готуються для депонування в Кембриджському центрі кристалографічних даних (CCDC), а їх CIF-файли можуть служити довідковим матеріалом.

Особистий внесок здобувача

Дослідження наявних літературних даних, їх аналіз, а також планування та проведення експериментів, обробка їх результатів, та формулювання висновків на їх основі належать автору.

Співатори опублікованих робіт за темою дисертації:

Розанцев Г.М. (науковий керівник) – постановка завдань, планування експериментів, обговорення та інтерпретація результатів, формулювання висновків.

Радіо С.В. – обговорення та інтерпретація результатів, розшифровка кристалічної структури солей.

Дуванова Е.С., Книжник І.А. – проведення експериментів, обговорення та інтерпретація результатів.

Опубліковані роботи підготовлено до друку за безпосередньою участю автора разом із співавторами.

Апробація матеріалів дисертації

Основні результати дисертації представлялись на:

– IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021)», 23–25 березня 2021 р., м. Вінниця.

– XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021», 31 травня – 2 червня 2021 р., м. Львів.

– VI Міжнародна (XVI Українська) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023)», 21–23 березня 2023 р., м. Вінниця.

– VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 19 квітня 2023 р., м. Житомир.

– Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми науки, освіти і суспільство: теорія і практика», 20 жовтня 2023 р., м. Орхус, Данія.

– XII Міжнародна науково-практична конференція «Інновації та перспективи сучасної науки», 20-22 листопада 2023 р., м. Стокгольм, Швеція.

Публікації

За темою дисертації опубліковано 2 статті у журналах, які індексуються у науково-метричій базі даних Scopus, які за рейтингом SCImago Journal and Country Rank відносяться до третього квартиля (Q3), а також тези та матеріали 7 доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 220 сторінок друкованого тексту, з яких основний текст складає 184 сторінки; робота містить 101 рисунок, 35 таблиць, 11 додатків. Список використаних джерел складає 168 найменувань цитованої літератури.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Стан аніонів W(VI) у водних розчинах

Поліоксометалати є значущим класом поліоксоаніонів, які утворюються металами V і VI груп періодичної таблиці хімічних елементів. Їх склад можна описати загальними формулами ${M_x O_y}^{n-}$ (де М представляє Mo, W, V, а іноді Nb, Ta або їх комбінації в різних ступенях окиснення) для ізополіаніонів (ІПА) та $X^{m+}\left[M_x O_y\right]^{(n-m)-}$ для гетерополіаніонів (ГПА), де X – гетероатом [1]. На сьогодні ізополівольфрамати (ІПВ) та гетерополівольфрамати (ГПВ) знайшли широке використання в різних галузях науки та промисловості - каталізі, фотохімії, аналітичній хімії, клінічній хімії, біології, медицині, електрохімії та електроніці [5, 19–24]. Стан декількох найбільш відомих полівольфраматів докладно систематизовано в літературних оглядах [3, 25–30].

Дослідження стану іонів $W(VI)$ у підкислених розчинах з утворенням полівольфраматів розпочинається з початку 20-го століття, проте найбільші відкриття припадають уже на другу його половину. На той час вже було відомо, що у розчинах з низькою концентрацією, де $C(W) < 1{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, при підкисленні спостерігається лише протонування ${WO_4}^{2-}$ з утворенням ${H_x WO_4}^{(2-x)-}$. А при вищих концентраціях, де $C(W) > 1{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, відбувається поліконденсація з формуванням ІПВА згідно з наступним загальним рівнянням:

$$n{WO_4}^{2-} + mH^+ \leftrightarrows \ [H_{m-2k} W_n O_{4n-k}]^{(2n-m)-} \ + \ kH_2O$$

За пропозицією Sillen відношення $m{:}\,n$ називається кислотністю Z [31].

В своїй роботі Jander та Krüerke [32] намагались дослідити поведінку іонів $W(VI)$ у процесі підкислення розчину ортофольфрамату мінеральними кислотами проводячи дифузійні вимірювання молекулярної маси. У результаті було запропонувано схему перетворень ізополівольфраматів. Схема включала, крім відомих на той час паравольфрамату А $[HW_6O_{21} \cdot xH_2O]^{5-}$ та ψ-метавольфрамату $[H_3W_6O_{21} \cdot (x-y)H_2O]^{3-}$, ще й утворення проміжного

метавольфрамату А $H_2[HW_6O_{21} \cdot xH_2O]^{3-}$. Показано також, що зі «старінням», усі наведені полівольфрамати перетворюються в паравольфрамат Б $[HW_6O_{21} \cdot (x-y)H_2O]^{5-}$.

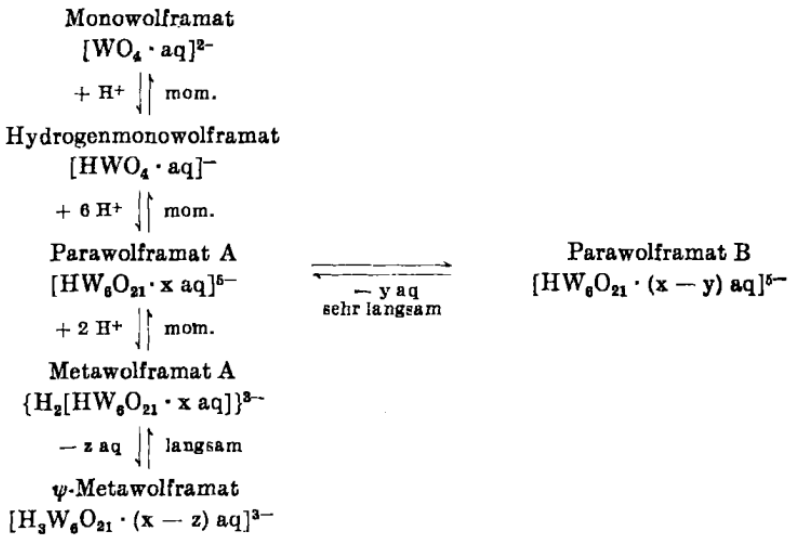

Рис. 1.1 – Схема перетворень полівольфрамат іонів у підкисленому водному розчині [32].

Пізніше Glemser [33] підтвердив гіпотезу про «старіння» іонів, за допомогою ІЧ спекрометрії. Він показав, що свіжеприготовані нестабільні проміжні продукти утворення метавольфрамату, через 5 днів перетворювались на виключно один стабільний метавольфрамат. Він також вперше показав, що у розчині крім гекса-форм існують також додека-форми полівольфрамат-іонів. В роботі [34] запропоновано реакцію за якою паравольфрамат А $[W_6O_{17}(OH)_7]^{5-}$ переходить у паравольфрамат Б $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$.

Схожі висновки були підтверджені методом ультрацентрифугування у роботі Aveston [35]. Він представив схему, у якій внаслідок підкислення повільно утворюється суміш $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ та $[HW_6O_{21}]^{5-}$, а при більшій кислотності (p) утворюється переважно $[W_{12}O_{39}]^{6-}$. Крім того було констатовано, що внаслідок «старіння» відбувається повільний перехід $[HW_6O_{21}]^{5-}$ в $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ з відщепленням молекули води:

$$2[HW_6O_{21}]^{5-} \leftrightarrows [W_{12}O_{41}]^{10-} + H_2O$$

Ще одним цікавим моментом було те, що $[HW_6O_{21}]^{5-}$ превалював в розбавлених розчинах, а полімеризована форма $[W_{12}O_{41}]^{10-}$, домінувала у розчинах з більшою конценрацією $W(VI)$.

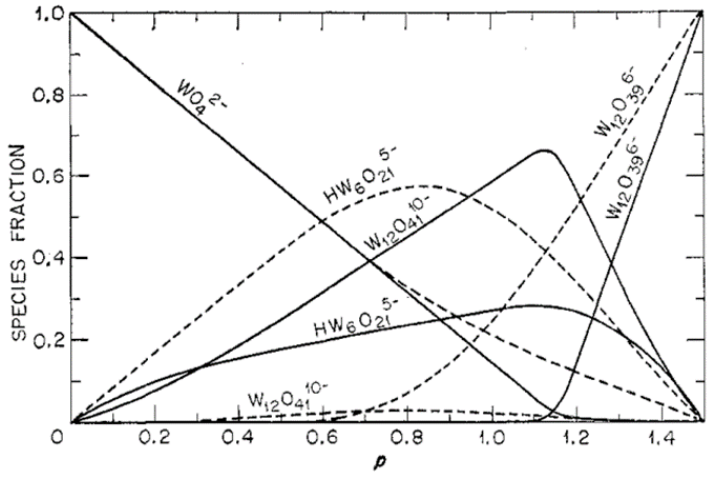

Рис. 1.2 – Діаграма розподілу іонів вольфраму (VI) в залежності від кислотності (p), де (--) $C(W(VI)) = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, (–) $C(W(VI)) = 2{,}00 \cdot 10^{-1}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ [35].

Пізніше пропонувались і інші можливі типи ІПВА, проте однозначно довести їх існування не вдавалось. Так Tytko і Glemzer критикували гіпотетичні продукти первинної агрегації при утворенні ІПВА [36]. Вони відкинули можливість утворення при $Z = 1{,}00$ трьох типів ІПВА: $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$, $[W_5O_{16}(OH)_3]^{5-}$, та $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, вказали що $[W_6O_{19}(OH)_3]^{5-}$ є нічим іншим ніж уже відомий паравольфрамат А $[HW_6O_{21}]^{5-}$, а для утворення дивольфрамату $[W_2O_7(OH)]^{3-}$ необхідно задавати набагато нижчу кислотність. Вони запропонували схему перетворень ІПВА, залежних від значення параметра кислотності Z [32], згідно з якою, з аніона $[W_4O_{13}(OH)_3]^{5-}$ утворюється гексавольфрамат аніон $[W_6O_{20}(OH)]^{5-}$, який існує в рівновазі з аніоном $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$. Подальші перетворення включають утворення ψ-метавольфрамату, а при $Z = 1{,}50$ цей аніон перетворюється в метавольфрамат $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. Авторам вдалося

виділити ряд ізополісолей, склад яких, в першу чергу, залежить від pH розчину [32]:

- В лужному середовищі ($\text{pH} \geq 9$) утворюються солі з ортовольфрамат аніоном WO_4^{2-};
- В нейтральному середовищі ($\text{pH} = 6 \div 7$) спостерігається утворення солей з гексавольфрамат аніоном $[W_6O_{20}(OH)]^{5-}$, які з часом старіють і перетворюються в паравольфрамати $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$;
- В слабокислому середовищі ($\text{pH} = 3 \div 4$) утворюються суміші з оксиду WO_3, оксиду металу (або амонію) та води, які після нагрівання при $353{,}15$ К перевроюються в метавольфрамати з ізополіаніоном $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$;
- В кислому середовищі ($\text{pH} = 1 \div 3$) можуть утворюватись кристали з аніоном $[W_{10}O_{32}]^{4-}$.

На основі даних е.р.с. для розчину вольфрамату натрію з концентрацією $\text{C} = 16{,}04 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ підкисленого до потрібного значення кислотності у присутності в якості фонового електроліту $3{,}00$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ розчину $NaClO_4$ при $298{,}15\,K$, Arnek і Sasaki [37], використовуючи програму LETAGROP, розробили діаграму стану іонів (рис. 1.3) та обчислили логарифми констант утворення (табл. 1.1).

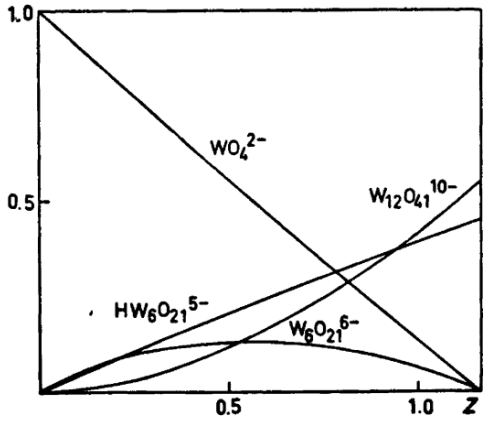

Рис. 1.3 – Вміст іонів $W(VI)$ при 298,15 К у $16{,}04 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ розчині вольфрамату з фоновим електролітом $I(NaClO_4) = 3{,}00$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ залежно від Z [37].

Табл. 1.1. Логарифми констант утворення ІПВА [37].

Рівняння рівноваги	lgK_f
$WO_4{}^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows H_2WO_4$	$11{,}30 \pm 1{,}10$
$6WO_4{}^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [W_6O_{21}]^{6-} + 3H_2O$	$52{,}46 \pm 0{,}10$
$6WO_4{}^{2-} + 7H^+ \leftrightarrows [HW_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O$	$60{,}76 \pm 0{,}03$
$12WO_4{}^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{41}]^{10-} + 7H_2O$	$123{,}24 \pm 0{,}15$

Досить незрозумілим на діаграмі виглядає монотонне зростання вмісту гідрогексавольфрамат аніона навіть після точки еквівалентності його утворення при $Z = 1{,}00$. Трохи пізніше Розанцевим [38] було обчислено константи рівноваги при різній іонній силі розчину для реакції $6WO_4{}^{2-} + 7H^+ = [HW_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O$, які становили $56{,}8 \pm 0{,}1$ для $I = 5{,}00 \cdot 10^{-1}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ і $59{,}98 \pm 0{,}03$ для $I = 3{,}00$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

У результаті дослідження стану ІПВА методом мас-спектрометрії Ka Yuen Simon Ng та Erdogan Gulari [39], була запропонована схема переходів іонів вольфраму (VI). Так одразу після підкислення ортовольфрамату, утворювався нестабільний паравольфрамат Y $\left[W_{12}O_x(OH)_y\right]^{72-(2x+y)-}$, який переходив у паравольфрамат А $[W_6O_{21}]^{6-}$, а останній перебував у рівновазі з паравольфраматом Б $2[W_6O_{20}(OH)]^{5-} + 4H_2O \leftrightarrows [W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$. У більш концентрованих розчинах паравольфрамат Б іони домінували над іонами паравольфрамату А. Було показано, що іони паравольфрамату Б внаслідок «старіння» перетворювались на іони ψ-метавольфрамату $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{16-}$.

Досліджуючи стан ІПВА у розчинах за допомогою ЯМР ^{17}O та ^{183}W, Максимівська та Бурцева [40] встановили наявність лише двох ІПВА: $[W_7O_{24}]^{6-}$ та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, які перебувають у рівновазі при значеннях параметра кислотності $1 \leq Z \leq 1{,}17$. Вони показали, що у свіжопідкислених розчинах присутній $[W_7O_{24}]^{6-}$, а з часом утворюється сіль з аніоном $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

Результати досліджень за допомогою ЯМР ^{183}W, ^{2}H і ^{17}O були узагальнені у [41] та представлені у вигляді схеми стану ІПВА (рис. 1.4). Встановлено, що в нагрітому розчині паравольфрамату при pH $3 \div 4$ утворюється суміш ізомерних метавольфраматів зі структурою Кеггіна, які повільно перетворюються на α-або β-$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, а з ψ-метавольфрамату утворюється декавольфрамат.

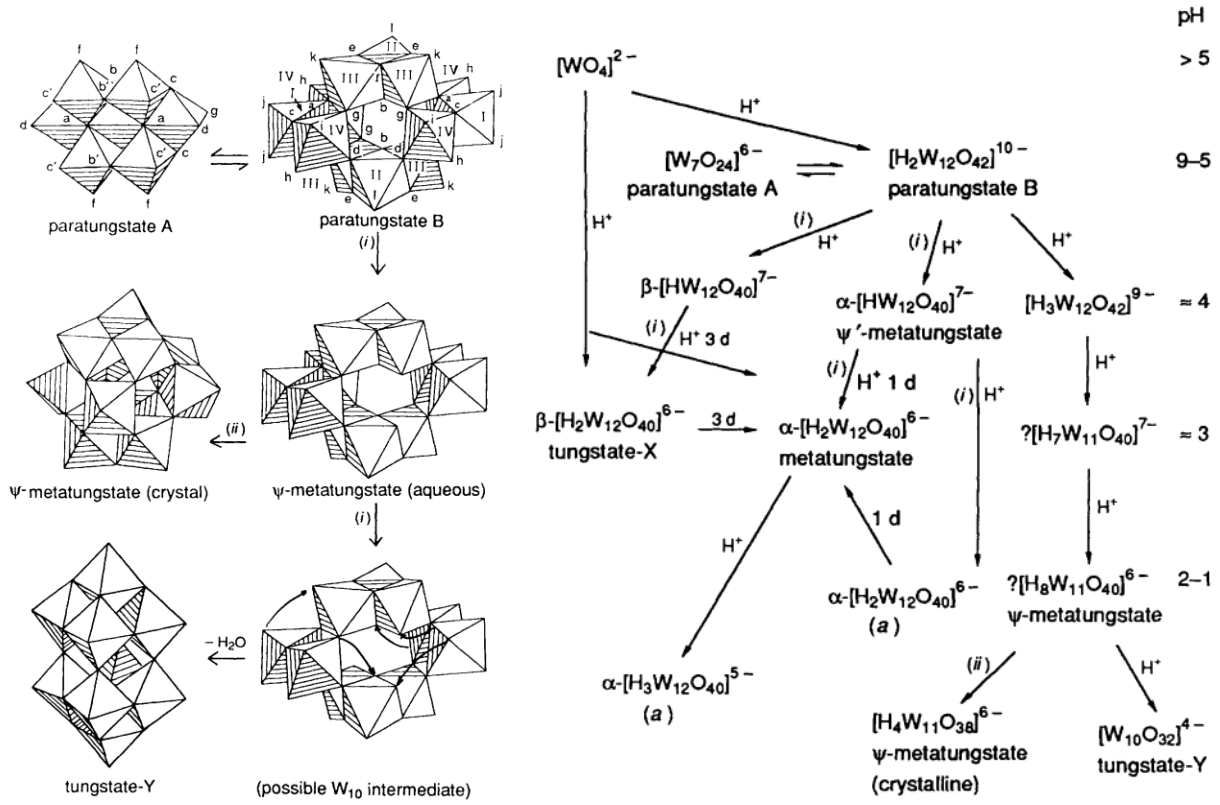

Рис. 1.4 – Схема стану ІПВА у поліедричному вигляді (А), у вигляді формул (Б); «і» – при нагріванні, «іі» – у кристалічному стані [41].

У праці R. J. Errington та ін. [42] було запропоновано схему утворення ізополівольфраматів (рис. 1.5), в якій відзначено, що вище зазначені сполуки утворюються тільки при Z > 1,00. Також, було вказано, що $[W_2O_7]^{2-}$ (Z = 1,00) поки не було виділено у складі солей та не виявлено у розчинах. Важливо підкреслити, що інші дослідження також не фіксували наявність $[W_2O_7]^{2-}$ в водних розчинах.

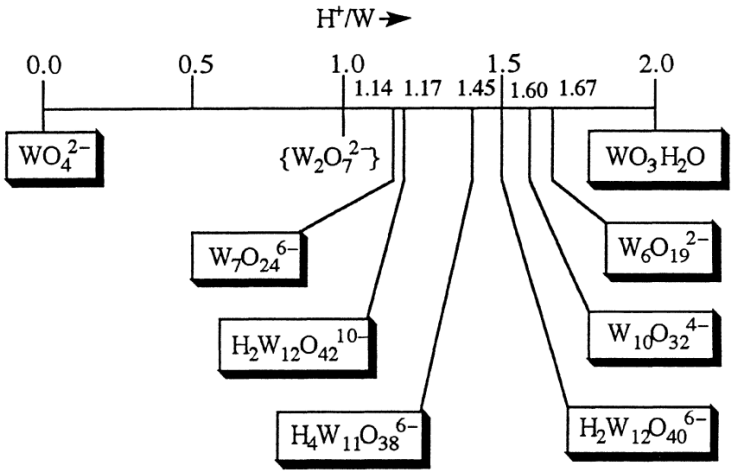

Рис. 1.5 – Подання теоретичної кислотності, необхідної для утворення поліоксовольфраматів з WO_4^{2-}[42].

В цілому сформувалося уявлення про основні типи ІПВА, проте неоднозначність результатів, пов'язаних з формулами та механізмами утворення ІПВА, спонукали до подальших досліджень і потребували подальшої перевірки та уточнення.

Так характер кривих на діаграмах розподілу (рис. 1.6), побудованих Smith і Patrick [43] за допомогою програми «Scilab 2.5», свідчить про можливе протікання декількох інших процесів утворення, наприклад утворення частинок $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[H_xW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-x)-}$ тощо.

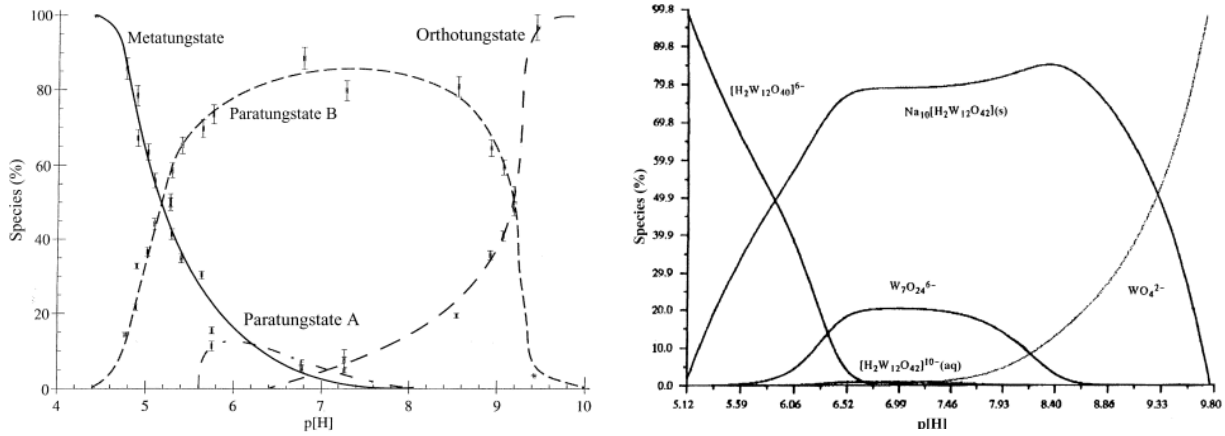

Рис. 1.6 – Вміст ІПВА в розчинах $Na_6[W_{12}O_{38}(OH)_2]$ з різним pH [43].

У роботі Truebenbach та співавторів [44] була запропонована наступна схема сфер існування різних за складом аніонів (рис. 1.7).

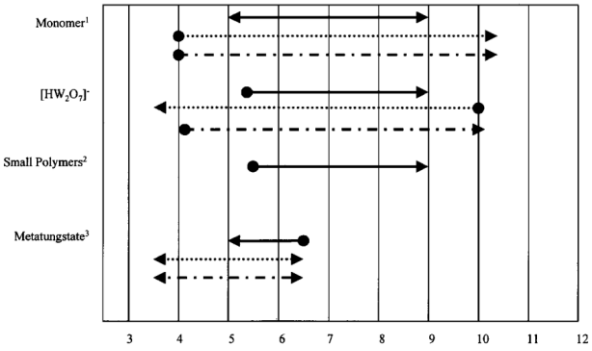

Рис. 1.7 – Області pH існування аніонів у розчинах з концентрацією $10^{-2}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ (——); $10^{-3}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ (·····); $10^{-4}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ (– · – · –). Мономери: $\mathrm{HWO_4}^-$, $\mathrm{WO_4NO_2}^-$, $H\mathrm{WO_4}\cdot HNO_3{}^-$, $\mathrm{WO_4NO_2}\cdot HNO_3{}^-$; невеликі полімери: $[W_4O_{13}]^{2-}$, $[W_5O_{16}]^{2-}$, $[H_4W_5O_{18}]^{2-}$, $[W_6O_{19}]^{2-}$, $[W_7O_{23}]^{2-}$; метавольфрамати: $[H_4W_{12}O_{40}]^{4-}$, $[H_5W_{12}O_{40}]^{3-}$, $[H_6W_{12}O_{40}]^{2-}$ [44].

Методом вольтамперометрії Himeno та Yoshihara [45] встановили, що процес перетворення декавольфрамату $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ в α-$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ відбувається з утворенням проміжного аніона $[H_6W_{18}O_{60}]^{6-}$, що включає шестичленні кільця з октаедрів $\{WO_6\}$. Такий аніон вдалось виділити у складі солі $(\mathrm{nPr_4N})_6[H_6W_{18}O_{60}]$ з тетра-н-пропіл-амонієвим катіоном.

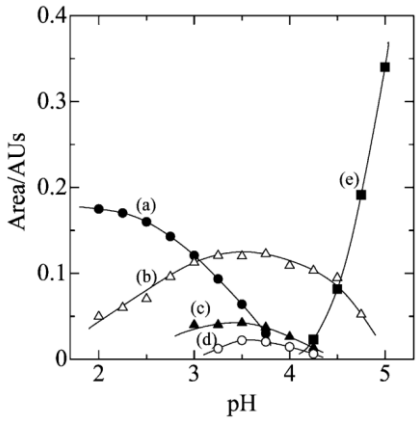

Рис. 1.8 – Площі піків залежно від буферного pH для свіжоприготовлених розчинів: (a) $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, (b) ψ-метавольфрамат, (c) β-$[H_2W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, (d) α-$[H_2W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, (e) $[W_7O_{24}]^{6-}$ [46].

Методом капілярного електрофорезу, Himeno [46] виявив п'ять міграційних піків (a)-(e) у водному розчині з концентрацією вольфраму $C(W) = 5{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$. Ці піки ілюструють області існування поліоксовольфраматів в залежності від pH (рис. 1.8).

У свіжоприготовлених розчинах з $C(W) = 5{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ у $4{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ малонатному буфері при pH 3,5 і нагріванні до 343,15 K протягом 2÷24 годин були ідентифіковані різні частинки на основі міграційних піків на електроферограмах. Серед ідентифікованих аніонів були $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (A), ψ-метавольфрамат (B), β-$[H_2W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ (C), та α-$[H_2W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ (D) (рис. 1.9).

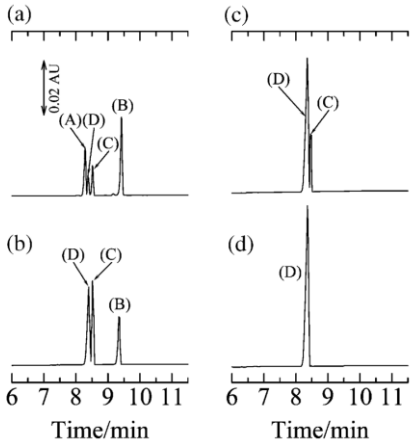

Рис. 1.9 – Електроферограми свіжоприготовлених розчинів (a), витриманих протягом 2 годин (b), 8 годин (c), 24 годин (d) [46].

У діапазоні pH від 2,0 до 4,0 з часом відбувалися самовільні переходи, які можна узагальнити схемою, показаною на рисунку 1.10.

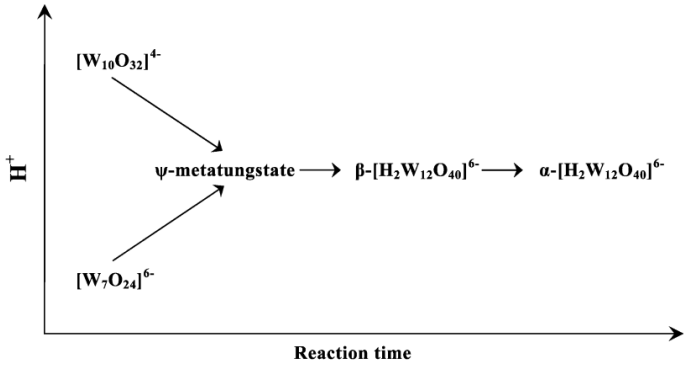

Рис. 1.10 – Схема самовільних перетворень ІПВА з часом [46].

У ряді досліджень, проведених групою Розанцева, було ретельно вивчено стан іонів поліоксовольфраматів у водних розчинах [47–52]. Були розроблені моделі стану, які включають такі частинки як: $[W_6O_{20}(OH)_2]^{4-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$та $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. У роботі [47] було зроблено висновок про існування декавольфрамат аніонів тільки в концентрованих розчинах (з концентрацією вольфраму більше $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$). Також була запропонована схема взаємних переходів поліоксовольфраматів в залежності від кислотності середовища (рис. 1.11).

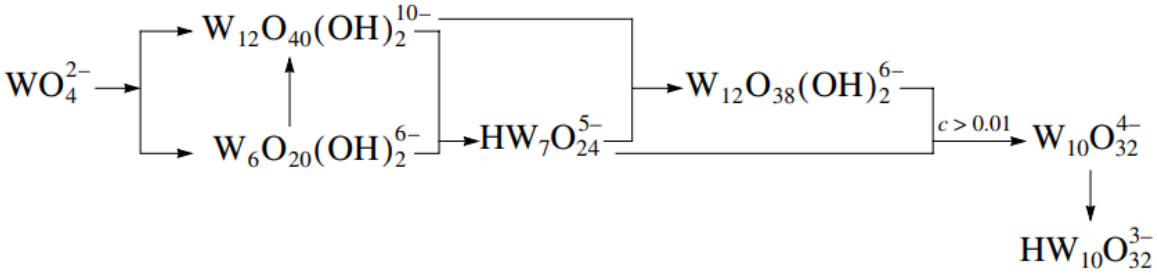

Рис. 1.11 – Схема взаємних переходів ІПВА залежно від кислотності середовища ($C_W > 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) [47].

Для більш розбавлених розчинів ця схема виглядає інакше, включаючи утворення протонованих паравольфрамат Б аніонів (рис. 1.12) [47]:

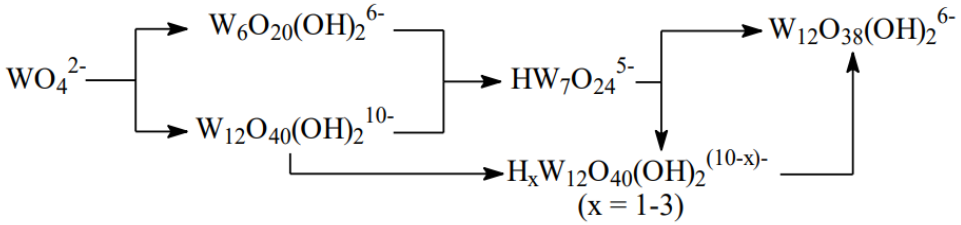

Рис. 1.12 – Схема взаємних переходів ІПВА залежно від кислотності середовища ($C_W < 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) [47].

Дослідження, проведені в роботі [48], стосовно стану іонів у розчинах $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($T = 298{,}15$ K) на різних етапах взаємодії показали, що з часом у водних розчинах відбувається гідролітичне перетворення іонів

$[HW_7O_{24}]^{5-}$ в $[H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, і пізніше в $[H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$. Наприкінці встановлено, що загальний вміст аніонів паравольфрамату Б практично залишається незмінним з часом, але відбувається перерозподіл вмісту гекса-, гепта- та додекаформ.

Дослідження, проведені в підкислених розчинах в діапазоні температур $298{,}15 \div 333{,}15\,K$, привели до висновків, що підвищення температури впливає на кількісний склад розчину, майже не змінюючи його якісний склад, а також співвідношення іонів. За підвищеної температури зменшується вміст паравольфрамату Б, і зростає вміст гекса- і гідрогептаформ. Після досягнення $313{,}15\,K$ починається зменшення вмісту цих іонів, а вміст метавольфрамат аніона зростає до майже 100 мол.% [49].

У результаті моделювання, яке було проведене в роботі [50], були побудовані діаграми розподілу та розраховані логарифми концентраційних констант для реакцій утворення поліоксовольфраматів при різних температурах. Зокрема, методом Пітцера були визначені логарифми термодинамічних констант (lgK^0), стандартні енергії Гіббса утворення (ΔG_f^0) для реакцій при температурі 298,15 K, крім того, було побудовано залежності $lgK^0 = f(1/T)$ для цих реакцій і розраховано стандартні ентальпії (ΔH_f^0) та ентропії (S_f^0) утворення [51]:

ІПВА	ΔG_f^0, кДж · моль$^{-1}$	ΔH_f^0, кДж · моль$^{-1}$	S_f^0, Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$
$[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$	-5405	-6143	498
$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$	-10429	-11682	1280
$[HW_7O_{24}]^{5-}$	-5985	-6712	644
$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$	-10070	-11138	1432

Останні дослідження також показують можливість утворення між катіонами металів та ІПВА іонних асоціатів. Так, в дисертаццїї Дуванової [52] відмодельовано та розраховано константи утворення асоціатів $\Delta_r G_f^0$ між катіонами Mn^{2+}, Co^{2+} та Cu^{2+} та паравольфрамат Б аніонами

($[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}, a = 0 \div 3$), а також представлена схема взаємних переходів ІПВА залежно від кислотності середовища у їх присутності.

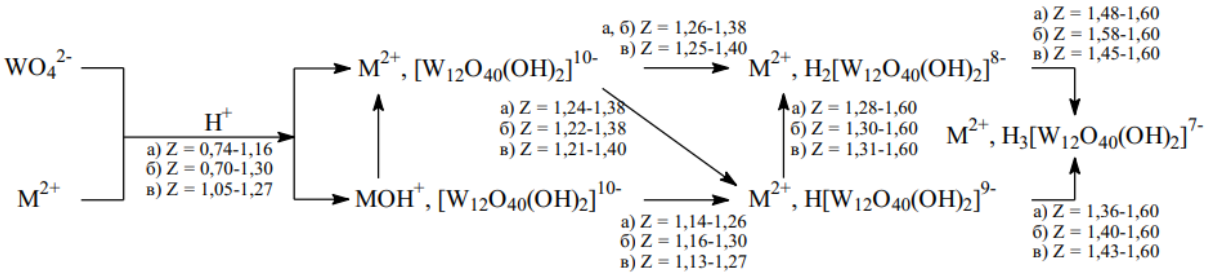

Рис. 1.13 – Схема перетворення в підкисленому розчині $W(VI)$ за присутності катіонів металі. M^{2+} = а) Mn^{2+}, б) $Co(H_2O)^{2+}$, в) $Cu(H_2O)^{2+}$; вказано інтервали кислотності Z переходу між асоціатами [52].

1.2. Синтез та будова сполук ізополівольфрамат аніонами

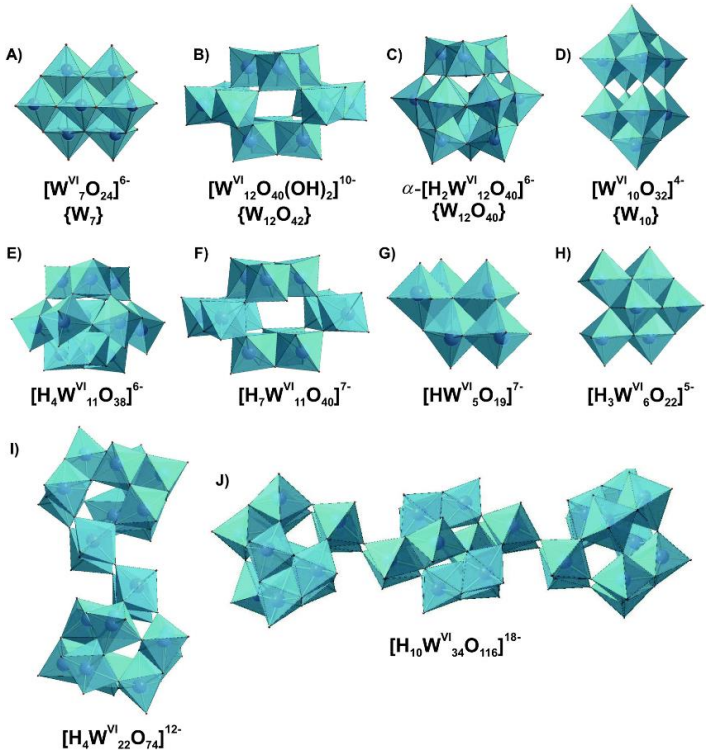

Рис 1.14 – Структури ізополівольфрамат аніонів [30].

Синтез ізополівольфраматів, крім солей з аніонами $W_nO_{3n}{}^{12-}$, які добувають твердофазним методом, зазвичай виконується осадженням з розчинів, що дозволяє отримати продукт із високими значеннями однорідності,

дисперсії та питомої поверхні. У таких розчинах ізополіаніони (ІПА) можуть існувати у складних рівноважних станах, включаючи кислотно-основні переходи, гідроліз, полімеризацію та поліконденсацію. Це потенційно може призводити до розбіжності між структурою комплексних частинок у розчинах та сполуках, які можна виділити у вигляді кристалів із розчину. Тому ідентифікація та характеризація складу та будови частинок різних ізополівольфрамат аніонів у розчині та твердій фазі (рис. 1.14) є важливою та складною задачею. Серед ІПВА найбільш вивченими і використаними при синтезі солей є паравольфрамат Б аніон $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, гептавольфрамат аніон (паравольфрамат А аніон) $[W_7O_{24}]^{6-}$, метавольфрамат аніон $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ і декавольфрамат аніон $[W_{10}O_{32}]^{4-}$.

Гексавольфрамати

Квантово-хімічне моделювання гексавольфрамат аніона $[W_6O_{19}]^{2-}$ [53] підтвердило, що присутність 12 трицентрових двоелектронних (d-p-d)π-зв'язків у трьох планарних кільцях W_4O_4 надає цьому аніона квазі-ароматичні властивості, разом з ефектом (d-p)π-кон'югації, який відіграє важливу роль у його стабілізації [54].

У роботі [55], шляхом додавання ацетонітрильних розчинів $[Zn(L)(H_2O)(Cl)](ClO_4)$ до розчину $[Bu_4N]_2[W_6O_{19}]$ в ацетонітрилі була отримана сполука $[Zn^{II}(transdsiene)(Cl)]_2[W_6O_{19}]$ (рис. 1.15).

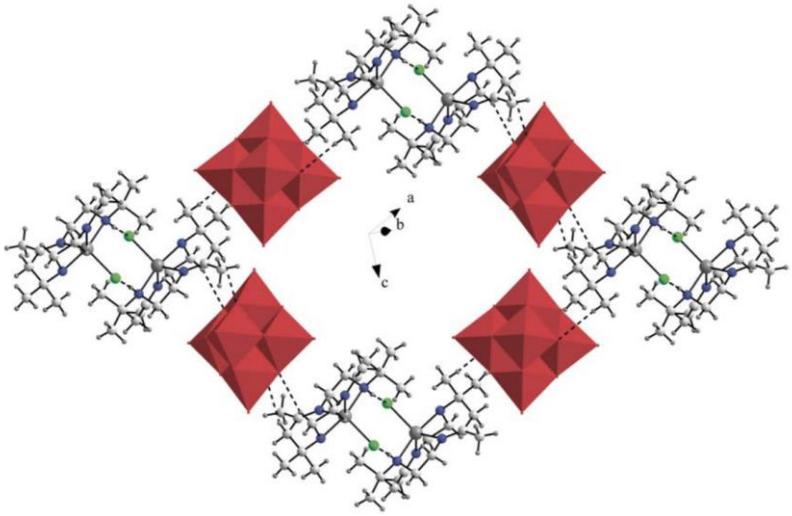

Рис. 1.15 – Кристалічна структура $[Zn^{II}(transdsiene)(Cl)]_2[W_6O_{19}]$ [55].

Щодо застосування гексавольфраматів, то їх каталітичні властвості є досить цікавими. Так, наприклад тетрабутиламмоній гексавольфрамат $[TBA]_2[W_6O_{19}]$ виявляє високу каталітичну активність і використовується в різних синтетичних реакціях. Цей каталізатор здатен до багаторазового використання і демонструє свою ефективність у наступних хімічних реакціях:

– синтезу полігідрохінолінів за реакцією Гантча (рис., а) [56];

– синтезу 2,4,5-тризаміщених імідазолів (рис. , б) без використання розчинників [57];

– конденсація Кневенагеля (рис., в) [58];

– синтезу біс-кумаринів (рис., г) [59];

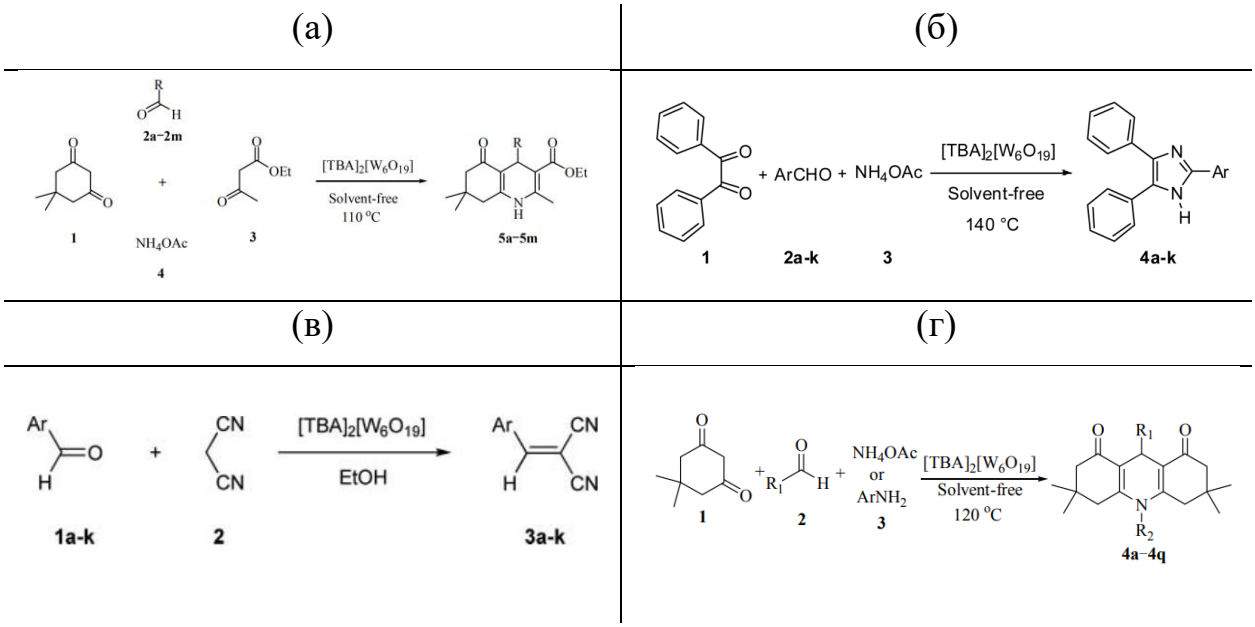

Рис. 1.16 – Схеми каталізу $[TBA]_2[W_6O_{19}]$ реакцій синтезу полігідрохінолінів (а) [56], імідазолів (б) [57], алкенів (в) [58] та біс-кумаринів (в) [59].

Основні переваги використання $[TBA]_2[W_6O_{19}]$ включають швидкість реакції, високий вихід продукту, просту обробку реакційної суміші та мінімальний вплив на довкілля.

Гептавольфрамати

Гептавольфрамат аніони утворюються при низьких значеннях кислотності, і виступають конкурентами паравольфрамат Б аніонів за цих умов (рис. 1.17).

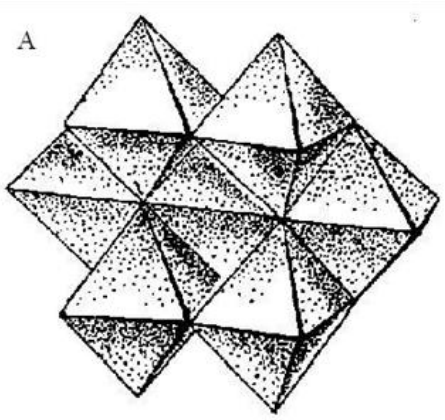

Рис 1.17 – Структура гептавольфрамат–аніона $[W_7O_{24}]^{6-}$.

Складність кристалізації гептавольфраматів призводить до обмеження кількості синтезованих солей з гептавольфрамат аніоном $[W_7O_{24}]^{6-}$, також відомим як паравольфрамат А. Детально описані лише кілька кристалічних структур середніх солей, серед яких варто виділити наступні: $Mg_{12}Al_6(OH)_{36}[W_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ [60], $Na_6[W_7O_{24}] \cdot 21H_2O$ [61], $(C_5H_{10}NH_3)_6[W_7O_{24}]$ [62], $(t-C_4H_9NH_3)_6[W_7O_{24}]$ [63], $[CoEn_3]_3[W_7O_{24}] \cdot 6H_2O$ [64]. Важливим при синтезі солей є вибір розчинника. Так, кристали $(t-C_4H_9NH_3)_6[W_7O_{24}]$ проявляють стійкість у водно-диметилсульфоксидному розчині, проте в умовах водно-ацетонового розчину можуть перетворюватися у паравольфрамат Б $(t-C_4H_9NH_3)_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]$ [63]. Вивчення структури цих сполук важливе для розуміння їхніх хімічних і фізичних властивостей та може внести вагомий внесок у сферу матеріалознавства і координаційної хімії.

Першою структурно описаною сполукою гідрогептавольфрамату, яка була синтезована з водно-органічного середовища, є $Na[Cu(en)_2]_2[HW_7O_{24}] \cdot 5H_2O$ (рис. 1.18). Методом електророзпилення-мас-спектрометрії (ESIMS) встановлено, що у водному розчині протонований гептавольфрамат аніон з даної сполуки практично повністю перетворюється на гексавольфрамат $[W_6O_{19}]^{2-}$ [65].

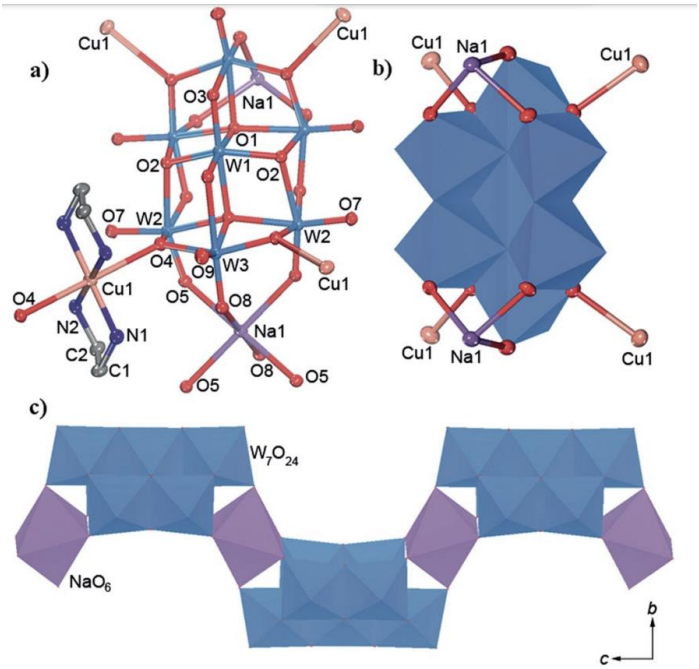

Рис. 1.18 – a) Шаро-стержнева структура $Na[Cu(en)_2]_2[HW_7O_{24}] \cdot 5H_2O$ (атоми гідрогену і молекули кристалізаційної води не представлені); b) координація Na и Cu до аніона $[W_7O_{24}]^{6-}$; c) упаковка структурних одиниць в кристалі [65].

Декавольфрамати

Перед розглядом декавольфрамат аніона $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ має сенс згадати, що він утворюється з димеризованих $[W_5O_{18}]^{6-}$ – лакунарних похідних гексавольфрамат аніона $[W_6O_{19}]^{2-}$ [66].

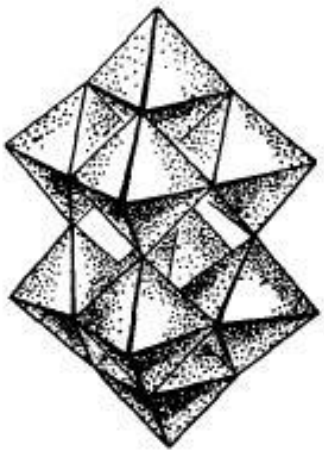

Рис.1.19 – Структура декавольфрамат аніона $[W_{10}O_{32}]^{4-}$.

Інше дослідження [67] також підтвердило, що у змішаних розчинниках $[W_6O_{19}]^{2-}$ і $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ можуть співіснувати у рівновазі, а додавання води спрямовує рівновагу в бік утворення декаформи. Ця особливість використовувалася для отримання купрум (II) декавольфрамату $[(CuL)_2(WO_4)_2\{CuL(H_2O)\}_2][W_{10}O_{32}] \cdot 8H_2O$, де L = 4'-(2-піриділ)-2,2':6',2'-терпіридин, через реакцію між ацетатом міді, $[(n-C_4H_9)_4N]_2[W_6O_{19}]$ та лігандом L (рис. 1.20) [68].

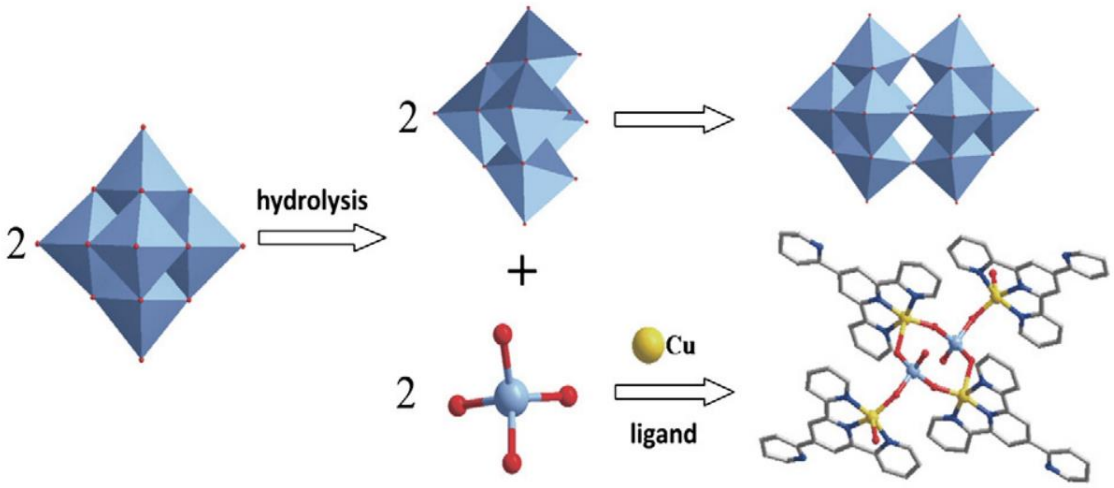

Рис. 1.20 – Схема утворення $[(CuL)_2(WO_4)_2\{CuL(H_2O)\}_2][W_{10}O_{32}] \cdot 8H_2O$ [68].

У водних розчинах вольфраматів $WO_4{}^{2-}$, які мають значення $Z > 1{,}5$, Glemser виявив аніон [69], що містить полівольфрамат Y. Цей аніон має характерне жовте забарвлення, і його максимальна довжина хвилі поглинання становить 320-325 нм. Він був виділений у складі калієвої солі з формулою $K_5HW_{12}O_{39} \cdot 4H_2O$ [70, 71]. Полівольфрамат Y у водному розчині може перетворюватися на інші полівольфрамати, такі як ψ-метавольфрамат, β-$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ або $[W_7O_{24}]^{6-}$, на що впливає pH і іонна сила розчину. [72].

Пізніше було встановлено, що насправді полівольфрамат Y фактично є декавольфраматом, і це було підтверджено шляхом порівняння його спектрів зі спектрами розчинів солі $(Bu_3NH)_4[W_{10}O_{32}]$ в ацетонітрилі та здатністю його до відновлення [2]. Важливо зауважити, що декавольфрамат аніон є дуже

стійким у неводних розчинах, і солі з аніоном $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ можуть виділятися з різних розчинників, таких як водно-диметилформамідні [73–75], водно-диметилсульфоксидні [76] (рис. 1.21), водно-ацетонітрильних [77] або ж водно-ацетонові розчини [57].

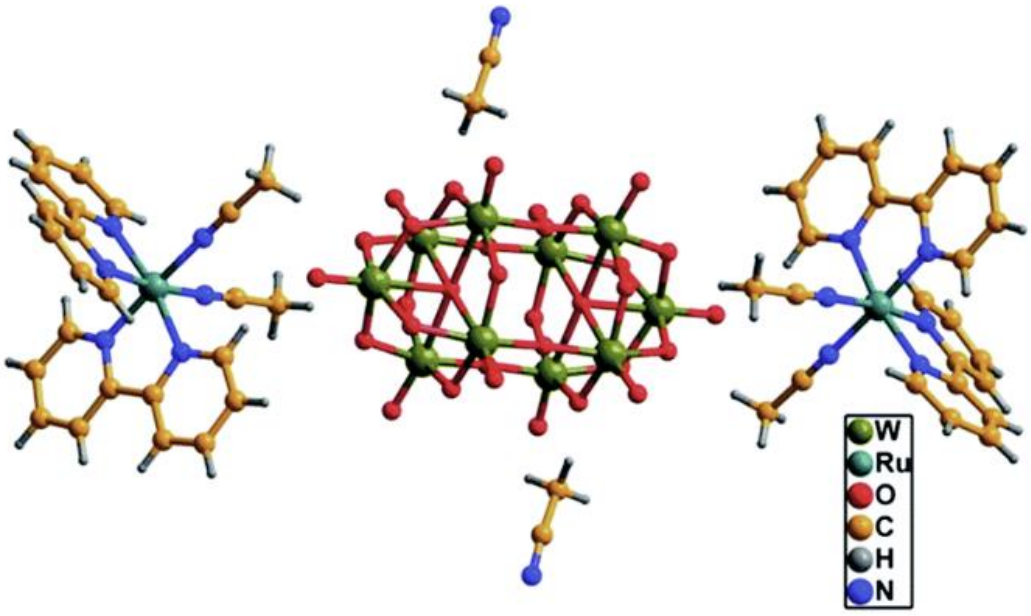

Рис. 1.21 – Кристалічна структура $[Ru(bpy)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot 3DMSO$ [77].

У дослідженні, опублікованому у роботі [73], розглядається методика синтезу сполуки $(C_8H_{11}NH)_4[W_{10}O_{32}] \cdot 2DMF$. Ця сполука була отримана з використанням розчинів натрій ортовольфрамату та 2,4,6-триметилпіридиній хлориду з водно-диметилформамідного розчинника. Цей метод став загальноприйнятим серед багатьох вчених для синтезу декавольфраматів з органічними катіонами, такими як 2,4,6-триметилпіридиній, тетрабутиламоній та тетраметиламоній. Отримані сполуки з такими катіонами використовуються для вивчення фотокаталітичних властивостей солей з декавольфрамат аніоном [74, 75].

У роботі [78] було підтверджено, що структура відновлених декавольфраматів аналогічна структурі декавольфрамат аніона. Загалом, під час фотолізу спостерігається процес диспропорціонування з урахуванням протонування відновлених форм: $2[HW_{10}O_{32}]^{3-}$ перетворюються на

$[H_2W_{10}O_{32}]^{2-}$ і $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. Крім того, в процесі цього фотолізу відбувається виділення водню за наступною схемою: $[H_2W_{10}O_{32}]^{2-} \rightarrow [W_{10}O_{32}]^{4-} + H_2 \uparrow$.

Дослідження виявило, що у процесі фотокаталізу калієва сіль декавольфрамату у відновленій формі показує кращу активність у відновленні спирту в ацетоні порівняно з солями, які мають органічний катіон [79].

Ці спостереження розкривають механізм фотохімічних процесів, які відбуваються у системі декавольфраматів під дією світла та протонів, та дозволяють припустити що використання декавольфраматів з неорганічними катіонами у реакціях органічного синтезу мають потенціал як каталізатори або реагенти у різноманітних реакціях, особливо в умовах, де важливо впливати на процеси диспропорціонування та виділення водню. Це відкриття може відкрити нові можливості для розвитку методів органічного синтезу та каталізу з використанням декавольфраматів з неорганічними катіонами.

Радикальна функціоналізація неактивованих $C-C$ зв'язків в органічних сполуках, таких як алкани, алкени, спирти, альдегіди та сульфіди, як в аеробних, так і анаеробних умовах, за допомогою декавольфрамат аніонів, є предметом значного інтересу як у наукових, так і промислових дослідженнях. Окислення органічних субстратів, таких як алкани, алкени і спирти, є однією з перших і найбільш докладно вивчених реакцій, які каталізуються декавольфраматами [78].

Останні дослідження в цій області зазвичай зосереджуються на іммобілізації декавольфраматів на твердих носіях, таких як кремній, оксид алюмінію або полімерні мембрани. Це дозволяє підвищити ефективність каталізатора і забезпечити можливість повторного використання фотокаталітичної системи, особливо в реакціях окислення [79].

Початкові дослідження в цій області були спрямовані на функціоналізацію неактивованих $C-H$ зв'язків у органічних сполуках (див. рис.). Останнім часом ця методологія розширилася і на функціоналізацію альдегідів, амідів та застосування декавольфраматів у нановуглецевій хімії.

Крім того, декавольфрамати використовуються для знезараження води як ефективні та екологічно чисті каталізатори для фотохімічного розкладання забруднюючих речовин, наприклад, хлорфенолів [79].

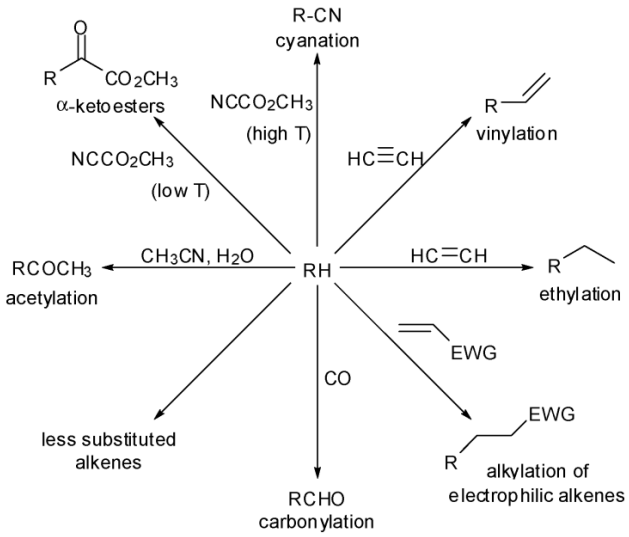

Рис. 1.22 – Функціоналізація неактивованих $C-H$ звязків в алканах, яка каталізується декавольфраматом (EWG – електрон-акцепторна група) [79].

Запропонована Tzirakis схема активації зв'язку $C-C$ в алканах декавольфрамат аніоном [79] включає такі етапи:

$$[W_{10}O_{32}]^{4-} + hv \rightarrow [W_{10}O_{32}]^{4-*}$$

$$RH + [W_{10}O_{32}]^{4-*} \rightleftarrows [W_{10}O_{32}]^{5-}H^{+} + R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + C = C \rightarrow R - C - C^{\bullet}$$

$$R - C - C^{\bullet} + [W_{10}O_{32}]^{5-}H^{+} \rightarrow R - C - CH + [W_{10}O_{32}]^{4-}$$

Використання декавольфрамату в гетерогенному каталізі має декілька переваг, таких як свобода вибору диспергуючого середовища, можливість моделювати однорідні умови реакції, легка роздільність компонентів та можливість повторного використання фотокаталізатора без значної втрати ефективності. Також декавольфрамат може контролювати селективність реакцій [4].

За допомогою комбінації лазерного імпульсного фотолізу та досліджень імпульсного радіолізу, а також з використанням літературних даних, були

встановлені перетворення, які відбуваються при поглинанні світла декавольфраматом в ацетонітрилі [4]:

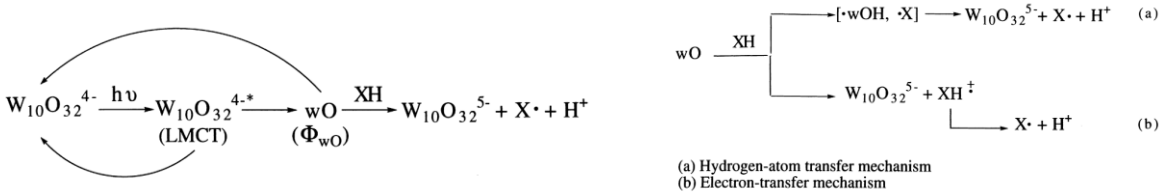

Рис. 1.23 – Схеми перетворень, які відбуваються при поглинанні світла декавольфраматом в ацетонітрилі [4].

Фотокаталітичне окиснення спиртів у присутності $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ демонструє важливість декавольфрамату в каталізі реакцій окиснення [80], і схема цього процесу наведена на рис.

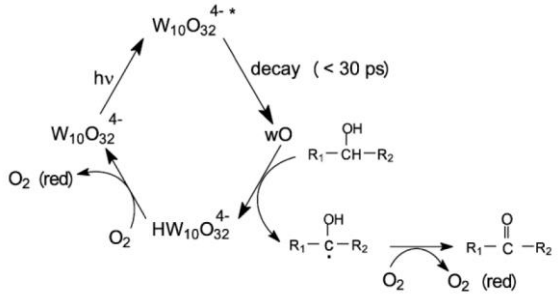

Рис. 1.24 – Схема фотоокиснення спиртів під дією $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ [80].

Декавольфрамат може каталізувати реакції як у присутності, так і у відсутності розчинників, і для цього використовуються різні розчинники, такі як 1,4-діоксан, метанол, DMSO, DMF, ацетонітрил. Також виявлено, що ацетон може бути ефективним розчинником для фотокаталізу декавольфраматом [80].

Додекавольфрамати

Метавольфрамат аніон $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ в своїй структурі має трикутні тримери $\{W_3O_{13}\}$, з'єднані таким чином, що в результаті утворюється структура з центральною порожниною, а в цій порожнині розташовані два атоми водню, які по суті виконують функцію гетероатомів [81]. У розчині підкисленому до $pH = 3 \div 4$ утворюється суміш п'яти ізомерних метавольфраматів зі структурою Кеггіна (рис. 1.25.).

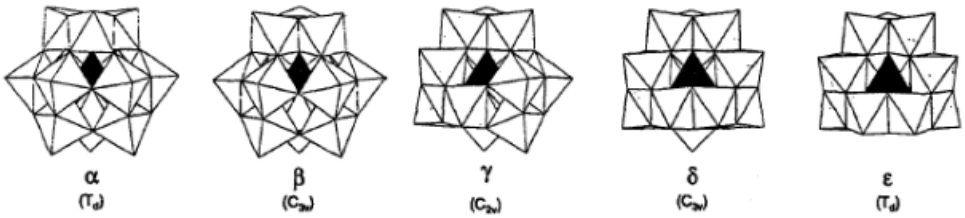

Рис. 1.25 – Ізомери Бейкера-Фіггіса для структури Кеггіна.

Метавольфрамати були успішно синтезовані як з водного середовища: $[(C_6H_5NO_2)Ln(H_2O)_5]_2[W_{12}O_{38}(OH)_2]\cdot nH_2O$, де $Ln = Ce^{3+}, Pr^{3+}$, і $n = 7$; або $Ln = Nd^{3+}$ і $n = 6$ [82], $[(CH_3)_4N]_6[W_{12}O_{38}(OH)_2]\cdot 9H_2O$ [83], $Na_4[Ag_6L_4][W_{12}O_{38}(OH)_2]\cdot 12H_2O$ (L = нікотинат) [84], $H_2[Cu_2(bpy)_2(H_2O)_2(\mu-C_2O_4)]_2[W_{12}O_{38}(OH)_2]\cdot 9H_2O$ (bpy = 2,2' біпіридин) [85], так і з водно-органічного середовища: $[H_2bpy][Ln(DMF)_4(H_2O)_3(Hbpy)][W_{12}O_{38}(OH)_2]$, де $Ln = La^{3+}, Ce^{3+}$, і bpy = 4,4'-біпіридин [86]. Ці дослідження свідчать про можливість синтезу метавольфраматів у різних хімічних умовах із застосуванням різних реагентів та реакційних середовищ.

В роботі [87] виявлено, що ацетонітрил, на відміну від диметилформаміду, слабко сольватує H^+ і, таким чином, допомагає H^+ проникнути у порожнину, утворюючи $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ (рис. 1.26).

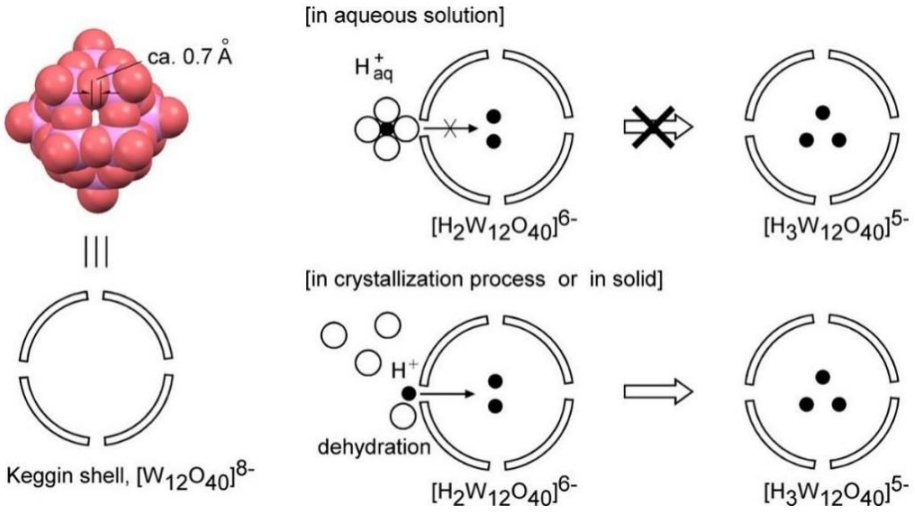

Рис. 1.26 – Схема перетворення $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ в $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ при кристалізації в ацетонітрилі [87].

Цей процес супроводжується двоелектронним відновленням згідно з наступними реакціями:

1. $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + H^+ \leftrightarrows [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$;
2. $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-} + H^+ \leftrightarrows [H_2W_{12}O_{38}(OH)_2]^{4-}$;
3. $[H_2W_{12}O_{38}(OH)_2]^{4-} + H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_3[HW_2^VW_{10}^{VI}O_{38}(OH)_2]^{4-}$.

Це відновлення викликає зміни в структурі аніона, які можуть мати важливі наслідки для хімічних і фізичних властивостей цих сполук.

Паравольфрамат Б, який має формулу $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, є одним з найбільш вивчених іонів полівольфраматів. Його можна виділити з водних розчинів при значеннях параметра Z від 0,60 до 1,46 за реакцією обміну тому, що він може утворювати солі з катіонами s-, d- та f-металів:

– $Na_8[Cu(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 20H_2O$ [88];

– $Na_8(H_2O)_{28}Mn(H_2O)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 4H_2O$ [89];

– $Na_8\{Cu(gly)_2\}_2\{H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\} \cdot 24H_2O$ [90];

– $[\{Cu(en)_2\}_4H_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 9H_2O$ [91];

– $[\{Na(H_2O)_5\}_2\{Mn(H_2O)_3\}_2\{Mn(H_2O)_4\}_2(W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 6H_2O$, $[\{Na(H_2O)_5\}_2\{Co(H_2O)_3\}_2\{Co(H_2O)_4\}_2(W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 8H_2O$, $[\{Na_2(\mu H_2O)_2(H_2O)_6\}\{Cu(H_2O)_2\}\{Cu(H_2O)_4\}_2\{Cu_2(\mu OH)_2(H_2O)_6\}(W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 10H_2O$ [92];

– $Na_6[\{Co(H_2O)_3\}\{Co(H_2O)_4\}(W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 29H_2O$, $(H_3O^+)_3[\{Na(H_2O)_4\}\{Co(H_2O)_4\}_3(W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 24{,}5H_2O$ [93].

Крім того дослідження показали, що гідроліз декавольфрамат– та метавольфрамат аніонів також може бути способом отримання гідропаравольфрамат Б аніонів [92, 94] з подальшим синтезом солей вже вказаних катіонів:

$$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O \leftrightarrows [H_4W_{12}O_{40}(OH)_2]^{6-};$$

$$[W_{10}O_{32}]^{4-} + 36H_2O \leftrightarrows 10[H_4W_{12}O_{40}(OH)_2]^{6-} + 12H^+.$$

Структура паравольфрамат Б аніона побудована з чотирьох блоків, два з яких W_3O_{13} і два W_3O_{14}, звязаних вершинами (рис. 1.27).

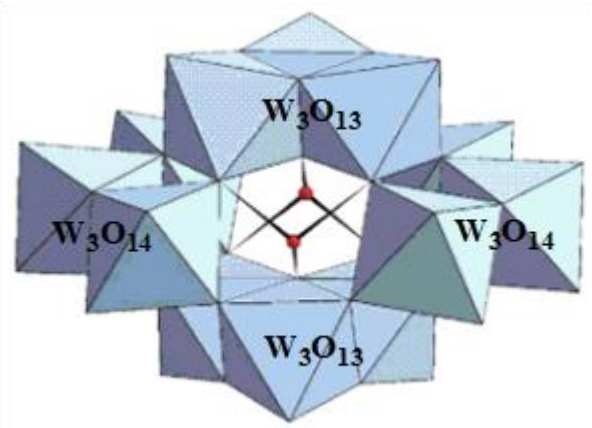

Рис. 1.27 – Структура паравольфрамат Б аніона $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

Синтезовані паравольфрамати мають острівну будову, в якій структура паравольфрамат Б аніона зберігається.

Загальновідомим експериментальним фактом є те, що з часом із повністю врівноважених розчинів вольфрамату, близьких до нейтрального та слабокислого pH, переважає виділення паравольфрамату Б. [30] Потенціометричні дослідження системи $\{WO_4^{2-} - H^+\}$ із різним часом старіння ($0 \div 20000$ хв від приготування) показує, що гептавольфрамат і, можливо, нестабільний гексавольфрамат з часом перетворюються на протоновані форми паравольфрамату Б, існування яких було доведено кристалізацією в роботі [95].

Ізополівольфрамати Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}

Інформація про методики синтезу ізополівольфраматів кальцію є досить обмеженою. В роботі [96] було описано синтез $Ca_5[HW_7O_{24}] \cdot 26H_2O$ для цього до підкислених до кислотності Z = 1,29 розчину натрій ортовольфрамату одразу додавали розчин кальцій нітрату, і через 30 хв відфільтровували білий осад солі. Схожим способом отримували $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, але розчин кальцій нітрату додавався в систему після витримки підкисленого розчину ортовольфрамату протягом 2 місяців, після чого розчин залишали в холодильнику на декілька діб і відбирали одержану сіль.

Наявні відомості тільки про виділення подвійного натрій-кальцій паравольфрамату Б з молекулярною формулою $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, який було синтезовано досить незвичайним способом внаслідок реакції між $Na_{12}[Bi_2W_{22}O_{74}(OH)_2] \cdot 44H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ та $Na_9[BiW_9O_{33}] \cdot 16H_2O$ за 343К та pH 6,5, значення якого підтримували розчином Na_2CO_3 [97]. Детальніше будову цієї солі описано в розділі 4.

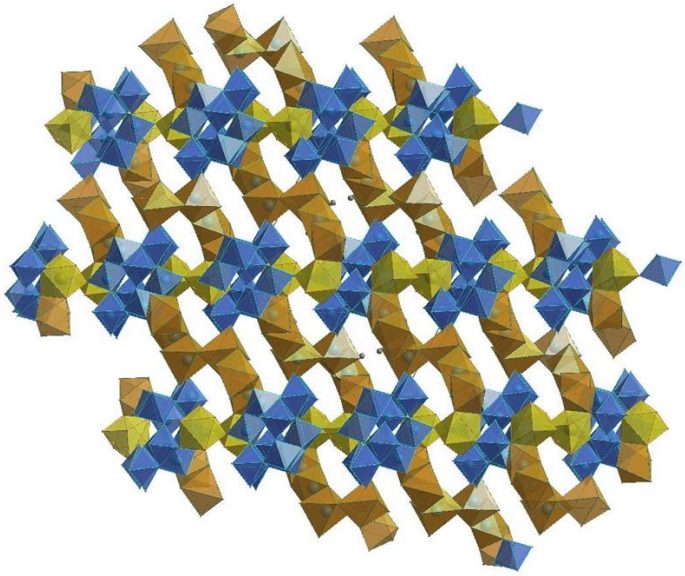

Рис. 1.28 – Схема структури $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Коди кольорів: $\{WO_6\}$ – сині октаедри, $\{CaO_n\}$ – жовті поліедри, $\{NaO_n\}$ – помарачеві поліедри [97].

За схожою методикою як і з кальцієвмісним паравольфраматом Б [97] (рис. 1.28), замінивши хлорид кальцію на хлорид стронцію було синтезовано декілька стронцієвмісних ізополівольфраматів. Витримуючи систему за 343 К протягом 2 годин та охолоджуючи її до кімнатної температури було синтезовано $Sr_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 26H_2O$ та описано на рис. 1.29: a) Поліедричне представлення паравольфрамат Б аніона в сполуці, b) Шаро-стержневу структуру $[Sr(H_2O)_5]^{2+}$ в сполуці (Sr = синій, O = червоний), c) Топологію плоского шару структури (рожевими вузлами показано аніони $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, зеленими вузлами - атоми Sr1), d) Шаро-стержневу структуру $[Sr(H_2O)_5]^{2+}$ в сполуці (Sr = синій, O = червоний), e) Топологію

плоского шару структури (рожевими вузлами показано паравольфрамат Б аніони, зеленими вузлами - атоми Sr2), f) Схематичне зображення тривимірної мережі сполуки, комбінація (c) і (e) (рожеві вузли представляють $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, зелені вузли представляють атоми Sr).

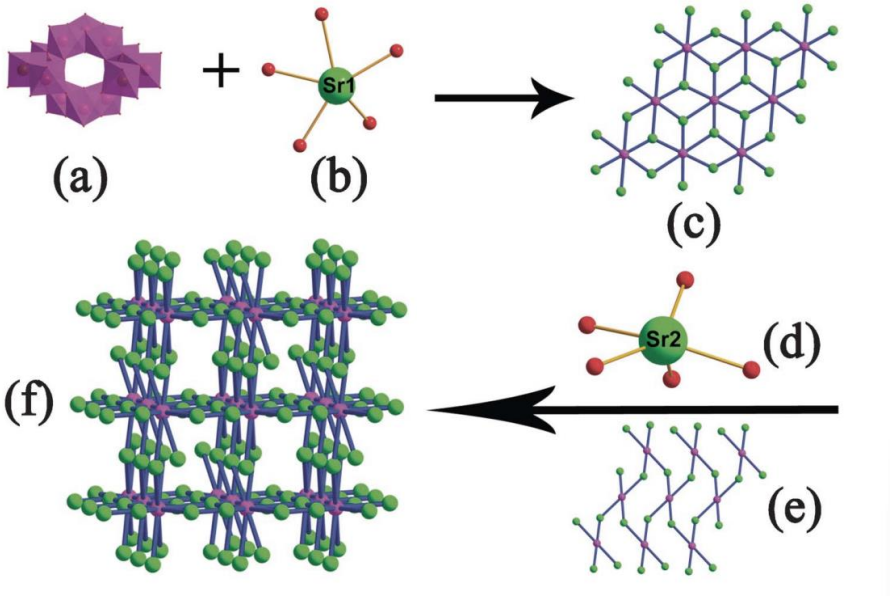

Рис. 1.29 – Схема структури $Sr_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 26H_2O$ [97].

Зменшуючи витримку системи за температури до 50 хвилин, синтезовано іншу сполуку $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, (рис. 1.30). Детальніше будову цієї солі описано в розділі 4.

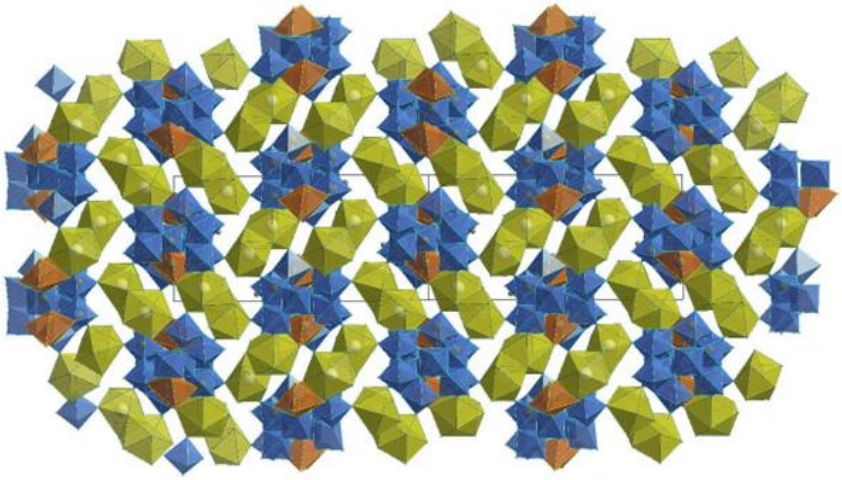

Рис. 1.30 – Схема структури $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Коди кольорів: $\{WO_6\}$ – сині октаедри, $\{SrO_n\}$ – жовті поліедри, $\{NaO_n\}$ – помарачеві поліедри [97].

В іншій роботі [50] вдалось синтезувати стронцій паравольфрамат Б $Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$ шляхом реакції між 0,01 моль натрій ортовольфраматом, 0,014 моль нітратною кислотою, створюючи кислотність Z = 1,14, та 0,0064 моль стронцій нітратом. Систему вимішували 8 год, після чого витримували 3 дні до утворення осаду за температури 279 К. В цій самій роботі було синтезовано ще одну сіль за кислотності 1,33 та 0,005 моль стронцій нітрату. Систему вимішували декілька хвилин, після чого відбирали осад, що отворився, склад якого відповідав сполуці $Sr_5[HW_7O_{24}] \cdot 30H_2O$.

Пізніше, у роботі [98] було також досліджено вплив співвідношення між стронцієм та вольфрамом у підкисленій водній системі на продукти синтезу. На відміну від попереднього випадку, в процесі синтезу була встановлена кислотність системи Z = 1,29. Було показано, що за такої кислотності при співвідношенні $n(Sr):n(W) = (0{,}5 \div 2):1$, утворюється гептавольфрамат $Sr_5[HW_7O_{24}] \cdot 32H_2O$. Зменшуючи це співвідношення до $0{,}2:1$ було отримано суміш гептавольфрамату $Sr_5[HW_7O_{24}] \cdot 32H_2O$ та паравольфрамату Б $Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$ у співвідношенні $3:1$ відповідно. При співвідношенні $0{,}1:1$ отримували тільки паравольфрамат Б $Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$, і тільки при співвідношенні стронцію до вольфраму $0{,}05:1$ було одержано кристали $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, в якому в зовнішній сфері присутні атоми гідрогену (рис. 1.31) [98]

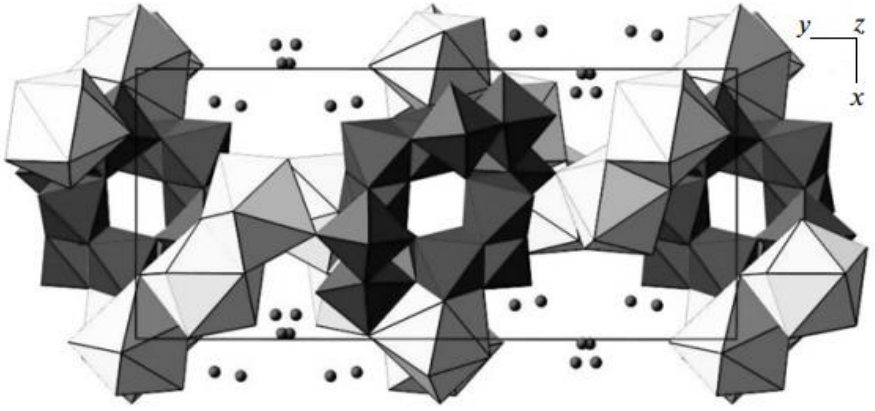

Рис. 1.31 – Проекція структури $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ уздовж осі z, що демонструє розташування молекул води в порожнечах між шарами [98].

В іншій роботі [99] представлено синтез стронцієвмісного паравольфрамату $Na_6Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$. Для цього до розчину ортовольфрамату натрію 0,10 моль додавали 0,17 моль нітратної кислоти, створюючи кислотність 1,17. Витримавши систему протягом тижня додавали 0,01 моль $Sr(NO_3)_2$, внаслідок чого отримано подвійну натрій-стронцієву сіль паравольфрамату Б $Na_6Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$ (рис. 1.32).

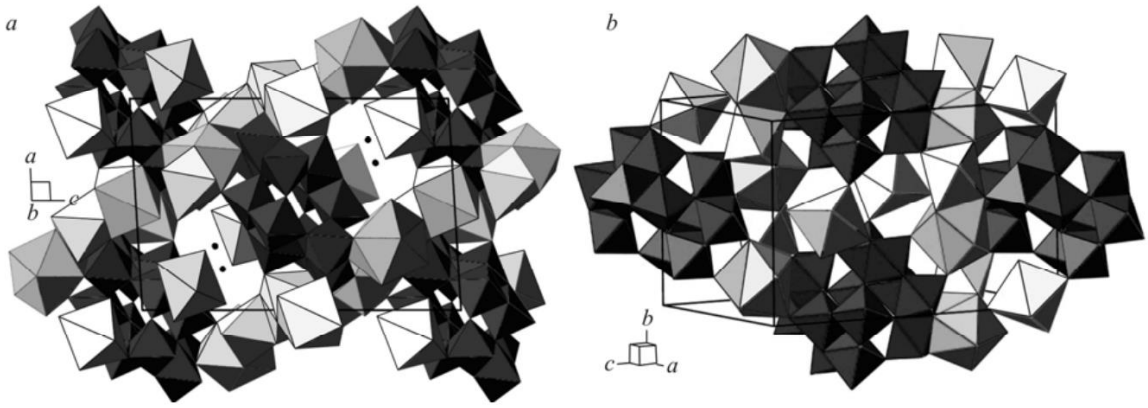

Рис. 1.32 – Поліедрична упаковка $Na_6Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$: (а) вздовж осі Y; б) у кристалографічній площині (101). Багатогранники $\{NaO_6\}$ і $\{NaO_7\}$ зображені білим кольором, $\{WO_6\}$ темно-сірим, $\{SrO_9\}$ світло-сірим, атоми кисню молекул води точками [99].

Цікавість до вивчення барію поліоксовольфраматів може бути обумовлена перспективами їхнього застосування в якості каталізаторів реакцій розкладу води й виділення кисню. Так, у [100] повідомлялося, що барієвмісний поліоксометалат мав нижчі значення перенапруги виділення кисню ніж дорогий каталізатор платинової групи IrO_2 в кислому середовищі навіть за pH < 1. Проте разом із тим в літературі зустрічається невелика кількість відомостей про синтез барію ізополівольфраматів, що є доволі несподіваним, адже великий іонний радіус (0,143 нм) дозволяє зробити припущення, що барій може бути хорошим осадником для ІПВА. Так, важкорозчинні рентгеноаморфні ізополівольфрамати $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ (Z = 1,17), $Ba_5[HW_7O_{24}]_2 \cdot 28H_2O$ (Z = 1,29) та $Ba_3[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 23H_2O$ (Z = 1,50)

були виділені з підкислених водних розчинів натрію ортовольфрамату [101], а із підкисленого до Z = 1,60 водно-органічного розчину ($H_2O: DMF = 3: 2$) було виділено та структурно охарактеризовано барію декавольфрамат $[Ba(H_2O)_2(DMF)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (DMF)_2$ (рис. 1.29) [102].

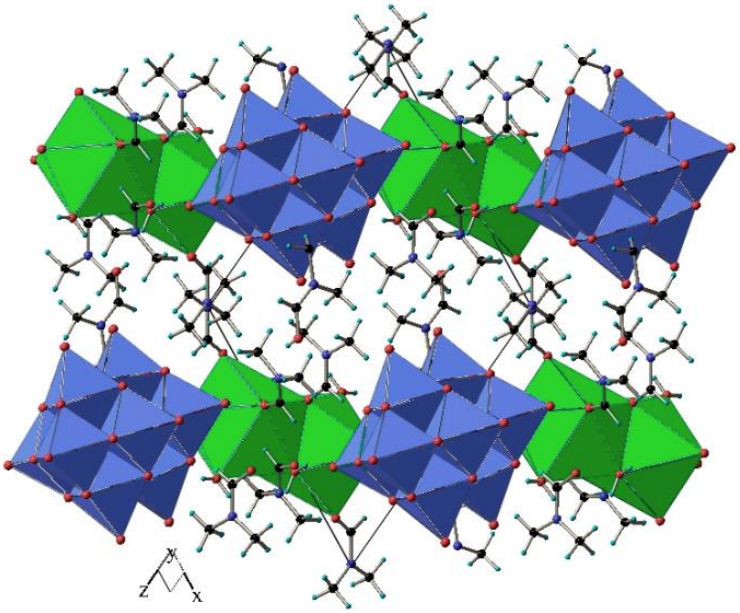

Рис. 1.33 - Проекція $[Ba(H_2O)_2(DMF)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (DMF)_2$ вздовж напрямку [010]. Кольорові коди: $\{BaO_9\}$, зелений багатогранник; $\{WO_6\}$, синій октаедр; Атоми C (чорний), N (синій), H (блакитний) і O (червоний) показані товстими паличками [102].

Інформація про методики синтезу подвійних солей барію паравольфраматів Б є також обмеженою. Наявні відомості тільки про виділення подвійного натрію-барію паравольфрамату Б з молекулярною формулою $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 29{,}5H_2O$, який замінивши хлорид стронцію на $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ за аналогічною методикою як і у випадку з $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ (рис.2.12), який має аналогічну схему, тобто є повністю ізоструктурним йому. [97].

На сьогодні виділено, структурно охарактеризовано та вивчено доволі обмежену кількість кадмію поліоксовольфраматів.

Практичний інтерес до аквополівольфраматів, отриманих при низькому значенні кислотності, обумовлений перспективами їх використання в першу чергу в каталізі і в якості медичних препаратів з протипухлинним та антивірусним ефектом.

Так, у роботі [88] було отримано декілька кадмієвмісних паравольфраматів Б. Синтез $Na_8[Cd(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 20H_2O$ проводили у водному розчині з 10 ммоль $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 1 ммоль V_2O_5, підкисленому розбавленою HCl до pH 4,8, який витримували протягом 15 хв за температури 353 К. Потім по краплям додавався водний розчин з 2 ммоль $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$, після чого pH знову відновлювали до 4,8. Систему охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували від осаду та витримували 2 тижні, після чого було відібрано безбарвні кристали $Na_8[Cd(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 20H_2O$, вихід яких складав 45% по $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Іншу сполуку $Na_{7,4}[Cd_{1,3}(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 24H_2O$ [88], структуру якої представлено на рис. 1.34 синтезували інакше. До водного розчину з 10 ммоль $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ додавали 1 ммоль V_2O_5, потім додавали до 1 М ацетатного буферного розчину (pH 4,8), і суміш нагрівали до 353 К, після чого додавали 2 ммоль $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Суміш перемішували і нагрівали протягом години при цій температурі. У цей період розчин залишався чистим. Після цього розчин охолоджували до кімнатної температури і фільтрували, фільтрат витримували на повітрі і через 2 тижні отримували безбарвні кристали. Вихід склав 65% (на основі $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$). Структуру $Na_{7,4}[Cd_{1,3}(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 24H_2O$ можна описати як двовимірний каркас, побудований з катіонів $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ та кластерів $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$. Cd1 є шести координатним і показує спотворену геометрію октаедра. У структурі наведеного комплексу кластер $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ виступає як восьмигранний ліганд, який координує чотири іони $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ через кінцеві атоми кисню з довжиною зв'язку Cd – O 2,207 та 2,229 A˚ відповідно.

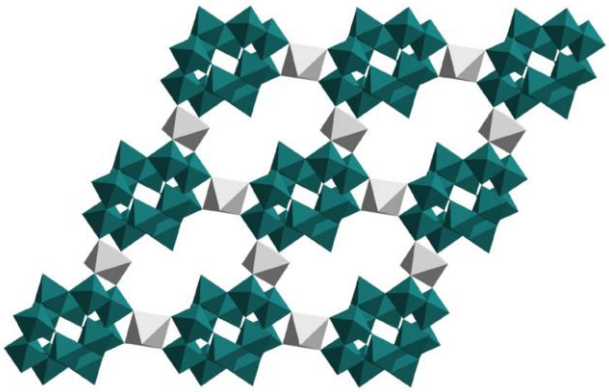

Рис. 1.34. Поліедральне представлення двовимірної мережі комплексу $Na_{7,4}[Cd_{1,3}(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2)] \cdot 24H_2O$. Кольорові коди: W – блакитний, Cd – світло-сірий [88].

В іншій роботі показано структуру $Na_8[Cd(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ (рис. 1.35) [93]. Для цього 10 ммоль $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ розчиняли в 30 мл води, розчин нагрівали до 353 К, додавали 0,1 г твердої борної кислоти, pH розчину доводили до 7 розчином HCl, а потім додавали розчин з 2 ммоль $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ по краплях. Якщо відбувалось помутніння розчину то перед додаванням наступної краплі хлориду кадмію, чекали поки помутніння зникне. Кінцеве значення pH становило 6. Підтримувалась стала температура протягом півгодини, далі розчин охолоджували до кімнатної температури. Через декілька днів отримали ідеальні монокристали у вигляді ідеально розвинених паралелепіпедів. Вихід склав 45% (у розрахунку на Cd). Кластери сполуки діють як тетрадентатні ліганди, що координують два іони кадмію через кінцеві атоми кисню чотирьох $\{WO_6\}$, що належать до поясового типу $\{W_3O_{14}\}$. Місце координації іонів кадмію - спотворений октаедр, утворений чотирма атомами кисню з двох паравольфраматних груп і завершений двома молекулами води. Отже, у кристалі $Na_8[Cd(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ кластери $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ з'єднані між собою $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ містковими групами, щоб утворити нескінченний одновимірний ланцюг, як показано на рис. 1.35. Кристалічна структура містить схожий на шар аніонний полімер [93].

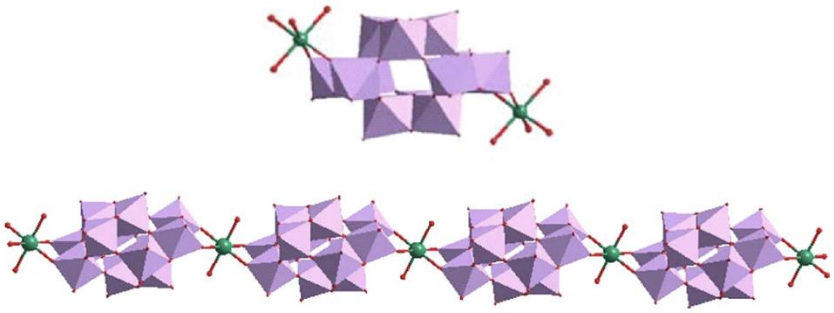

Рис. 1.35. Представлення одновимірної ланцюгової структури сполуки $Na_8[Cd(H_2O)_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ [93].

В роботі [103] було синтезовано $[Cd_5W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot Cd(OH)_2 \cdot 32H_2O$ з розчину Na_2WO_4 підкиленого HNO_3 до співвідношення 1 : 1, до якого додавався розчин $Cd(NO_3)_2$ до мольного співвідношення $n(Cd):n(W) = 1:1$. Після додавання приблизно половини $Cd(NO_3)_2$, спостерігалось випадання безбарвного осаду $[Cd_5W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot Cd(OH)_2 \cdot 32H_2O$ з виходом 63% по Cd.

1.3. Іонні пари між катіонами двозарядних s- та d- металів та ізополівольфрамат аніонами у розчинах

Аналіз наявних літературних джерел вказує на можливість різних процесів при введенні катіонів s-металів до підкислених розчинів $W(VI)$, проте утворення іонних пар між поліаніонами та катіонами s-металів у розчинах практично не вивчалося і спостерігалося лише у випадках деяких гетерополіаніонів з аніонами, що мають структуру Кеггіна. В останні роки з'явилося ряд публікацій про утворення іонних пар між паравольфрамат аніонами та двозарядними катіонами d- металів [52, 89].

Представлення про іонні пари було вперше введено ще в 1926 році Нільсом Б’єррумом [104] для пояснення зміни електропровідності при заміні розчинника. Він вважав, що у безперервний діелектричний розчинник занурюються сферичні жорсткі іони певного розміру. Цей процес залежить від величини діелектричної проникності розчинника та розміру молекул і іонів,

який не змінюється після їх занурення. Б'єррум вважав, що енергія електростатичного притягнення іонів суттєво переважає енергію теплового руху.

Фуосс і Уінштейн першими запропонували класифікувати іонні пари на два типи: контактні та розділені. Після уточнення, зробленого Гріфітсом і Симоном, існують наступні типи іонних асоціатів: іонні пари, іонні трійки, квадруполі. У свою чергу іонні пари поділяють на [105]:

– сольватно розділена іонна пара, у якої первинні сольватні оболонки катіона та аніона залишаються незмінними, а іонна пара, розділена розчинником (2SIP);

– сольватна іонна пара, у якої первинні сольватні оболонки катіона та аніона зберігаються, проте з'являються молекули розчинника, що є спільними у обох іонів (SIP);

– контактна іонна пара, у якої катіон з аніоном безпосередньо контактують один з одним без розділу розчинником (CIP).

Дані, отримані Манфредом Ейгеном під час дослідження ультразвукового поглинання [106, 107] дозволили запропонувати схему Ейгена-Тамма, що пояснює послідовне утворення іонних пар. Спочатку утворюється пара 2SIP із сольватованих катіонів X^{x+} та сольватованих аніонів Y^{y-} без їх зміни. Потім виникають SIP іонні пари, в яких у результаті перекриття сольватних оболонок, частина молекул розчинника між іонами звільняється. Нарешті утворюються іонні пари типу CIP, у яких молекули розчинника в зоні контакту іонів відсутні, бо перекриття сольватних оболонок привело до їх повного видалення з сольватних оболонок обох іонів (рис. 1.36) [107, 108].

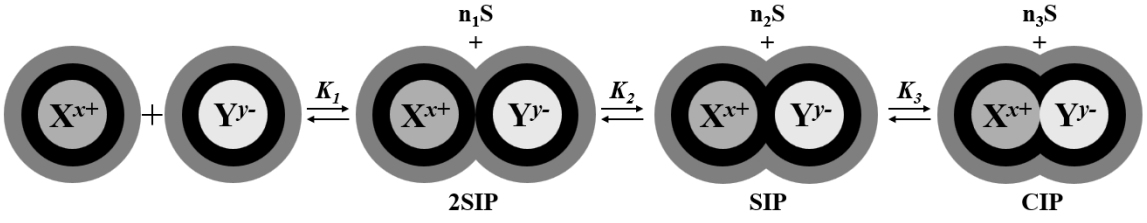

Рис. 1.36 – Схема утворення іонних пар Ейгена–Тамма [108].

Слід зазначити, що всі процеси утворення іонних пар реалізуються як рівноважний процеси між сусідніми типами асоціатів. Перша рівновага буває між двома іонами з протилежними електричними зарядами та подвійною іонною парою, розділеною розчинником (2SIP), яка утворюється при зближенні іонів під впливом електростатичних сил. Наступна рівновага виникає, якщо константа асоціації для цієї пари іонів (SIP) більша за першу, і молекули розчинника частково витісняються із сольватної оболонки. Остання константа рівноваги описує рівновагу між контактною іонною парою (CIP), у якої іони знаходяться у безпосередньому фізичному контакті один з одним і між ними відсутні молекули розчинника та сольватною парою (SIP). Для дослідження іонних асоціатів використовують фізико–хімічні методи дослідження [109] у першу чергу спектроскопічні. Слід мати на увазі, що не всі типи іонних пар можна спостерігати [109] звичайними спектроскопічними методами. Частіше за все відбувається ідентифікація тільки іонні пари типу SIP [110]. У деяких випадках, вдається показати, що асоціати утворюються, якщо електростатична енергія переважає теплову, і не утворюються, якщо кількість теплової енергії переважає кількість електростатичної.

Більш докладно Б’єррум розглядав імовірність знаходження протиіона на певній відстані від об'єкта дослідження за допомогою описаної раніше моделі. У цій моделі взаємодії між різними іонами враховуються лише через жорстке відштовхування та електростатичне притягання, і розчинник розглядається як безструктурне середовище з відомою діелектричною проникністю. Відомо, що ця ймовірність має мінімум на певній характерній відстані, яку називають довжиною Б'єррума (позначається як λ_B):

$$\lambda_B = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\epsilon k_B T}$$

У певних випадках, які пов'язані з вибором розчинника і валентністю іонів, довжина Б'єррума може бути нанометрового масштабу. Крім того, слід відзначити, що значення електростатичної та теплової енергії відрізняються у два рази, коли відстань між протиіонами дорівнює λ_B. Тому з фізико-хімічної

точки зору зазвичай вважається, що протиіони, відстань між якими менше за λ_B, утворюють іонну пару з центральним іоном. Проте ця характеристика є відносною, оскільки протиіони, енергія яких знаходиться між k_BT і $2k_BT$, все ще можуть утворювати досить стійкі асоціації, хоча парами за цим критерієм вони не вважаються.

Важливо зазначити, що «іонна пара», як термін широко використовується в дослідженнях різноманітних систем, в тому числі термодинамічній теорії електролітів, де іонні пари розглядаються як хімічні частинки [111, 112], з огляду на що, для адекватності дослідження важливе врахування усіх вкладів у вільну енергію, а також використання ізотермічної константи зв’язування, проте для моделювання мікромолекулярної динаміки, яка описуватиме системну траєкторію у фазовому просторі, крім фінального електронного походження ефективних потенціалів взаємодії, не наводиться жодних явних посилань на електронну структуру [113].

Для визначення міри довжини Б'єррума і встановлення критерію, який дозволить ідентифікувати тривало існуючі іонні пари, у роботі [114] була виражена середня густина катіонів, що моделюються як симетричні сфери, на відстані r від центра міченого аніона, як показано у формулі

$$n_+(r) = n_+^0 g(r),$$

де n_+^0 - об'ємна густина катіонів, $g(r)$ - це функція радіального розподілу RDF (парна функція розподілу між катіоном і відповідним аніоном через її сферичну симетрію,

Більш загально $g(r)$ можна виразити як показано у формулі [109]:

$$g(r) = e^{\frac{-W(r)}{k_BT}}.$$

Цей вираз визначає $W(r)$ як вільну енергію катіон-аніонної системи на відстані r, або як потенціал середньої сили між іонами [115, 116]. Потенціал такої сили включає всі електрохімічні ефекти, такі як взаємодії виключеного об'єму, поляризованість і молекулярну структуру розчинника, а також

електростатичні взаємодії між іонами в системі. Коли значення $\frac{-W(r)}{k_BT} > 2$, можна припустити існування іонної пари, оскільки вільна енергія є від'ємною, при цьому більша за подвійну теплову енергію.

Подібний підхід до врахування неелектростатичних ефектів, пов'язаних із структурою розчинника, також описується в [109, 117, 118]. Властивості розчинів електролітів також залежать від областей, де $k_BT < W < 2k_BT$. В таких випадках катіонно аніонна структура існує тривалий час.

Як вже згадувалося є роботи, в яких описуються дослідженням про взаємодію між гетерополіаніонами структури Кеггіна та однозарядними катіонами лужних металів.

Так, у роботі [116] повідомляється про розрахунки довжини Б'єррума для іонних пар між ГПВА Кеггіна та катіонами лужних металів: $[PW_{12}O_{40}]^{3-}(7{,}8\ \text{Å} - Na^+)$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ $(7{,}9\ \text{Å} - Na^+, 8{,}2\ \text{Å} - K^+)$ та $[AlW_{12}O_{40}]^{5-}$ $(7{,}4\ \text{Å} - Li^+, 7{,}9\ \text{Å} - Na^+, 8{,}2\ \text{Å} - K^+)$. Для найменшого за розміром катіона Li^+ с характерним є утворення SIP значно частіше, ніж CIP пар, а у найменш зарядженого аніона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ та катіонів більшого розміру (Na^+і K^+) навпаки, більш характерно утворення іонної пари типу CIP. Рівновага SIP структур з міцнішими CIP зсунута у бік останніх у випадку $[AlW_{12}O_{40}]^{5-}$, який має найвищий заряд серед усіх досліджених. Григор'євим у [119] встановлено існування дев'ять типів іонних пар вигляду $\{(M^+)(X_n^+VW_{11}O_{40})\}^{(8-n)-}$, що утворюються між аніонами гетерополіванадатовольфрамату типу Кеггіна $\{\alpha\text{-}(X_n^+VW_{11}O_{40})\}^{(9-n)-}$, де $X = P(V), Si(IV)$ та $Al(III)$, та катіонами лужних металів (Li^+, Na^+ та K^+) у мольному співвідношенні 1:1.

У публікаціях [119, 120] було показано, що у більшості випадків формуються іонні асоціати типу SIP. Що стосується CIP, то Відмічено, що з іонами K^+ утворюється найменша кількість контактних іонних пар (CIP), тоді як найбільша кількість сольватних пар (SIP) спостерігається з іонами Li^+. Незважаючи на зміну різних чинників таких, як природа розчинника, ступінь

розведення і види аніонів, що було використано в експериментах [116, 119, 120], в усі дослідженнях одностайно було отримано схожі на вже згадані результати та висновки.

Каледін з співавторами у роботі [121] теорією функціоналу густини (DFT) встановили електронну структуру та конфігурацію сполук, утворених аніоном типу Кеггіна $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ та лужними металами (рис. 1.37). Для розрахунку ключових геометричних параметрів, електронних переходів та електронних потенціалів у складних комплексах типу $[PW_{12}O_{40}]^{3-}[M^{+}(H_2O)_{16}]_3$, де M^{+}– лужні метали $Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}$ і Rb^{+}.

Виявилося, що перша сольватна оболонка катіонів Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+} містить різне число, відповідно 6, 7, 8, 10 і 12, координованих молекул води. ЇЇ формування у вигляді умовного кластеру $M^{+}(H_2O)_n$ супроводжується структурними змінами, вклад яких залежить від атомного номера катіона лужного металу:

– деяка кількість молекул води виходить із першої координаційної сфери,

– координаційні центри розкриваються,

– відбувається взаємодія кластеру з $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ через його термінальні(кінцеві) оксигенові центри.

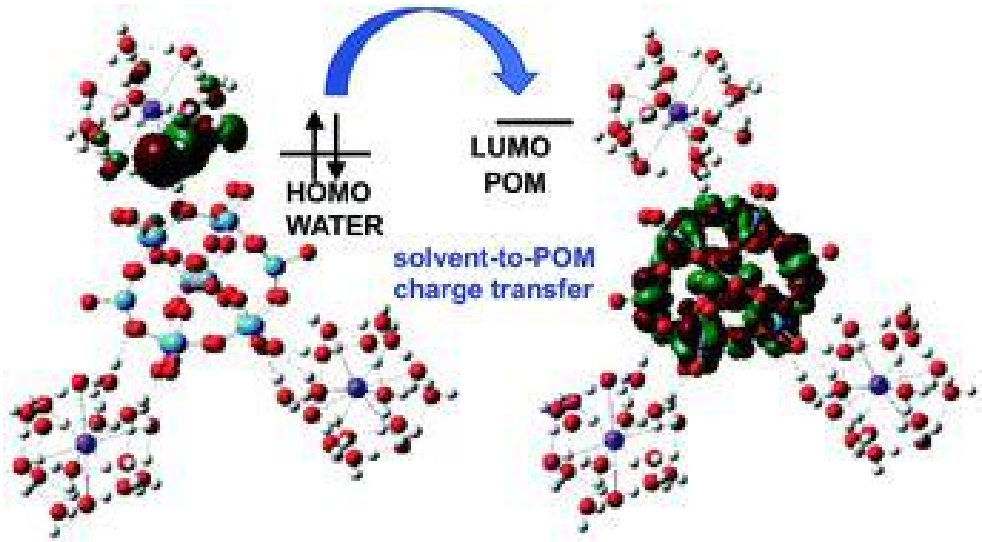

Рис. 1.37 – Ілюстрація міжмолекулярного переносу заряду з сольватованих катіонів $M^{+}(H_2O)_{16}$ на аніон $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ комплексу $[PW_{12}O_{40}]^{3-}[M^{+}(H_2O)_{16}]_3$ [121].

Комплекс $[PW_{12}O_{40}]^{3-}[M^{+}(H_2O)_{16}]_3$ був віднесений до сольватної іонної пари з водневими зв'язками у випадку катіонів $M = Li$, Na та K, та до контактної іонної пари у випадку катіонів $M = Rb$ і Cs, що не суперечить результатам, отриманим у [121].

В [122] досліджувались іонні пари між $[(X^{n+})M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, де $M = Mo$, W; $X = Si$, P, іноді Al, Ga, Ge, B) та катіонів лужних металів (Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}).

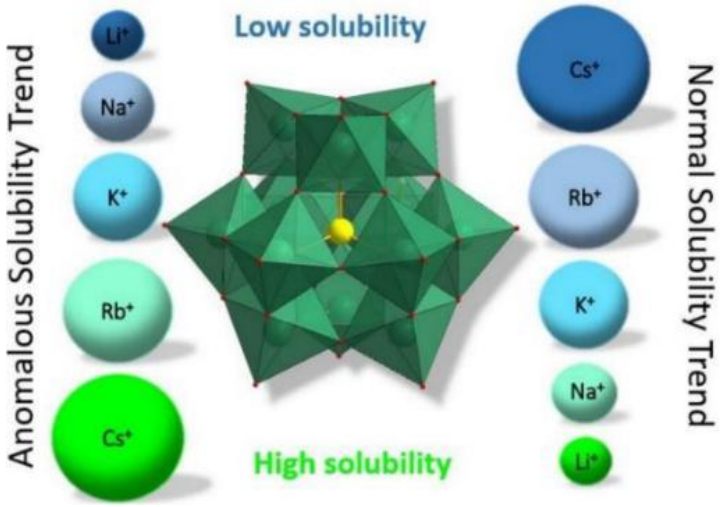

Рис. 1.38 – Загальні тенденції розчинності солей утворених аніонами типу Кеггіна $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ та катіонами лужних металів (синім кольором позначено найменш розчинні, зеленим — найбільш розчинні) [122].

Виявилося, що пари з ПОМА, який отримано в результаті підкислення до потрібної кислотності розчину ($V(V)$, $Mo(VI)$ і $W(VI)$, характеризуються найбільш високою розчинністю у воді, якщо гетерополіаніон з'єднаний в асоціат з невеликими за розміром катіонами лужних металів (Li^{+} і Na^{+}). В той же час пари гетерополіаніона з великими за розміром катіонами лужних металів (наприклад Cs^{+}) часто мало розчинні у воді (рис. 1.38).

Відношення заряду до кількості атомів металу в аніоні (q/M) може слугувати критерієм для оцінки їх реакційної здатності. Наприклад, вольфрамати на основі $W(VI)$ мають низькі значення q/M ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $q/M = 0{,}25$; $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, $q/M = 0{,}33$). У порівнянні, гексаніобати

$[Nb_6O_{19}]^{3-}$ мають $q/M = 1{,}33$ [122–124]. Невеликі за розміром катіони мають густу гідратну оболонку, яка перешкоджає їм вступити в прямий контакт з ПОМ, де відношення q/M маленьке. Великі за розміром катіони не схильні давати міцні гідратні оболонки, і тому можуть безпосередньо електростатично зв'язуватися з ПОМ, утворюючи нерозчинні агрегати, які широко використовуються в гетерогенному каталізі ПОМ [100]. Для того, щоб такі ПОМ розчинялися в органічних розчинниках використовують великі органічні катіони [125, 126].

Поліоксометалати на основі Nb або Ta мають високе співвідношення q/M, утворюють контактні іонні пари в розчині з великими за розміром лужними катіонами , проте виявляють "аномальну" або зворотню розчинність (див. рис. 1.12) [127–129]. Обробка таких іонних пар ПОМ пероксидом уранілу може зробити їх розчинність не аномальною [130, 131]. Для утворення іонних пар ПОМ на основі Nb/Ta використовують добре розчинні у воді солі тетраметиламонію [132].

Дослідження взаємодії між катіонами Cs^+, NBu^{4+}, UO_2^{2+}, Eu^{3+}, H_3O^+ і H_5O^{2+} та аніонами $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ у водних розчинах [133] показало, що:

– до взаємодії з $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ схильні гідрофобні катіони NBu^{4+} через нещільні контакти;

– до агрегації з $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ у вигляді димерів з короткими контактами ($P-P < 12$ Å) схильні гідрофільніші катіони;

– у концентрованих розчинах утворюються $([PW_{12}O_{40}]^{3-})_n$ з $n = 3 \div 5$;

– катіони Eu^{3+} і UO_2^{2+} сильно гідратовані і утворюють сольватно-розділені іонні пари;

– катіон Cs^+ може утворювати як сольватно-розділені іонні пари, так і контактні іонні пари.

В роботі [134] Луо та ін. дослідили взаємодію між катіонами лужних і лужноземельних металів з лакунарним аніоном Кеггіна $[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]^{7-}$ (рис. 1.39), і показали, що катіони зберігають більшу частину своїх гідратних

оболонок, коли вони взаємодіють з $[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]^{7-}$ поза його порожниною. Вони підтвердили у катіонів тенденцію до зв'язування, яка відповідає загальноприйнятій $(K^+ < Rb^+ < Cs^+)$ і вважають, що для взаємодії з порожниною гідратна оболонка катіона повинна бути зруйнована. Останнє і є причиною тенденції залежності саме від іонних, а не від гідратованих радіусів. При зв'язуванні у порожнині тенденції виявилася протилежною: : $Li^+ > Na^+ > K^+$ (для однозарядних катіонів) та $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ (для двозарядних катіонів), що вказує на вирішальну роль гідратованих радіусів. Зі збільшенням температури гідратні оболонки зменшуються, що сприяє взаємодії між порожниною та катіонами.

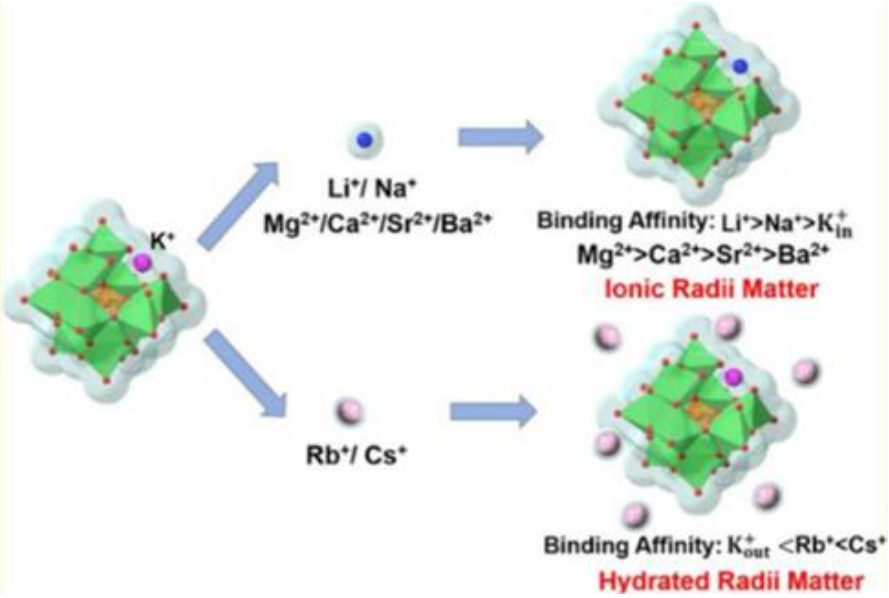

Рис. 1.39 – Типи взаємодії лакунарного $[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]^{7-}$ із однозарядними та двозарядними катіонами [134].

Дослідження іонних пар за використанням методом дифузійного ЯМР виявило, що мало полярний розчинник сприяє утворенню контактних іонних пар, а полярний розчинниках утворенню сольватно-розділених іонних пар [135].

У роботі [136] також було зафіксовано, що катіони Pb^{2+} формують контактні іонні пари з кластерами $\{P_4Ta_6\}$, в той час як іони Sr^{2+} утворюють лише іонні пари з частковою розчинністю розчинника. Катіони Pb^{2+}

взаємодіють вибірково з фосфатними групами у різних положеннях, що сприяє подальшій агрегації поліоксометалатів, як це показано на рисунку 1.40. Взаємодія між катіонами Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ та гексаніобат аніонами $[H_9Nb_{24}O_{72}]^{15-}$ методом SAXS [137], привела до незвичайної тенденції у розчинності. Комплекси $[H_9Nb_{24}O_{72}]^{15-}$ з невеликим катіоном Li^+ та великими катіонами Rb^+ або Cs^+ були більш розчинними, ніж з катіонами Na^+ або K^+.

Рис. 1.40 – Типи іонних пар між катіонами Sr^{2+} і Pb^{2+} та поліоксотанталат аніонами [136].

У роботі [138] методами XRTS та ЯМР з розрахунком стійкості іонних пар вказано на більший вклад ковалентної природи контактної іонної пари $Cs^+, [Ta_6O_{19}]^{8-}$, порівняно з $Cs^+, [Nb_6O_{19}]^{8-}$.

У роботі [52] методами кондуктометричного титрування, УФ-спектроскопії та моделювання показано стабілізацію паравольфрамат Б аніона іонними парами $M(OH)_b{}^{(2-b)+}$, $H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ $(b = 0; 1, a = 0 \div 3, M = Mn, Co, Cu)$. Визначено логарифми концентраційних і термодинамічних констант, енергії Гіббса утворення іонних пар (lgK_c), побудовано діаграми їх розподілу, встановлено взаємні переходи між ними.

Резюмуючи вищезазначене, можна відзначити, що на сьогодні більшість наукових публікацій присвячена вивченню утворення іонних пар між лужними

металами та поліоксометалат аніонами. У той же час відомостей про іонні пари з катіонами лужноземельних металів набагато менше, а з катіоном Cd^{2+} вони взагалі відсутні. Можна припустити, що тепловий рух іонів у розчинах може призводити до утворення іонних пар між аніонами та цими катіонами, адже їхні заряди цілком дозволяють відбутися такій асоціації. Ці іонні пари можуть існувати до тих пір, поки значні теплові флуктуації не відокремлять заряджені частинки на достатньо велику відстань. Для дослідження цього процесу цікаво провести математичне моделювання поведінки іонів у підкислих розчинах натрію ортовольфрамату в присутності катіонів s-металів, таких як $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ та d–металу Cd^{2+}. У цьому моделюванні слід врахувати можливу взаємодію між іонами та перевірити можливість утворення таких іонних пар, які підтримуються електростатичними, дисперсійними, іон-дипольними або іншими силами.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Характеристика та стандартизація вихідних речовин

Вихідні розчини для проведення pH-потенціометричного, кондуктометричних досліджень та синтезу солей поліоксовольфраматів готували або з наважок твердих речовин, або розведенням більш концентрованих розчинів.

Розчини вольфрамату натрію були приготовані розчиненням наважок $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) в дистильованій воді, очищеній від оксиду карбону (IV). Отриманий розчин стандартизували гравіметричним методом: до аліквоти додавали концентрований розчин нітратної кислоти, гетерогенну суміш упарювали до обєму 2-3 мл, додавали 100 мл H_2O, і нагрівали протягом 2 год. Осад вольфраматної кислоти відокремлювали фільруванням і прожарювали при температурі 1073 К (гравіметрична форма WO_3, $\delta = 0{,}5$ %). [139]. Менш концентровані розчини вольфрамату готувались шляхом розведення стандартизованого розчину дистильованою водою.

Розчини нітратної кислоти для титрування ($C = 5{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) та для синтезу ($C = 1{,}00$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) готувались шляхом розведення стандарт-титрів дистильованою водою або розведенням концентрованого розчину з подальшим титруванням ним наважки $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (індикатор метиловий червоний, $\delta = 0{,}5$ %) [140]. В разі потреби, менш концентровані розчини готувались розведенням стандартизованого розчину дистильованою водою.

Розчини кальцію нітрату готувались розчиненням наважки $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.) в дистильованій воді. Стандартизацією проводили комплексонометричним титруванням методом витіснення, з використанням MgY в буферному розчині з $pH = 10$, індикатор еріохром чорний Т ($\delta = 0{,}8$ %) [141].

Розчини стронцію нітрату готувались розчиненням наважки $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.) в дистильованій воді з подальшою стандартизацією методом

витіснення комплексонатом магнію з ЕДТА в буферному розчині з $pH = 10$, індикатор еріохром чорний Т ($\delta = 1$ %) [141].

Розчини барію нітрату готувались розчиненням наважки $Ba(NO_3)_2$ (ч.д.а.) в дистильованій воді з подальшою стандартизацією гравіметричним методом, в результаті осадження сульфату барію сульфатною кислотою та продарюванням осаду при 1073 К ($\delta = 0{,}5$ %, гравіметрична форма $BaSO_4$) [139].

Розчин $Cd(NO_3)_2$ готували з наважки $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.) розчиненням в дистильованій воді. Далі аліквоту отриманого розчину титрували комплексонометричним методом розчином ЕДТА у присутності аміачного буферу (pH $= 10$) з індикатором еріохром чорний Т (перехід кольору з червоного на синій, $\delta = 1{,}1$ %) [141].

Розчин фонового електроліту $NaNO_3$ ($C = 2{,}00$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) готували з точної наважки твердої солі розчиненням у воді.

2.2. Фізичні методи досліджень

pH-потенціометричне титрування. Фіксація значень pH ($\Delta = 0{,}04$ од. pH) проводилась за допомогою лабораторного іономіра «І-160 МІ» у термостатованих умовах за $298{,}15 \pm 0{,}10$ К, з кроком титрування $\Delta Z = 0{,}02$. Індикаторним електродом слугував протон-селективний скляний електрод «НІ 1131В» із ізопотенційною точкою pH$_i = 7{,}0 \pm 0{,}3$ pH та E$_i = -25 \pm 10$ мВ; флуктуації температури було компенсовано термокомпенсатором ТДЛ-1000. Калібровка приладу проводилась стандартними буферними розчинами з pH 1,68; 4,01; 9,19.

Для проведення дослідження використовували вихідні початкові розчини, що містили: $\left\{\left[\frac{C(HNO_3)=1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}}{C(Na_2WO_4)=1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}}(Z = 1{,}00)\right] + C(M(NO_3)_2) = 1{,}67 \cdot 10^{-4}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}\ (M - \boldsymbol{Ba, Cd}, q = \frac{C(Na_2WO_4)}{C(M(NO_3)_2)} = 12\right\}$, $\left\{\left[\frac{C(HNO_3)=0{,}60\cdot10^{-4}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}}{C(Na_2WO_4)=1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}}(Z = 0{,}60)\right] + C(M(NO_3)_2) = 1{,}67 \cdot 10^{-4}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}\ (M - \boldsymbol{Ca, Sr}, q = 12\right\}$. Іонна сила в розчинах задавалась додаванням

необхідної кількості $2{,}00\ моль \cdot л^{-1}$ розчину $NaNO_3$. Розчин титрувався розчином нітратної кислоти HNO_3 в діапазоні кислотності $Z = 0{,}60 \div 2{,}00$ з кроком $\Delta Z = 0{,}02$. Фіксація pH в кожній точці титрування проводиться через 2 хв після додавання кислоти. На основі даних отриманих з pH-потенціометричного титрування будувались інтегральні ($p\text{H} = f(Z)$) та диференційні ($\Delta p\text{H}/\Delta Z = f(Z)$) залежності для відповідних значень іонної сили розчину.

Кондуктометричне титрування. Вимірювання електропровідності розчину ($\varkappa, мкСм \cdot см^{-1}$) проводилось лабораторним кондуктометром DDS-308A (ULAB) у термостатованих умовах за $298{,}15$ К ($\delta = 0{,}5\%$). Незначні відхилення температур компенсовано термокомпенсатором TDS.

Для титрування було використано початкові системи: $\left[\frac{C(HNO_3)=1{,}00\cdot10^{-3}\ моль\cdot л^{-1}}{C(Na_2WO_4)=1{,}00\cdot10^{-3}\ моль\cdot л^{-1}}(Z = 1{,}00)\right]$,$\left[\frac{C(HNO_3)=1{,}17\cdot10^{-3}\ моль\cdot л^{-1}}{C(Na_2WO_4)=1{,}00\cdot10^{-3}\ моль\cdot л^{-1}}(Z = 1{,}17)\right]$. Системи титрувались розчином $M(NO_3)_2$ з концентрацією $C(M(NO_3)_2) = 1{,}47 \cdot 10^{-2}\ моль \cdot л^{-1}$ за інтенсивного перемішування в інтервалі $q = \frac{C(Na_2WO_4)}{C(M(NO_3)_2)} = 0 \div 2{,}5$. На основі даних, отриманих в результаті титрування, будувалась крива залежності молярної електропровідності від співвідношення компонентів $\varkappa = f(1/q)$.

Атомно-абсорбційна спектроскопія. Вміст натрію у складі синтезованих сполук визначали або за різницею процентів, або атомно-абсорбційною спектроскопією ($\delta = 2\ \%$). Визначення виконувалося на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн 3» в полум'ї ацетилен-повітря (аналітична лінія 589,6 нм), а в якості джерела резонансного випромінювання виступала високочастотна безелектродна лампа ВСБ 2 (сила струму 70 мА).

ІЧ та Раман спектроскопія

Ідентифікацію аніонів у складі монокристалів синтезированих солей кальцію та стронцію виконано за допомогою ІЧ та Раман спектроскопічного аналізу повітряно-сухих зразків. Інфрачервоний (single-bounce diamond ATR) і Раманівський (вакуумно запаяний капіляр, лазер збудження 1064 нм) спектри

були записані на спектрометрі Nicolet iS50 FTIR, обладнаному модулем Raman iS50. Використана спектральна роздільна здатність як для вимірювання ІЧ-спектру, так і для спектру раманівського розсіювання становила $4\ см^{-1}$ (інтервал даних $0{,}482\ см^{-1}$). ІЧ спектри записано в області хвильових чисел $200 \div 1800$ та $400 \div 4000\ см^{-1}$, а Раманівські спектри в області $0 \div 4000\ см^{-1}$.

Ідентифікація аніонів у складі синтезованих солей барію та кадмію проводилась за допомогою інфрачервоного (ІЧ) спектроскопічного аналізу повітряно-сухих зразків у матриці з KBr. Спектри записували на ІЧ спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer) в діапазоні хвильових чисел $400 \div 4000\ см^{-1}$ ($\Delta = 0{,}8\ см^{-1}$).

Для характеристики коливань в ІЧ та КР спектрах у роботі використано позначення: ν – валентне, δ – деформаційне, lib – лібраційне, дс – дуже сильне, с – сильне, сер – середнє, сл – слабке, дсл – дуже слабке, п – плече, ш – широке [142].

Рентгеноструктурний аналіз

Масиви інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів були отримані при 150(2)К на дифрактометрі Bruker D8-Venture, оснащеного мікрофокусним джерелом монохроматичних рентгенівських променів Mo/K_α ($\lambda = 0{,}71073$ Å), CMOS-детектором Photon III та охолоджувальним пристроєм Oxford Cryosystems. Масиви отриманих дифракційних даних опрацьовували за допомогою програмного пакету Bruker SAINT з використанням вузькокадрового алгоритму. Дані були скориговані на ефекти поглинання за допомогою методу Multi-Scan (SADABS). Структури розв’язано й уточнено за допомогою програм ShelXT [143] та ShelXL [144] з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX^2 [145]. Координати та параметри теплових зміщень негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву F^2(hkl).

Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

Аналіз EDX проводили на скануючому електронному мікроскопі LYRA 3 (Tescan, Чехія) з аналізатором EDS Aztec X-Max 20 (Oxford Instruments) при прискорювальній напрузі 20 кВ. Поверхня зразків була покрита вуглецевим шаром товщиною 20 нм, а EDX вимірювали в п’яти різних місцях (розмір 400x400 мкм). Піки в спектрі та інтенсивність, пов'язані з елементним складом (в атомних відсотках), були оброблені автоматично за допомогою програмного забезпечення, наданого виробником.

Для визначення елементного складу, дослідження морфології поверхні та підтвердження однофазності порошків синтезованих солей проводили метдом скануючої електронної (растрової) мікроскопії (SEM), під час якої відбувалось сканування поверхні зразків максимально сфокусованим електронним пучком та одночасова реєстрація випромінювання яке при цьому виникає. Дослідження та EDX аналіз виконувалось на аналітичному комплексі JSM 6490 LV, JEOL та INCA PentaFETx3, Oxford Instruments, з використанням алюмінієвої підкладки та вуглецевої плівки.

2.3. Методи математичного моделювання рівноваг у розчині

Побудову математичних моделей для систем $\{Ca^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=0{,}60)]\}-H^+-H_2O$, $\{Sr^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=0{,}60)]\}-H^+-H_2O$, $\{Ba^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=1{,}00)]\}-H^+-H_2O$, $\{Cd^{2+}-[WO_4^{2-}-H^+(Z=1{,}00)]\}-H^+-H_2O$ у програмі CLINP 2.1 [146] було зведено до послідовного пошуку такої моделі, яка у вигляді закону діючих мас (вираз констант комплексоутворення) і матеріального балансу (сума концентрацій потрібного типу іонів) адекватно описала б результати фізико-хімічних вимірювань.

Експериментальними даними для побудови математичних моделей були значення активності іонів $a(H^+)$, отримані при pH-потенціометричному титруванні, які були перераховані в рівноважні концентрації $[H^+]$ з використанням математичного апарату розширеної теорії Дебая-Хюккеля [147]:

$$a(H^+) = 10^{-pH}$$

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

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

де A – константа, значення якої залежить від температури розчину та відносної діелектричної проникності розчинника ($A_{298K} = \frac{1{,}825 \cdot 10^6}{(\sqrt{\varepsilon \cdot 298})^3} = 0{,}5091$) [148]); z_i – заряд, які несе іон «і» ($i = H^+$ або OH^-); B – стала, яка враховує значення температури та відносної діелектричної проникності ($B_{298K} = \frac{50{,}3}{\sqrt{\varepsilon \cdot 298}} = 0{,}3286$ [148]); a_i – радіус іонної атмосфери, що визначає відстань максимального зближення іонів (іонний параметр); b_i та c_i – параметри, що враховують хімічну природу іонів. Використані в роботі значення констант a_i, b_i та c_i для H^+ та OH^- [147] наведені для $NaNO_3$ як фонового електроліту; I – іонна сила розчину (моль $\cdot$ л$^{-1}$), яку знаходили за рівнянням:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\left(C_j z_j^2\right) = \frac{1}{2}\left(C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{NO_3^-} \cdot (-1)^2\right) = C(NaNO_3)$$

Крім переводу активностей протонів в їх концентрацію, аналогічну операцію слід виконати для іонного добутку води за рівнянням:

$$K_w = \frac{K_w^0}{\gamma_H \cdot \gamma_{OH}},$$

де $K_w^0 = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ (за 298,15 К) [148]; γ_H і γ_{OH} – знайдені за рівнянням розширеної теорії Дебая-Хюккеля середні коефіцієнти активності іонів H^+ та OH^-, які враховують іонну силу розчину.

Процес моделювання за програмою CLINP 2.1 починають з формування сукупності комплексів, існування яких у водному розчині, так чи інакше, вже підтверджено. Якщо отриманий результат не адеватний експерименту, проводиться поступове ускладнення моделі в результаті введення до її складу частинок, які покращують статистичні характеристики порівняно з отриманими на попередній стадії.

Для контролю якості моделі використовують величину Δ_k для кожної точки кривої, яку знаходять за рівнянням $\Delta_k = [H^+]^{(розр)} - [H^+]^{(експ)}$, де $[H^+]^{(розр)}$ та $[H^+]^{(експ)}$ – розраховані та експериментальні значення рівноважної концентрації протонів, відповідно.

Якість підібраної моделі оцінюється значенням критеріальної функції (CF), яке визначається за допомогою величин Δ_k для всіх точок моделі за формулою:

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

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

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

де S^2 – середньоквадратичне відхилення.

Відносну похибку S_r вимірювань pH прийнято рівною 0,04. Моделі вважали адекватними, якщо виконувалася нерівність [149]:

$$\chi^2_{exp.} = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha),$$

де S_0^2 – залишкова дисперсія; $\chi_f^2(\alpha)$ – критерій статистичного розподілу для f ступенів свободи за заданого рівня значимості δ (δ = 0,05) [149]:

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

Дуже зручним критерієм адекватності є порівняння результатів моделювання з експериментальними даними. Для цього визначають Q – суму квадратів відхилень між розрахованими та експериментальними значеннями pH по всій кривій титрування за формулою:

$$Q = \sum_{k=1}^{N} (\Delta pH_k)^2 = \sum_{k=1}^{N} \left(\Delta pH_k^{\text{розр.}} - \Delta pH_k^{\text{експ.}}\right)^2.$$

У ході математичного моделювання з довірчою ймовірністю 95% було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення іонних пар (lgK_C) відповідно до моделі ($M^{2+} = Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}; Cd^{2+}$).

Обчислені значення $lg\text{К}_C$ при різних значень I розчину використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант lgK^0, який був проведений методом Пітцера (Pitzer) [150–152] – єдиним методом рекомендованим IUPAC для таких процедур [153, 154].

Значення lgK^0 знаходили екстраполяцією лінійної залежності $lgK_C = f(I)$ на значення $I = 0$. Подібну екстраполяцію виконують з використанням значень іонної сили, виражених через моляльну концентрацію C_m фонового електроліту. Перерахунок молярної концентрації в моляльну для $C(NaNO_3)$ проводили за рівнянням:

$$C_m = \frac{C(NaNO_3)}{\rho - \frac{C(NaNO_3) \cdot M(NaNO_3)}{1000}},$$

де ρ – експериментально виміряна густина розчину (г · см$^{-3}$).

Використання методу Пітцера та розрахунки за формулами проводяться в наступній послідовності:

– записується рівняння реакції в загальному вигляді:

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

де s – кількість реагентів, ν_i – стехіометричні коефіцієнти, позитивні для продуктів реакції та негативні для вихідних частинок, A_i – реагенти.

– з використанням логарифмів коефіцієнтів активності реагентів $lg\gamma_i$ логарифм концентраційної константи lgK_C виражається через логарифм термодинамічної константи lgK^0 за допомогою рівняння:

$$lgK_C = lgK^0 - \sum_{i=1}^{s} (\nu_i \cdot lg\gamma_i),$$

використані в рівнянні коефіцієнти активності окремих іонів неможливо визначити у термодинамічному експерименті, тому використовують $\gamma_{\pm}$ – відповідні середні коефіцієнти активності електролітів.

– Для середнього коефіцієнта активності частинки (або, що точніше, для лінійної комбінації коефіцієнтів активності отриманих частинок, яка має більш чіткий термодинамічний зміст) формулу Пітцера [150] з невеликими спрощеннями можна подати у вигляді рівняння, де f^{γ} виражається відповідно до рівняння:

$$lg\gamma_i \approx \frac{1}{ln10}\left\{z_i^2 f^{\gamma} + 2\sum_{l=1}^{N} m_l\lambda_{il} + 2\sum_{j=1}^{NK}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\right\},$$

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

де A^{γ} – коефіцієнт Дебая-Хюккеля для осмотичної функції; b – параметр моделі Пітцера; $m_j m_k$ – моляльності іонів сольового фону; індекс j відноситься до катіона фона, k – до аніона; NK – кількість видів катіона фона; NA – кількість видів аніонів фону; N – сумарна кількість видів іонів, що входять до складу фонових електролітів; I – іонна сила, знайдена за рівнянням $I = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{N}(z_l^2 m_l)$, де z_l – заряд іонів l-го сорту (у атомних одиницях).

Величини λ_{il} і λ'_{jk} розраховуються за рівняннями:

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

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

де $\beta_{il}^{(0)}$ і $\beta_{il}^{(1)}$ – параметри взаємодії i-ї частинки з l-м іоном; α^2 – сталий параметр моделі Пітцера; $\beta_{ik}^{(1)}$ – параметр взаємодії j-го і k-го іонів. Якщо A_i – незаряджений реагент, то рівняння записується у вигляді рівняння, гранична форма якого при високих I – рівняння Сєченова:

$$lg\gamma_i \approx \frac{2}{ln10}\sum_{l=1}^{N} m_l\lambda_{il}$$

Підставляючи в рівняння вираз для коефіцієнтів активності, отримуємо:

$$lgK_c + \frac{\Delta z^2}{ln10}\left\{f^{\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{NK}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\right\} =$$

$$= lgK^0 + \frac{2}{ln10}\sum_{l=1}^{N} g_l m_l + \frac{4}{\alpha^2 I \cdot ln10}\sum_{l=1}^{N} q_l m_l\left\{\left(1+\alpha\sqrt{I}\right)\exp\left(-\alpha\sqrt{I}\right) - 1\right\}$$

в якому:

$$\Delta z^2 = \sum_{i=1}^{s}(\nu_i z_i^2),\ g_l = -\sum_{i=1}^{s}(\nu_i \beta_{il}^{(0)}),\ q_l = -\sum_{i=1}^{s}(\nu_i \beta_{il}^{(1)})$$

Якщо в системі сольовий фон створюється одним або декількома електролітами за постійного співвідношення їх концентрацій, перетворюється на рівняння:

$$lgK_c + \frac{\Delta z^2}{ln10}\left\{f^{\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{NK}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\right\} =$$

$$= lgK^0 + \frac{2}{ln10}\sum_{l=1}^{N} B_1 I + \frac{4}{\alpha^2 I \cdot ln10} B_2 \sum_{l=1}^{N}\left\{\left(1+\alpha\sqrt{I}\right)\exp\left(-\alpha\sqrt{I}\right) - 1\right\},$$

в якому:

$$B_1 = \sum_{l=1}^{N}\left(\frac{m_l g_l}{I}\right) = -\sum_{l=1}^{N}\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{m_l \nu_i \beta_{il}^{(0)}}{I}\right)$$

$$B_2 = \sum_{l=1}^{N}\left(\frac{m_l q_l}{I}\right) = -\sum_{l=1}^{N}\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{m_l \nu_i \beta_{il}^{(1)}}{I}\right)$$

Необхідні для розрахунків λ'_{jk} величини параметрів $\beta_{jk}^{(1)}$ наведено в [151].

Величини lgK^0, B_1 і B_2 визначаються лінійним методом найменших квадратів за експериментальними lgK_C для різних I. Параметр B_1 є мірою електростатичної, а B_2 – короткодіючої взаємодії реагентів з іонами сольового фону. Якість апроксимації визначається залишковою дисперсією:

$$S_0^2 = \frac{1}{p-3}\sum_{p=1}^{P}\left\{lgK_{C,p} - lg\widehat{K}_{C,p}\right\}^2$$

де p – кількість вимірювань, $lg\widehat{K}_{C,p}$ – розрахований із використанням lgK^0, B_1 і B_2 за рівняннями логарифм концентраційної константи.

2.4. Методики синтезу та хімічного аналізу солей

Для одержання ізополівольфраматів солей s- та d- металів, розчини їх катіонів ($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$) додавали до розчинів натрію ортовольфрамату ($C(WO_4^{2-}) = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$), підкислених до $Z = 1{,}00; 1{,}17; 1{,}25; 1{,}33$, у мольному співвідношенні $q = C(WO_4^{2-})/C(M^{2+}) = 12$. Ці значення Z відповідають можливому існуванню у розчині як гексавольфрамат аніона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}(Z = 1{,}00)$ чи додекавольфрамат аніонів (гідропаравольфрамат аніони $[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}(a = 0 \div 3)$, так і іонних пар $M^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}(Z = 1{,}17 \div 1{,}42)$, які, в свою чергу, вони можуть утворювати з катіонами s- та d- металів.

Для виділених висушених на повітрі солей проводився хімічний аналіз за наступними методиками:

– вміст води у зразках повітряно-сухих синтезованих солей визначався за втратою маси після прожарювання наважок за 773 К ($\delta =$ 0,5 %) [139] та розраховувався за формулою:

$$w(H_2O) = \frac{(m_{зр.} - m_{773}) \cdot 100}{m_{зр.}}, \%,$$

де $m_{зр.}$ – маса наважки повітряно-сухого зразку; m_{773} – маса зразка після прожарювання до постійного значення за 773 К.

– з наважки повітряно-сухого зразку ($m_{зр.}$) кожної солі в декількох паралельних пробах проводився аналіз на вміст вольфраму [139] та s-, або d-металу [141]. Спочатку наважка солей ~ 0,15 г оброблялася сумішшю 15 мл $HCl_{(к)}$ та 5 мл $HNO_{3(к)}$, отримана гетерогенна суміш упарювалася на водяній бані до вологого залишку, потім додавалося ще 10 мл $HNO_{3(к)}$ та продовжувалося випаровування до майже сухого стану. На завершення

додавалося 70 мл гарячої дистильованої води і витримувалося 2 години на водяній бані. Всі ці процедури супроводжувалися утворенням жовтого осаду гідратованого оксиду вольфраму $WO_3 \cdot xH_2O$, у той час як катіони $M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$ залишалися в розчині. Далі осад відокремлювався фільтруванням крізь подвійний знезолений фільтр «синя стрічка», промивався гарячим розчином HNO_3 (3%), та прожарювався за 1073 К до гравіметричної форми WO_3. Вміст оксиду вольфраму, у масових процентах, розраховувався за формулою $w(WO_3) = \frac{m_{WO_3} \cdot 100}{m_{\text{зр.}}}$, %, де $m_{\text{зр.}}$ – маса наважки повітряно-сухого зразку.

– далі в фільтраті, що залишився після відділення $WO_3 \cdot xH_2O$, визначався вміст катіонів металів $M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$. Для цього маточний розчин упарювався практично повністю, додавалось ~ 100 мл дистильованої води, проводилася нейтралізація аміаком розчину до pH 5-6 з утворенням обробленого фільтрату. У випадку $M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$ до останнього додавався буферний розчин, індикатор і проводилося комплексонометричне титрування:

а) для визначення кальцію до обробленого фільтрату додавався аміачний буфер ($pH = 9 \div 10$), індикатор еріохром чорний Т і проводилося комплексонометричним титруванням стандартним розчином трилону Б концентрацією $C_{Y^{2-}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ ($\sigma = \pm 0{,}2$ %) методом витіснення, з використанням MgY до зміни кольору розчину з малинового на блакитний. [47]. Вміст оксиду кальцію визначався за формулою:

$$w_{CaO} = \frac{C_{Y^{2-}} \cdot V_{Y^{2-}} \cdot M_{CaO}}{10 \cdot m_{\text{зр.}}}, \%,$$

де $V_{Y^{2-}}$ – об'єм трилону Б, мл.

б) для визначення вмісту стронцію ($w_{Sr^{2+}}$) або кадмію ($w_{Cd^{2+}}$) використовувалось зворотнє комплексонометричне титрування стандартним розчином катіона цинку з концентрацією $C_{Zn^{2+}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ ($\sigma = \pm 0{,}2$ %). Для цього до обробленого фільтрату додавався надлишок розчину

трилону Б ($V_{Y^{2-}}$) з концентрацією $C_{Y^{2-}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, аміачний буферний розчин (pH $9 \div 10$) та дистильована вода до кінцевого об'єму приблизно 100 мл. В якості індикатору використовувався еріохром чорний Т. Під час титрування надлишоку трилону Б відбувалася реакція за рівнянням:

$$Zn^{2+} + Y^{2-} = ZnY$$

Точка еквівалентності відповідала зміні кольору розчину з синього на червоний віддтінок. [141]. Вмісти оксидів стронцію та кадмію визначались за формулами:

$$w_{SrO} = \frac{C_{Y^{2-}} \cdot (V_{Y^{2-}} - V_{Zn^{2+}}) \cdot M_{SrO}}{10 \cdot m_{зр.}}, \%$$

$$w_{CdO} = \frac{C_{Y^{2-}} \cdot (V_{Y^{2-}} - V_{Zn^{2+}}) \cdot M_{CdO}}{10 \cdot m_{зр.}}, \%$$

в) для визначення вмісту барію до обробленого фільтрату при інтенсивному перемішуванні дуже швидко приливалося 5 мл 98% H_2SO_4 до утворення кристалічного білого осаду $BaSO_4$. Гетерогенну суміш випарювали на водяній бані до 30 мл і відфільтровували через одинарний фільтр «синя стрічка», промитий 3% розчином H_2SO_4. Фільтр з осадом висушували і прожарювали до гравіметричної форми $BaSO_4$ при 1073 К [139]. Вміст оксиду барію розраховувався за формулою:

$$w_{BaO} = \frac{m_{BaSO_4} \cdot M_{BaO} \cdot 100}{M_{BaSO_4} \cdot m_{зр.}}, \%$$

– після відокремлення $WO_3 \cdot xH_2O$, паралельно із визначенням вмісту M^{2+} у обробленому фільтраті, об'єм якого доводиться до 200 мл, проводився аналіз вмісту натрію за методом атомно-абсорбційною спектроскопії.

– отримані на основі результатів елементного хімічного аналізу масові частки у процентах використовували для визначення брутто-формул синтезованих полівольфраматів двозарядних катіонів ($Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$).

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЙ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ $M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O$

В процесі утворення ІПВА ортовольфрамат аніони спочатку протонуються з утворенням гідроаніонів, які далі можуть поліконденсуватись. У складі солей ІПВ октаедричні оксополіедри $\{WO_6\}$, можуть бути зв'язані між собою як вершинами, так і ребрами (або дуже рідко гранями) з утворенням структур різного типу. У будь-якому з цих випадків ймовірність зв'язування як через вершини, так і через ребра характерна і для водних розчинів, у яких без проблем відбувається процес протонування з подальшою полімеризацією.

Отже у підкислених водних розчинах ортовольфрамат аніонів WO_4^{2-} відбуваються процеси поліконденсації, які приводять до утворення ІПВА відповідно до загальної схеми:

$$nWO_4^{2-} + mH^+ \leftrightarrows [H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-} + kH_2O.$$

Активну участь у таких реакціях беруть протони H^+, кількість яких зручно задавати величиною кислотності Z, а теоретична величина останньої дозволяє фіксувати зону максимального вмісту конкретного ІПВА в розчині. Із ростом Z відбувається послідовний перехід між окремими ІПВА, а схема таких переходів отримала назву стан вольфрамат іонів у розчині (далі стан іонів). Стан іонів зазнав суттєвих змін за час його становлення, починаючи з доволі простої схеми Кеперта, яка включала тільки гексамерні аніони, через грунтовну, послідовну схему Глемзера [155], до сучасної послідовно-паралельної схеми [47], суттєвий внесок до якої внесли сучасні дослідження проведені в Донецькому Національному Університеті, нині ДонНУ імені Василя Стуса.

Згідно з ними, стан іонів у зоні $Z = 0 \div 2$, яка охоплює слабколужну, нейтральну та слабкокислу області pH, у розчині співіснують аніонні форми $W(VI)$, серед яких превалюють тетра-, гекса-, гепта- і додекаполівольфрамати [47], теоретичні кислотності утворення непротонованих $(a = 0)$ та протонованих форм $(a > 0)$ яких наведено в таблиці 3.1, де $a = m - 2k$.

Табл. 3.1. Теоретичні кислотності утворення непротонованих ($a = 0$) та протонованих форм ($a > 0$) ІПВА.

Рівняння	a	Z
$4WO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$	0	0,50
$6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O$	0	1,00
$7WO_4^{2-} + (8+a)H^+ \leftrightarrows H_a[W_7O_{24}]^{(6-a)-} + 4H_2O$	0	1,14
	1	1,29
$12WO_4^{2-} + (14+a)H^+ \leftrightarrows H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 7H_2O$	0	1,14
	1	1,25
	2	1,33
	3	1,42
$12WO_4^{2-} + (18+a)H^+ \leftrightarrows H_a[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 9H_2O$	0	1,50
	1	1,58
	2	1,67
	3	1,75

Було з'ясовано, що концентрація вихідного розчину $C(WO_4^{2-})$ помітно впливає на максимальне накопичення ізополіаніонів, які співіснують у рівноважному розчині. Аналіз отриманих у [47] даних свідчить про те, що мольна частка аніона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ не перевищує 40% навіть у концентрованих розчинах, а можливість синтезу гексавольфраматів стає маловірогідною. Частка аніона гідропаравольфрамату Б $H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0 \div 3)$, монотонно збільшується з ростом концентрації і в межах $Z = 0{,}9 \div 1{,}2$ коливається від 45% до 65%. Вміст аніона $H[W_7O_{24}]^{5-}$ у розчині доволі великий, в інтервалі $Z = 1{,}2 \div 1{,}4$ він сягає $\sim 65 \div 90\%$ і мало змінюється зі зміною концентрації розчину. Частка метавольфрамат аніона $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ майже не змінюється за низьких концентрацій (95%), а потім знижується, проте не нижче за 75%.

Із вищезазначеного можна зробити висновок, що аніони $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $H[W_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ мають достатню зону домінування в водному розчині, а в зонах їх максимального накопичення

($> 70\%$), синтез сполук із цими аніонами у відповідних інтервалах кислотності та концентрації не повинен викликати помітних ускладнень. Разом з тим, з розчинів в основному синтезують паравольфрамати, дані про синтез гепта- та метавольфраматів малочисельні, що спонукє до більш грунтовного вивчення стану іонів $W(VI)$ у присутності катіонів.

3.1 Моделювання і константи рівноваги в розчинах {Ba^{2+} – [WO_4^{2-}– H^+ (Z = 1,00)]} – H^+ – H_2O

3.1.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг

Результатом pH-потенціометричних досліджень взаємодій у розчині $\{Ba^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00)]\} - H^+ - H_2O$ з $C(WO_4^{2-}) = 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ і мольним співвідношенням $C(Ba^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1:12$ за $T = 298\,K$ в діапазоні іонних сил $I(NaNO_3) = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ є серія інтегральних $pH = f(Z)$ та диференційних $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$ кривих, одна з яких при $I(NaNO_3) =$ 0,1 моль $\cdot$ л$^{-1}$ наведена на рисунку 3.1. На кривій спостерігається два «стрибки» pH, які можуть вказувати на утворення гідропаравольфрамат та гідрометавольфрамат аніонів, про що свідчить відповідні зони кислотності. Слід відмітити широкий інтервал Z стрибків, який не може відповідати утворенню тільки одного або двох ізополіаніонів, а фіксує одночасно утворення декількох частинок за послідовно-паралельними реакціями, як це було встановлено для підкислених розчинів WO_4^{2-}, які не містили двозарядного катіона металу [102, 156] , незалежно від того якою кислотою сильною (HNO_3, HCl) або слабкою (CH_3COOH) задавалася кислотність. Низка екстремумів на диференціальній залежності $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$ в зонах, які відповідають утворенню вищезазначених ІПВА (рис. 3.1) якраз і підтверджує можливість їх утворення.

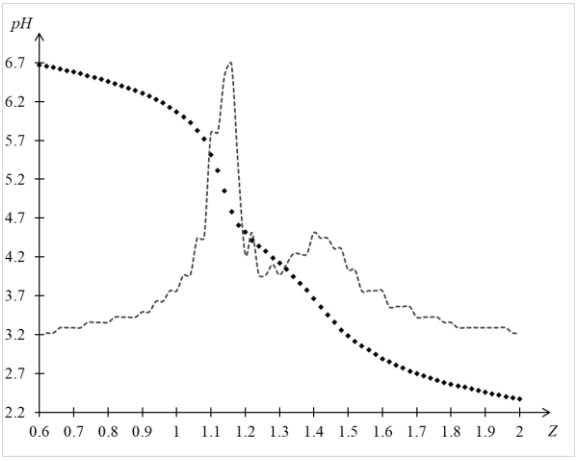

Рис. 3.1 – Інтегральна (точки , $pH = f(Z)$) і диференціальна (штрихова лінія, $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$) криві титрування для $\{Ba^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00)]\} - H^+ - H_2O$ за $T = 298\ K$, $I(NaNO_3) = 0{,}1$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Дані отримані внаслідок pH-потенціометричного титрування були основою комп'ютерного моделювання рівноваг процесів поліконденсації, так як вирішальну роль в них відіграють іони гідрогену. Крім того рівноважну концентрацію іону H^+, який бере участь у реакціях, можна дуже точно визначити експериментально і в подальшому використовувати для контролю якості моделювання через закон балансу зарядів.

Враховуючи наявність і положення низки екстремумів на диференціальній кривій, стартова модель включала тільки реакції утворення ІПВА, які раніше входили в стан іонів вольфраму у відсутності катіона, і описані в [47, 102, 156]: $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[W_7O_{24}]^{6-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ та їх протоновані форми. Виявилося, що використання різноманітних комбінацій цих іонів формувало моделі, які мали незадовільні статистичні характеристики, в першу чергу критеріальну функцію (CF) і глобальний критерій адекватності (χ^2). Так, модель $Ba1$ (рис. 3.2) на основі одного з останніх вивчених і приведених в літературі стану іонів $W(VI)$, яка містила $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, мала $CF =$

123,90 та $\chi^2_{exp.} > \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 117,589 > 83,67$ і надалі була відбракована. Аналіз теоретично розрахованої за цією моделлю кривої залежності $pH = f(Z)$ свідчить про те, що модель адекватно описує експеримент тільки в зоні низьких $(Z < 0,80)$ та високих $(Z > 1,80)$ кислотностей. У зоні низьких кислотностей ІПВА тільки починають утворюватися, а в зоні високих вже починається їх руйнування в результаті процесів деполімеризації з утворення мономерних фром типу H_2WO_4 , WO_2^{2+} та ін.

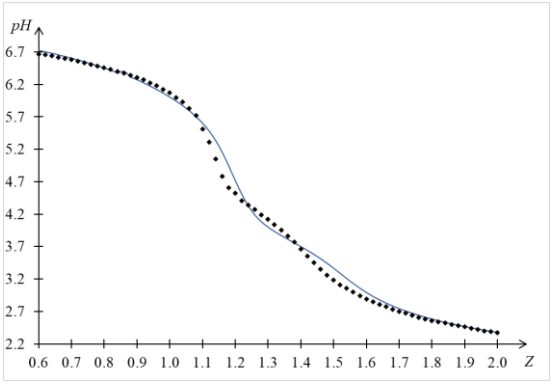

Рис. 3.2 – Моделювання $Ba1$ з частинками $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Ba1$.

У той же час найбільш цікава зона кислотності $1,00 < Z < 1,60$, у якій утворюється більшість ізополівольфрамат аніонів та реалізуються взаємні переходи між ними адекватно не описується моделлю класичного, загальноприйнятого стану іонів $W(VI)$:

$$6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + 15H^+ \leftrightarrows H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + 6H_2O$$

$$7WO_4^{2-} + 9H^+ \leftrightarrows H[W_7O_{24}]^{5-} + 4H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + 18H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + 19H^+ \leftrightarrows H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-} + 8H_2O$$

$$2[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 2H_2O$$

$$7[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 10H^+ \leftrightarrows 12H[W_7O_{24}]^{5-} + 6H_2O$$

$$12H[W_7O_{24}]^{5-} + 18H^+ \leftrightarrows 7[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$$

Стало очевидним, що іони барію впливають на стан іонів вольфраму, тому була перевірена можливість опису результатів експерименту моделлю $Ba2$, запропонованою в [157], яка включала частинки, в яких катіони Ba^{2+} зв'язані ковалентним зв'язком з термінальними атомами оксигену орто-, гекса- і гептавольфрамат аніонів: $[BaWO_4]$, $[Ba(HWO_4)]^+$, $[Ba(H_2W_6O_{22})]^{4-}$, $[Ba(H_6W_6O_{22})]$, $[Ba(HW_7O_{24})]^{3-}$, $[Ba(H_3W_7O_{24})]^-$. З'ясувалося, що введення катіона барію у модель не дало позитивного результату, і модель $Ba2$ також була не адекватною результатам експерименту з огляду на високі значення статистичних критеріїв: $\chi^2_{exp.} > \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 400{,}50 > 85{,}96$ та $CF = 243{,}87$.

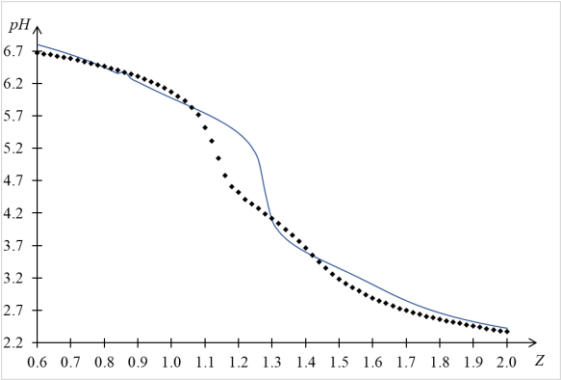

Рис. 3.3 – Моделювання $Ba2$ з частинками $[BaWO_4]$, $[Ba(HWO_4)]^+$, $[Ba(H_2W_6O_{22})]^{4-}$, $[Ba(H_6W_6O_{22})]$, $[Ba(HW_7O_{24})]^{3-}$, $[Ba(H_3W_7O_{24})]^-$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Ba2$.

Більше того запропонована в [157] модель не описала експериментальні дані на усьому дослідженому інтервалі кислотностей. Слід зазначити, що по суті, утворення всіх запропонованих авторами [157] частинок викликає помітний сумнів. Ортавольфрамат барію має низьку розчинність і за умовами дослідження повинен переходити в тверду фазу, аналогічна ситуація і з гексавольфраматом барію, існування гідроортовольфрамат аніона в достатньо концентрованому розчині $C > 10^{-5}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ вже давно спростовано,

тригідрогептавольфрамат аніон не витримав би конкуренції з метавольфрамат аніоном, який утворюється за близьким значенням кислотності та ін.:

$$Ba^{2+} + WO_4^{2-} \rightarrow BaWO_4 \downarrow$$

$$Ba^{2+} + {H_6W_6O_{22}}^{2-} \rightarrow BaH_6W_6O_{22} \downarrow$$

$$Ba^{2+} + 7WO_4^{2-} + 11H^+ \rightarrow [BaH_3W_7O_{24}]^- + 4H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + 18H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$$

Разом з тим ідея про участь у процесі поліконденсації катіонів барію цілком слушна, і тому модель запропонованих авторами [157] була перевірена. Невдача з моделлю $Ba2$ змушує перевірити, чи взагалі реагують катіони Ba^{2+} з ІПВА у цих умовах. З цією метою було проведено вивчення взаємодії катіонів Ba^{2+} з підкисленим до $Z = 1{,}00$ розчином натрію ортовольфрамату ($C(WO_4^{2-}) = 10^{-1}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) методом кондуктометрії. Залежність зміни електропровідності від співвідношення $n = C(Ba^{2+}) : C(WO_4^{2-})$ (рис. 3.4) складається зі спадаючої та зростаючої частин. Для обох частин проведено лінії тренду та встановлені лінійні рівняння:

$$\varkappa_1 = -602{,}48n + 1099{,}10 \qquad \varkappa_2 = 931{,}42n + 964{,}52.$$

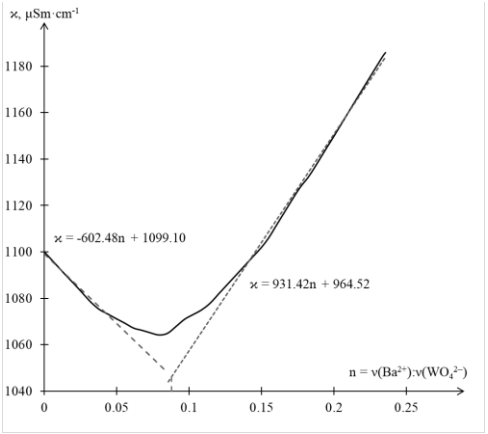

Рис. 3.4 – Графік залежності електропровідності ($\varkappa$, мкСм $\cdot$ см$^{-1}$) від мольного співвідношення $n = C(Ba^{2+}) : C(WO_4^{2-})$, штриховими лініями показано лінії тренду.

Точка перетину прямих, що описуються цими рівняннями, відповідає екстремальному значенню $n = 0{,}0876$, що відповідає співвідношенню

приблизно $1{,}056{:}\,12$, що вказує на можливу взаємодію Ba^{2+} саме з додекамерним ізополівольфрамат аніоном, а не з орто-, гекса- чи гептавольфрамат аніонами, як це зазначено у [157]. В останньому не доведено, а тільки постульовано, що між катіоном і аніоном утворюються ковалентні хімічні зв'язки, що виглядає малоімовірним. Більш ймовірною, і тому надалі, розглядається можливість утворення між катіоном та ІПВА іонних асоціатів, за рахунок електростатичних сил, чому сприяє високий заряд аніона.

Враховуючи результати кондуктометричних досліджень, на наступній стадії математичного моделювання до моделі включались набори іонних асоціатів (далі іонних пар) між катіонами Ba^{2+} та різними ІПВА у співвідношенні $n = C(Ba^{2+}){:}\,C(WO_4^{2-}) = 1{:}\,12$. Було апробовано велике різноманіття можливих комбінацій іонних пар і виявилося, що тільки комбінація частинок у моделі $Ba3$ (рис. 3.5), яка включала пари $BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ адекватно описувала результати експерименту, мала задовільні статистичні характеристики ($CF = 23{,}56$, $\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 3{,}79 < 84{,}82$) та не була надлишковою відповідно до елементів матриці Якобі [158].

Слід підкреслити, що якісний склад моделі $Ba3$ суттєво відрізняється від складу моделей, які описували процеси поліконденсації ортовольфрамат аніонів у його підкислених розчинах за відсутності двозарядних катіонів [47, 102, 156]:

– у першу чергу мова йде про відсутність за $Z \sim 1{,}00$ гексавольфрамат аніона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, утворення якого можна було очікувати за цієї кислотності. У моделях, визначених у [47, 102, 156], гексавольфрамат аніон має стаціонарну концентрацію за низьких значень Z і саме з нього утворюються гепта- та додека- форми паравольфрамат аніонів;

– аніон $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ за кислотності $Z \sim 1{,}00$ вдало замінила іонна пара $BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$;

– у моделі $Ba3$ взагалі не зафіксовано утворення гептамерних аніонів $H_a[W_7O_{24}]^{(6-a)-}$, які існують у розчині в інтервалі $Z = 1{,}00 \div 1{,}35$, і якщо апротонна форма вимагає особливих умов, і не завжди утворюється, то монопротонована форма $H[W_7O_{24}]^{5-}$ є достатньо стабільною в розчині і переходить у протоновані паравольфрамати протягом суттєвого часу;

– безумовно, і в досліджуваних умовах у розчині очікувалося утворення гідрогептавольфрамат аніона, проте виявилося, що додавання до розчину двозарядного катіона не стабілізувало його, на відміну від високозарядних $[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ та $[H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$ додекаформ ІПВА, можливою причиною чого може бути утворення іонних пар.

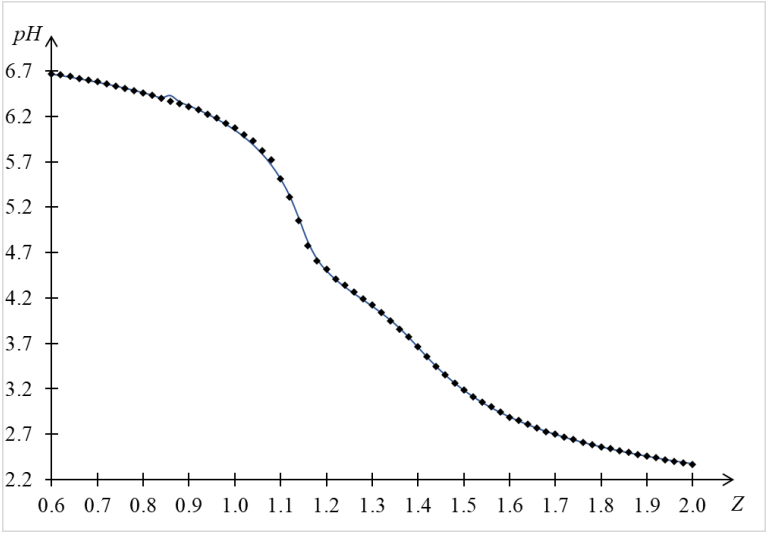

Рис. 3.5 – Моделювання $Ba3$ з частинками $BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Ba3$

Для інших іонних сил по аналогії з вищевикладеним для іонної сили $I = 0{,}1$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ проводився підбір моделі яка, була б адекватною результатам

експерименту. Апробація великого числа гіпотетичних моделей показала, що величина іонної сили в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, що задавались фоновим електролітом $NaNO_3$, не впливала на склад і якість хімічної моделі, і тільки модель $Ba3$ давала задовільні статистичні результати. Таке положення стало підставою для того, щоб саме модель $Ba3$ використовувалася далі як робоча при всіх моделюваннях в системах з катіоном барія незалежно від іонної сили розчину. Хімічний склад цієї робочої моделі та значення кислотності утворення іонних пар між катіонами барію та ізополівольфрамт аніонами наведено в таблиці 3.2, на її основі було розраховано логарифми концентраційних констант lgK_C утворення іонних пар із мономерних іонів в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ (табл. 3.3).

Табл. 3.2. Склад робочої моделі $Ba3$ утворення іонних пар.

№	**Хімічний склад**	***Z***
1	$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$	1,06
2	$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$	1,17
3	$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 16H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$	1,33
4	$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 17H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$	1,42
5	$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 18H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$	1,50
6	$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 19H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-} + 8H_2O$	1,58

Табл. 3.3. Значення логарифмів концентраційних констант $lgK_C(S)$[a] для реакцій утворення іонних пар в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

№	I, моль $\cdot$ л$^{-1}$				
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
1	115,2 (0,41)	114,8 (0,32)	114,5 (0,17)	114,3 (0,03)	117,1 (0,19)
2	120,5 (0,36)	120,4 (0,31)	119,3 (0,26)	122,2 (0,11)	124,3 (0,19)
3	128,9 (0,17)	128,8 (0,43)	127,4 (0,18)	126,9 (0,27)	127,8 (0,17)
4	132,4 (0,46)	131,4 (0,21)	130,9 (0,05)	132,7 (0,16)	132,5 (0,34)
5	135,7 (0,27)	135,4 (0,55)	136,6 (0,12)	136,3 (0,60)	137,5 (0,18)
6	137,7 (0,37)	137,0 (0,32)	137,8 (0,10)	138.3 (0,33)	139.6 (0,11)

[a] *В дужках вказані значення відхилень* S_0

Виходячи з закону діючих мас у вигляді констант утворення K_C (K_i) та рівняння матеріального балансу за ортовольфрамат аніоном:

$$nWO_4{}^{2-} + mH^+ \leftrightarrows [H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-} + kH_2O$$

$$K_i = \frac{[H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}}{[WO_4{}^{2-}]^n\,[H^+]^m}]$$

$$C(WO_4^{2-}) = [WO_4^{2-}] + 12[BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}] +$$
$$+ 12[Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}] + 12[Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}] +$$
$$+ 12[Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}] + 12[Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}] +$$
$$+ 12[Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}]$$

було розраховано рівноважні концентрації та мольні частки ІПВА у розчині з використанням концентрації протонів $[H^+]$, які були експериментально визначені під час pH-потенціометричних досліджень:

$$\alpha(WO_4^{2-}) =$$
$$= \frac{1}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) =$$
$$= \frac{K_1[H^+]^{13}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) =$$
$$= \frac{K_2[H^+]^{14}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}) =$$
$$= \frac{K_3[H^+]^{16}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}) =$$
$$= \frac{K_4[H^+]^{17}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}) =$$
$$= \frac{K_5[H^+]^{18}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}) =$$

$$= \frac{K_6[H^+]^{19}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{16} + K_4[H^+]^{17} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

Розраховані значення α дозволили побудувати діаграму розподілу іонів у вигляді залежності мольної частки від кислотності $\alpha = f(Z)$ (рис. 3.6).

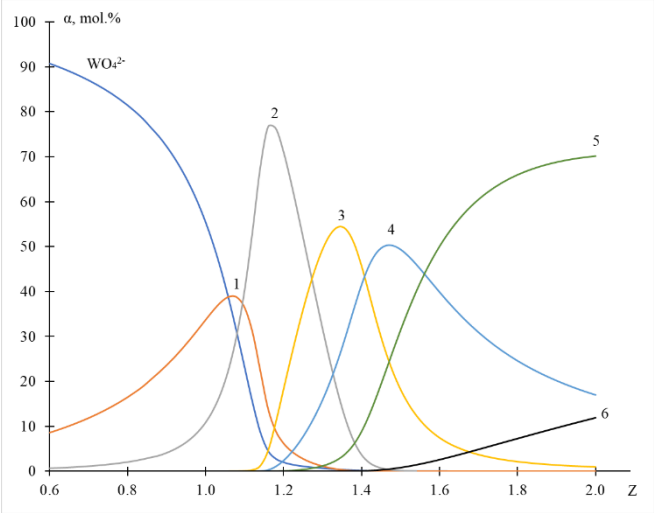

Рис. 3.6 – Діаграма розподілу частинок у системі

$\{Ba^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00)]\} - H^+ - H_2O$:

$1 - BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $2 - Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$,

$3 - Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $4 - Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$,

$5 - Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $6 - Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$.

Аналіз отриманого розподілу іонів показує, що у вивченому під час моделювання відносно широкому інтервалі кислотності $Z = 0{,}80 \div 1{,}50$ в основному в розчині присутні лише різною мірою протоновані метавольфрамат та паравольфрамат аніони. Таким чином, за присутності двозарядного катіона барію, стан іонів $W(VI)$ змінюється та зводиться, по суті, до перебігу всього двох реакцій, які включають процеси поліконденсації та протонування тільки додекамерних ІПВА із утворенням іонних пар з пара- та метавольфрамат аніонами:

$$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O$$

$(a = 0; 2; 3)$;

$$Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + (18 + a)H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O$$

$$(a = 0; 1).$$

Схожа ситуація з утворенням тільки непротонованих та протонованих додекаформ ІПВА вже мала місце у випадку використання слабкої оцтової кислоти для підкислення розчину, замість сильної нітратної кислоти [89]. У разі слабкої кислоти утворюються ацетатні буферні розчини, які нівелюють зміну pH зі зростанням кислотності та стабілізують існування паравольфрамат Б аніонів у інтервалі $Z = 1{,}00 \div 1{,}45$.

Проведені моделювання для d- металів (Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) також свідчили про утворення іонних асоціатів, проте запропонована там хімічна модель [52] суттєво відрізняється від робочої, бо містить тільки гідропаравольфрамат Б аніони, а гідрометавольфрамат аніони відсутні. У випадку утворення іонних пар, замість стабілізації pH, як це було з оцтовою кислотою, за рахунок зменшення концентрації вільних ІПВА у результаті утворення ними іонних асоціатів відбувається зсув рівноваг реакцій переходу гекса- та гептавольфрамат аніонів у пара- та метавольфрамат аніони за реакціями:

$$2[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + (\mathrm{a} + 2)H^+ \leftrightarrows H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 2H_2O$$

$$12[W_7O_{24}]^{6-} + (7\mathrm{a} + 2)H^+ + 6\mathrm{H_2O} \leftrightarrows 7H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$$

$$12[HW_7O_{24}]^{5-} + 6\mathrm{H_2O} \leftrightarrows 7H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + (10 - 7a)H^+, (a \leq 1)$$

$$12[HW_7O_{24}]^{5-} + (7\mathrm{a} - 10)H^+ + 6\mathrm{H_2O} \leftrightarrows 7H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}, (a > 1)$$

$$12[HW_7O_{24}]^{5-} + (7\mathrm{a} + 18)H^+ + 6\mathrm{H_2O} \leftrightarrows 7H_a[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O$$

Отримані результати свідчать про те, що утворенням іонних пар можна в деякій мірі пояснити і той факт, що серед ізополівольфраматів найбільше синтезовано саме солей із аніоном паравольфрамату Б, при цьому умови їх синтезу часто не відповідають теоретичній кислотності його утворення ($Z = 1{,}17$).

3.1.2. Термодинамічні константи

Логарифми концентраційних констант рівноваги lgK_C, отримані в ході моделювання в програмі CLINP 2.1 для реакцій утворення іонних пар між катіонами Ba^{2+} та ІПВ аніонами з мономерного WO_4^{2-} (табл. 3.2), залежать як від концентрації вихідних речовин, так і від концентрації та природи фонового електроліту, який додавали у великому надлишку для підтримання сталого значення іонної сили розчину з метою зниження впливу протиіонів вихідних речовин та іонів, які вивільняються під час реакції, про що свідчить отримана регресійним аналізом поверхня (рис. 3.7). Вони не є уніфікованими, тому їх не можна використовувати як еталонні значення, на відміну від логарифмів термодинамічних констант lgK^0, які не залежать від природи та концентрації аніонів, в тому числі і фонового електроліту.

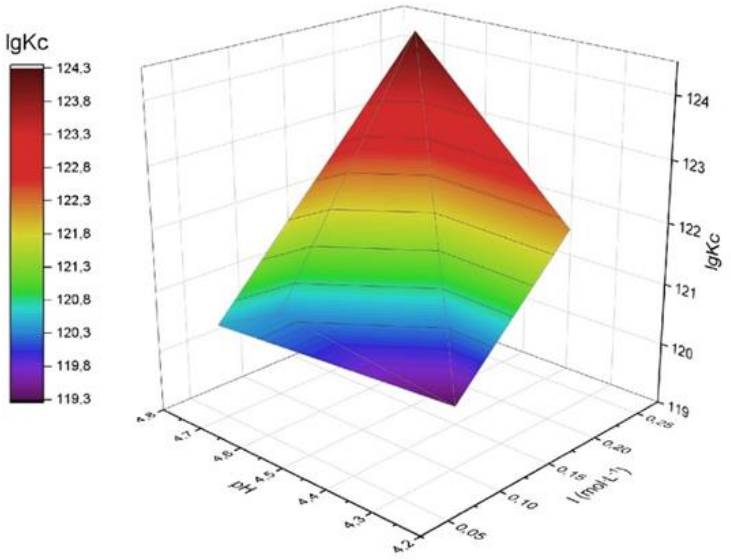

Рис. 3.7 – Тривимірна поверхня залежностей логарифмів концентраційних констант (вісь Z) від pH (вісь X) та іонної сили (вісь Y) в системі $Ba^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ (Z = 1{,}17) - H_2O$.

Значення lgK_C для реакцій утворення іонних пар $Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0; 2; 3)$ та $Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$ $(a = 0; 1)$ за відповідних значень іонної сили $(I = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1})$ (табл. 3.3), використано для визначення логарифмів термодинамічних

констант lgK^0 за методом Пітцера [150–152], єдиним рекомендованим IUPAC для розрахунків такого типу, в основі якого лежить рівняння:

$$lgK_c + \frac{\Delta z^2}{ln10}\left\{f^\gamma + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{NK}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\right\} =$$

$$= lgK^0 + \frac{2}{ln10}\sum_{l=1}^{N} g_1 m_1$$

$$+ \frac{4}{\alpha^2 \mu ln10}\sum_{l=1}^{N} q_1 m_1\left\{\left(1+\alpha\sqrt{\mu}\right)\cdot \exp\left(-\alpha\sqrt{\mu}\right) - 1\right\},$$

в якому $\Delta z^2 = \sum_{i=1}^{s} \nu_i z_i^2$; $g_1 = -\sum_{i=1}^{s} \nu_i \beta_{il}^{(0)}$; $q_1 = -\sum_{i=1}^{s} \nu_i \beta_{il}^{(1)}$.

Значення lgK^0 знаходили шляхом екстраполяції залежності $lgK_C = f(I)$ на значення $I = 0$ моль · л$^{-1}$ (рис. 3.8).

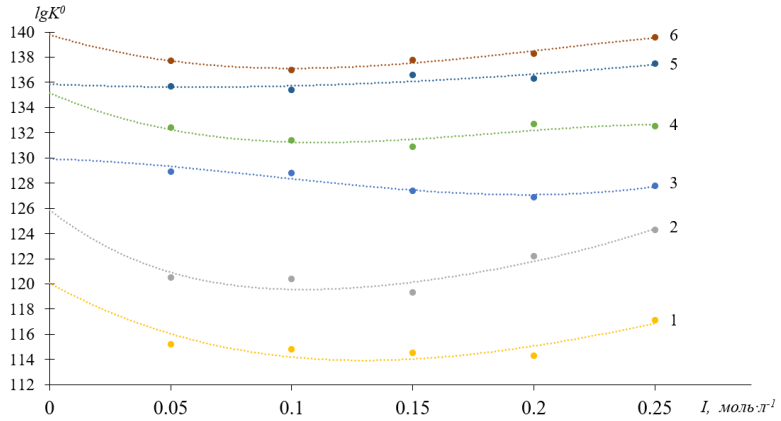

Рис. 3.8 – Екстраполяція залежності $lgK_C = f(I)$ методом Пітцера та визначення логарифмів термодинамічних констант утворення іонних пар:

$1 - BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $2 - Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$,

$3 - Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $4 - Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$,

$5 - Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $6 - Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$.

Величини розрахованих lgK^0 було використано для визначення стандартних енергій Гіббса реакцій утворення ІПВА з мономерних іонів за 298,15 К, яке проведено за рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа у стані рівноваги:

$$\Delta_r G^0 = -RTlnK^0 = -2{,}303 \cdot RTlgK^0,$$

де $R = 8{,}314 \cdot 10^{-3}$кДж $\cdot$ моль$^{-1} \cdot$ К$^{-1}$, $T = 298{,}15$ К.

Розраховані значення $\Delta_r G^0$ утворення іонних пар $BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}, (a = 0; 2; 3)$, $Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$ $(a = 0; 1)$ з мономерних іонів WO_4^{2-} та довідкові стандартні енергії Гіббса утворення для Ba^{2+} ($-557{,}6$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$) [159], H_2O ($-237{,}3$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$), H^+ (0 кДж $\cdot$ моль$^{-1}$), та WO_4^{2-} ($-914{,}4$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$) [160] використовувались для обчислення стандартних енергій Гіббса утворення іонних пар. Скориставшись тим, що енергія Гіббса це функція стану, тобто є адитивною, за наслідком із закону Гесса та отриманих виразів для $\Delta_r G^0$ реакцій утворення іонних пар з мономерних WO_4^{2-}, можна розрахувати стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $\Delta_r G_f^0$:

$$\boldsymbol{Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows\ BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O}$$

$$\Delta_r G_f^0(BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = \Delta_r G^0(BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) -$$
$$-5\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Ba^{2+}) + 12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 13\Delta_r G_f^0(H^+)$$

$$\boldsymbol{Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O} \quad (a = 0; 2; 3)$$

$$\Delta_r G_f^0\left(Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) =$$
$$= \Delta_r G^0\left(Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) - 6\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) +$$
$$+\Delta_r G_f^0(Ba^{2+}) + 12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + (14 + a)\Delta_r G_f^0(H^+)$$

$$\boldsymbol{Ba^{2+} + 12WO_4^{2-} + (18 + a)H^+ \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O} \quad (a = 0; 1)$$

$$\Delta_r G_f^0\left(Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}\right) =$$
$$= \Delta_r G^0\left(Ba^{2+}, [H_a W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}\right) - 8\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) +$$
$$+\Delta_r G_f^0(Ba^{2+}) + 12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + (18 + a)\Delta_r G_f^0(H^+)\,.$$

Табл. 3.4. Термодинамічні характеристики для реакцій утворення іонних пар

№	$lgK^0 \pm S_0$	$\Delta_r G^0 \pm S_0$, кДж · моль$^{-1}$	$\Delta_r G^0_{f,298,15}$, кДж · моль$^{-1}$
1	120,327 ± 0,10	–686,91 ± 0,6	–11234,8
2	125,948 ± 0,15	–719,04 ± 0,9	–11029,6
3	130,045 ± 0,09	–742,39 ± 0,5	–11053,0
4	135,088 ± 0,21	–771,17 ± 1,2	–11081,8
5	135,871 ± 0,33	–775,62 ± 1,9	–10611,6
6	139,807 ± 0,07	–798,07 ± 0,4	–10634,1

Результати розрахунку lgK^0 для реакцій утворення іонних пар між катіонами Ba^{2+} та ІПВА, розраховані значення $\Delta_r G^0$ для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів WO_4^{2-}, а також $\Delta_r G_f^0$ утворення іонних пар $BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0; 2; 3)$ та $Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$ $(a = 0; 1)$ (табл. 3.4) доповнюють існуючі дані про термодинамічні характеристики сполук $W(VI)$ і можуть бути використані для визначення можливості перебігу взаємодії між катіонами барію та ІПВА.

Для оцінки можливості утворення іонних пар цікаво було оцінити константи β та величини стандартної енергії Гіббса ΔG_x^0 їх утворення за реакцією між ІПВА та катіонами Ba^{2+} та реакцією утворення ІПВА з мономерного WO_4^{2-}:

$$Ba^{2+} + [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} \leftrightarrows Ba^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} \ (\beta)$$

$$12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O \ (K^0_{\text{ІПВА}})$$

Ці величини можна було б знайти за рівняннями з закону Гесса та рівняння ізотерми:

$$lg\beta = lgK^0 - lgK^0_{\text{ІПВА}} \quad (3.1)$$

$$\Delta G_x^0 = \Delta_r G^0 - \Delta G^0_{\text{ІПВА}} \quad (3.2)$$

де $lg\beta$ і ΔG_x^0 – логарифм константи утворення та стандартна енергія Гіббса утворення іонної пари з Ba^{2+} та паравольфрамат Б аніоном, lgK^0 і $\Delta_r G^0$ – логарифми термодинамічної константи та енергія Гіббса для реакцій

утворення іонних пар із мономерний іонів відповідно до рівнянь реакції, у яких $a = 0 \div 3$.

Нажаль в літературі наявні значення $lgK^0_{\text{ІПВА}}$ та $\Delta G^0_{\text{ІПВА}}$ лише для не протонованого паравольфрамат Б аніона, які дорівнюють $lgK^0_{\text{ІПВА}} = 118{,}66$ та $\Delta G^0_{\text{ІПВА}} = -677{,}40$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$ [51], тому константу утворення β і стандартну енергію Гіббса утворення можливо розрахувати тільки для іонної пари $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (табл. 3.4 *№2*):

$$lg\beta = 7{,}29 \qquad\qquad \Delta G^0_x = -41{,}61 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В літературі [52] вже вказувалось на немонотонний порядок змін експериментально визначених констант утворення іонних пар між двозарядними катіонами і паравольфрамат Б аніоном, що може свідчити про належність їх до різного типу асоціатів. В роботі визначаються ці величини для чотирьох катіонів і для перевірки цього припущення, слід оцінити теоретичне значення таких констант утворення, та порівняти експериментальні та теоретично розраховані константи утворення таких асоціатів для кожного з катіонів.

Відомо, що при хаотичному тепловому русі іони в розчині періодично опиняються на відстанях достатніх для кулонівської взаємодії. Протилежно заряджені іони дифундують через шар молекул розчинника і можуть утворювати іонну пару. Теорія Б'єррума, яка математично описує таку ситуацію з іоном у центрі сфери з об'ємом v , базується на тому, що число іонів здатних утворити іонну пару можна знайти базуючись на рівняннях:

$$dv = 4\pi r^2 dr,$$

де v – об'єм сфери, в центрі якої іон, рівнянням Больцмана

$$dn_i = n_i \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) dv,$$

де $U_{ij} = \frac{z_i z_j q_0^2}{\varepsilon r}$ – потенційна енергія, в якій z_i і z_j – заряди іонів, $q_0 = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд електрону, ε – діелектрична проникність розчинника, $k =$

$1{,}380 \cdot 10^{-23}$Дж $\cdot$ К$^{-1}$ – константа Больцмана, $T = 285{,}15$ К – абсолютна температура, а $n_i = N_i/v$ – число іонів у одиниці об'єму.

Комбінація цих рівнянь приводить до наступної залежності:

$$dn_i = 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{z_i z_j q_0^2}{\varepsilon r k T}\right) dr \qquad (3.3)$$

Ймовірність того, що на відстані r від j-того іону знаходиться i-тий іон буде:

$$P(r) = \frac{dn_i}{dr} = 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{z_i z_j q_0^2}{\varepsilon r k T}\right).$$

Отримана імовірність (P) описує густину розподілу протилежно заряджених іонів і є функцією відстані між центрами цих іонів (r). Крива залежності $P = f(r)$ проходить через мінімум, який характеризує відстань між іонами (r_0), за якої імовірність існування двох іонів різного заряду найменша. Рівняння для розрахунку цієї відстані можна отримати мінімізацією $P = f(r)$, прирівнявши першу похідну від $P(r) = \frac{dn_i}{dr}$ до нуля і отримати в результаті вираз для відстані між іонами $r = r_0$:

$$r_0 = \frac{|z_+ z_-| q_0^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 k T} \qquad (3.4)$$

Тоді, якщо відстань між іонами, за яку можна прийняти або суму радіусів протилежно заряджених іонів (рівн. 3.3) для контактної пари ($r_0 > a_{\text{к}}$), або суму протилежно заряджених іонів та диполя води (рівн. 3.4) для сольватної ($r_0 > a_{\text{с}}$), менша за відстань мінімуму, а $r < r_0$, можна вважати, що іони асоціюють і утворюють пару. Якщо ж відстань наближається до $r_0 < a$, то це означає, що іони залишаються вільними і не взаємодіють.

Мінімальну міжцентрову відстань між катіоном та аніоном для утворення іонної пари можна розрахувати за рівняннями:

$$a_{\text{к}} = r_+ + r_- \qquad (3.5)$$

$$a_{\text{с}} = a_{\text{к}} + l_{H_2O} \qquad (3.6)$$

де r_+ і r_- – радіус катіона і аніона, $l_{H_2O} = 2{,}76$Å – довжина диполя води [161].

В роботі [97], наведені структури паравольфраматів лужноземельних металів, в яких середня відстань між максимально віддаленими термінальними атомами оксигену в паравольфрамат Б аніоні становить 11,82Å, тобто радіус аніона можна оцінити в приблизно 5,91Å.

Слід зазначити, що за Б'єррумом, необов'язковий прямий контакт між катіоном і аніоном, тому розрахунок значення констант утворення наведено як для контактної так і сольватної іонної пари.

Радіус Ba^{2+} становить 1,43Å [162], тоді мінімальні відстані для асоціанії іонної пари Ba^{2+}, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ становлять

$$a_к = 7{,}34Å \qquad a_с = 10{,}10Å.$$

Максимальна міжцентрова відстань для іонної асоціації (r_0) у випадку двозарядного катіона (Ba^{2+}) та десятизарядного аніона ($[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$) становить

$$r_0 = 7{,}096 \cdot 10^{-9}м.$$

Таким чином гіпотеза про можливість утворення іонної пари між Ba^{2+} та паравольфрамат Б аніоном є цілком імовірною, так як необхідна для цього умова ($r_0 > a$) задовольняється, при цьому незалежно від того, контактна чи сольватна пара утворюється.

За Б'єрумом число асоційованих іонів (θ) можна знайти, якщо взяти інтеграл від рівн. 3.1 у межах від a до r_0, зробивши перехід до молярної концентрації (C) і маючи на увазі, що $n_i = \frac{N_A C}{1000}$, де N_A – число Авогадро:

$$\theta = \frac{4\pi N_A C}{1000}\int_a^{r_0} r^2\, exp\left(-\frac{z_i z_j q_0^2}{\varepsilon r k T}\right) dr.$$

Кількість асоційованих іонів по суті є ступінем асоціації (α) тому можна скористатися концентрацію вихідних розчинів і прийти до константи утворення іонної пари (β) поетапно.

Для цього спочатку потрібно ввести змінні

$$y = -\frac{z_+ z_- q_0^2 - 2r_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kTa - a}, \qquad \mathrm{r} = -\frac{z_+ z_- q_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kTy}, \qquad \mathrm{dr} = -\frac{z_+ z_- q_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kTy^2},$$

і мати

$$\alpha = \frac{4\pi N_A C}{1000}\left(-\frac{z_+ z_- q_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\right)^3 \int_2^b y^{-4}\exp(y)\,dy.$$

Після цього позначити інтеграл

$$Q(b) = \int_2^b y^{-4}\exp(y)\,dy,$$

де

$$b = \frac{|z_+ z_-| q_0^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kTa} \tag{3.7}$$

звідки

$$b_к = 19{,}336, \qquad b_с = 14{,}052.$$

Інтеграл $Q(b)$ можна розкласти в ряд методом, який запропонували Фуосс та Кларк в [163]:

$$lgQ(b) = 0{,}4343b - 4lgb - \lg(1+\delta), \tag{3.8}$$

де

$$\delta = \frac{4}{b} + \frac{4\cdot 5}{b^2} + \frac{4\cdot 5\cdot 6}{b^3} + \frac{4\cdot 5\cdot 6\cdot 7}{b^4} + \ldots, \tag{3.9}$$

звідси

$$\delta(b_к) = 0{,}283, \qquad \delta(b_с) = 0{,}451,$$

тоді $lgQ(b)$ становить

$$lgQ(b_к) = 3{,}144, \qquad lgQ(b_с) = 1{,}350,$$

з чого $Q(b)$ дорівнює

$$Q(b_к) = 1393{,}069, \qquad Q(b_с) = 22{,}403.$$

Ступінь асоціації α прямо пов’язаний із константою утворення асоціату рівнянням $\beta = \frac{\alpha}{C\cdot(1-\alpha)^2}$, або $\beta = \frac{\alpha}{C}$, для розведених розчинів. Тому рівняння для β можна представити у такому ввигляді

$$\beta(b) = \frac{\alpha(b)}{C} = \frac{4\pi N_A}{1000}\left(\frac{|z_+ z_-| q_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\right)^3 Q(b), \tag{3.10}$$

звідси β становлять (табл. 3.5):

$$\beta(b_к) = 59806{,}264, \qquad \beta(b_с) = 961{,}769.$$

Разом із тим, утворення іонних асоціатів можна розглядати, вважаючи розчинник ізотропним безструктурним діелектриком, в такому разі домінуючою в утворенні пари є саме кулонівська взаємодія, а специфічна сольватація іонів є мінімальною. В такому випадку константу утворення контактної пари можна визначити за рівнянням Фуосса [164]:

$$\beta_F(b_к) = \frac{4\pi N_A}{3000} {a_к}^3 \exp(b_к), \tag{3.11}$$

звідки β_F становить (табл. 3.5):

$$\beta_F(b_к) = 249157{,}133.$$

Табл. 3.5. Константи утворення пари $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

	$\beta(b)$
Контактна за Б'єррумом ($\beta(b_к)$)	$5{,}98 \cdot 10^4$
Сольватна за Б'єррумом ($\beta(b_с)$)	$9{,}62 \cdot 10^2$
Контактна за Фуоссом ($\beta_F(b_к)$)	$2{,}49 \cdot 10^5$
Експериментальна (β)	$1{,}95 \cdot 10^7$

Розбіжності в величинах розрахованих і експериментально визначених констант є типовимим і пояснюються неврахованою Б'єррумом та Фуосом можливістю вкладу ковалентної взаємодії в електростатичну та можливістю утворення більш складних іонних асоціатів.

Для отримання оптимального набору термодинамічних функцій величину ентальпії утворення іонної пари $Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ можна оцінити за рівнянням Денісона-Рамзі:

$$\Delta H^0 = -\frac{z_+ z_- q_0^2 N_A}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 a}\left(1 + \frac{\delta ln\varepsilon}{\delta lnT}\right) \tag{3.12}$$

де $\frac{\delta ln\varepsilon}{\delta lnT} = -1{,}4$ при $T = 298{,}15$ К, тоді

$$\Delta H^0 = -19163{,}87 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Величину ентропії можна отримати з рівняння

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G_x^0}{T} \qquad (3.13)$$

$$\Delta S^0 = 75{,}25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Безумовно, величини ΔH^0 і ΔS^0 слід вважати тільки оціночними, вони базуються на моделі сфери в безперервному діелектрику.

3.2 Моделювання і константи рівноваги в розчинах {Cd^{2+} – [WO_4^{2-}– H^+ (Z = 1,00)]} – H^+ – H_2O

3.2.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг

Підкислений гомогенний розчин $\{Cd^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00)]\} - H^+ - H_2O$ з $C(WO_4^{2-}) = 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ і мольним співвідношенням $C(Cd^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1:12$ за $T = 298\,K$ в діапазоні іонних сил $I(NaNO_3) = 0{,}05 \div 0{,}40$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ піддавався pH-потенціометричному титруванню як в більш кислу (до $Z = 1{,}70$), так і в менш кислу область (до $Z = 0{,}75$). Аналогічно, як і у випадку з барієм, результатом такого титрування є серія інтегральних кривих $pH = f(Z)$ за різних іонних сил. На диференціальних залежностях $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$ за усіх іонних сил спостерігаються серії стрибків pH як на рисунку 3.9 ($I(NaNO_3) = 0{,}1$ моль $\cdot$ л$^{-1}$), які можна згрупувати на дві групи: перша ($Z = 1{,}00 \div 1{,}20$) – в зоні утворення гекса- або паравольфрамат аніонів, та друга ($Z = 1{,}20 \div 1{,}40$) – в зоні протонованих гепта- та паравольфрамат аніонів.

Враховуючи наявність і положення низки екстремумів на диференціальній кривій, в початкову модель $Cd1$ було введено традиційні [47, 102, 156] для таких систем частинки $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, проте ця модель (рис. 3.10) не показала адекватних результатів ($CF = 81{,}52$ та $\chi^2_{exp.} > \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 81{,}01 > 56{,}93$), а передбачувані гекса- та

гептавольфрамат аніони були надлишковими в усіх апробованих моделях в їх присутності, тому надалі були відбраковані.

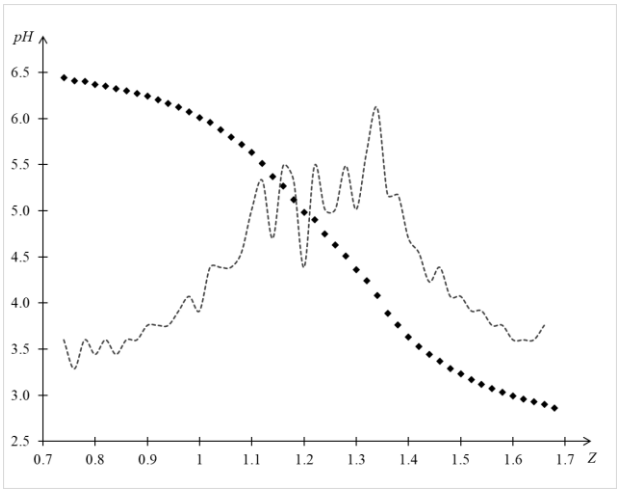

Рис. 3.9 – Інтегральна (точки, $pH = f(Z)$) і диференціальна (штрихова лінія, $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$) криві титрування для $\{Cd^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00)]\} - H^+ - H_2O$ за $T = 298\ K$, $I(NaNO_3) = 0{,}1$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

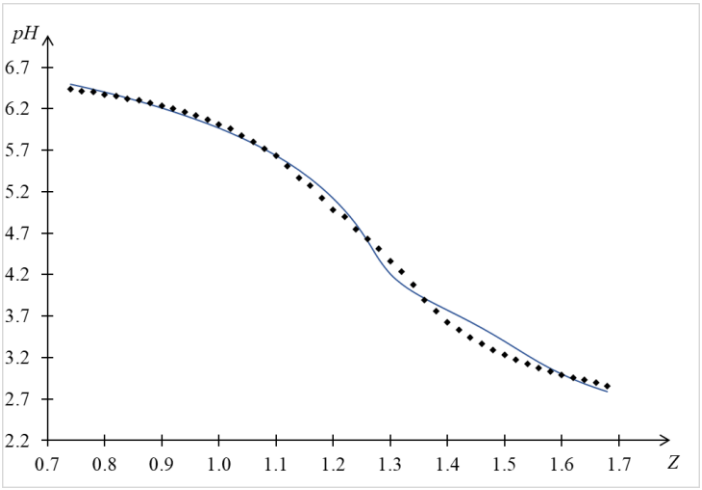

Рис. 3.10 – Моделювання $Cd1$ з частинками $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Cd1$.

Для перевірки можливого впливу катіонів кадмію на утворення у підкисленому розчині вольфрамату іонних пар, проводилось кондуктометричне титрування системи $Cd^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00) - H_2O$

з $C(WO_4^{2-}) = 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ розчином $C(Cd(NO_3)_2) = 0{,}0157$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ при інтенсивному перемішуванні, яке закінчувалось після досягнення співвідношення $n = C(Cd^{2+})\colon \mathrm{C}(WO_4^{2-}) = 0{,}1615$. В результаті була отримана крива залежності електропровідності $\varkappa$ (мкСм $\cdot$ см$^{-1}$) від співвідношення n (рис. 3.11).

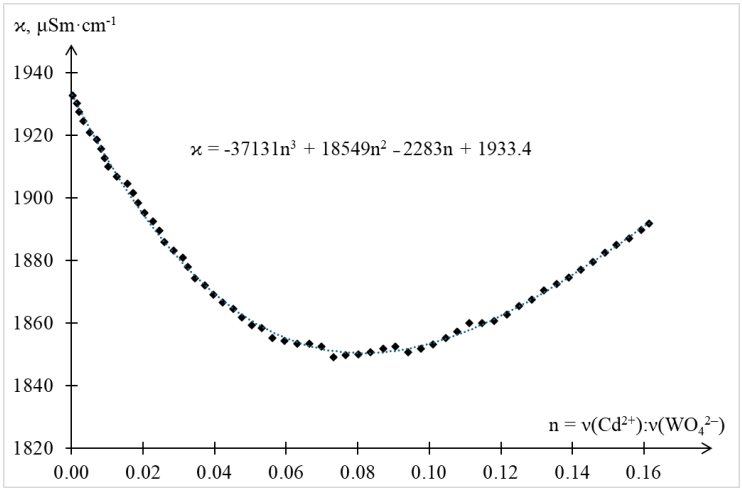

Рис. 3.11 – Графік залежності електропровідності ($\varkappa$, мкСм $\cdot$ см$^{-1}$) від мольного співвідношення $n = C(Cd^{2+})\colon C(WO_4^{2-})$ для $I = 0{,}1$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Отримана регресивним аналізом залежність складається зі спадаючої та зростаючої частин, і описується функцією 3-го порядку $\varkappa = -37131n^3 + 18549n^2 - 2283{,}1n + 1933{,}4$. Екстремумами є корені похідної функії $\varkappa' = -3 \cdot 37131n^2 + 2 \cdot 18549n - 2283{,}1$, за $\varkappa' = 0$, які дорівнюють $n_1 = 0{,}2516$, який випадає з результатів експерименту, та $n_2 = 0{,}0815$, який відповідає співвідношенню $n = 0{,}98\colon 12{,}00$, що може бути пояснено наявністю іонних пар між можливими катіонами кадмію та додекаізополівольфрамат аніонами.

Враховуючи результати кондуктометричного титрування та попередні результати з катіоном барію, склад моделі $Ba3$ став основою для подальшого моделювання у випадку з катіоном кадмію. Після апробації варіацій іонних пар, знайдена модель $Cd2$ з іонними парами катіонів кадмію та ізополівольфрамат аніонів дванадцятого ряду $CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}, Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$ $Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$,

$Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ (рис. 3.12), яка пояснює збереження гомогенності системи при досить високому вмісті вільних іонів, адекватно описує результати експерименту, має відмінні статистичні характеристики ($CF = 27{,}39$, $\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0{,}05} = 7{,}94 < 58{,}12$) та не є надлишковою відповідно до елементів матриці Якобі [158].

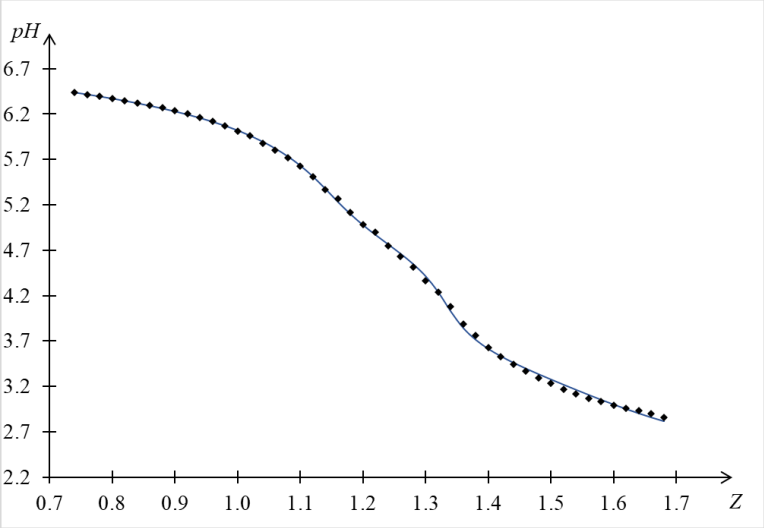

Рис. 3.12 – Моделювання $Cd2$ з частинками
$CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$,
$Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$,
$Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$.
Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Cd2$.

Як вже було зазначено вище, у моделі $Cd2$ відсутні гекса- та гептамерні форми ІПВА, які показали свою надлишковість у моделі $Cd1$. Крім цього, незважаючи на те що модель $Ba3$ була взята за основу, модель $Cd2$ все ж таки має деякі незначні відмінності в зоні протонованих паравольфрамат аніонів. Так, у ній присутній монопротонований паравольфрамат Б ($Z = 1{,}25$) та відсутній трипротонований паравольфрамат Б ($Z = 1{,}42$), що дозволило ближче до експериментальний даних описати зону $Z = 1{,}20 \div 1{,}50$, а також покращити статистичні характеристики обраної моделі в цілому. Хімічний склад моделі $Cd2$ у вигляді рівнянь реакцій представлений у таблиці 3.6.

Табл. 3.6. Склад робочої моделі $Cd2$ утворення іонних пар.

№	Хімічний склад	Z
1	$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$	1,06
2	$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$	1,17
3	$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + 15H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + 6H_2O$	1,25
4	$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + 16H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$	1,33
5	$Cd + 12WO_4^{2-} + 18H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$	1,50
6	$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + 19H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-} + 8H_2O$	1,58

На основі цієї моделі було розраховано логарифми концентраційних констант утворення іонних пар із мономерних іонів в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}40$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ (табл. 3.7).

Табл. 3.7. Значення логарифмів концентраційних констант $lgK_C(S)$[a] для реакцій утворення іонних пар в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}40$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

№	I, моль $\cdot$ л$^{-1}$				
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40
1	114,45 (0,12)	113,28 (0,42)	114,37 (0,12)	114,82 (0,39)	115,58 (0,14)
2	122,18 (0,29)	119,29 (0,45)	119,49 (0,13)	120,34 (0,21)	121,44 (0,08)
3	124,72 (0,34)	123,60 (0,21)	123,86 (0,25)	124,01 (0,30)	124,99 (0,40)
4	130,44 (0,25)	128,79 (0,06)	129,44 (0,20)	129,62 (0,29)	129,69 (0,37)
5	137,46 (0,23)	135,53 (0,24)	136,17 (0,11)	136,15 (0,33)	136,37 (0,16)
6	139,27 (0,07)	137,73 (0,37)	138,69 (0,06)	139,00 (0,32)	139,19 (0,23)

[a] *В дужках вказані значення відхилень* S_0

Далі, виходячи з закону діючих мас у вигляді констант утворення K_C (K_i) та рівняння матеріального балансу за ортовольфрамат аніоном:

$$C(WO_4^{2-}) = [WO_4^{2-}] + 12[CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}] +$$
$$+ 12[Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}] + 12[Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}] +$$
$$+ 12[Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}] + 12[Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}] +$$
$$+ 12[Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}]$$

було розраховано рівноважні концентрації та мольні частки ІПВА у розчині з використанням концентрації протонів ($[H^+]$), які були експериментально визначені під час pH-потенціометричних досліджень:

$$\alpha(WO_4^{2-}) = \frac{1}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = \frac{K_1[H^+]^{13}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = \frac{K_2[H^+]^{14}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}) = \frac{K_3[H^+]^{15}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}) = \frac{K_4[H^+]^{16}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}) = \frac{K_5[H^+]^{18}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

$$\alpha(Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}) = \frac{K_6[H^+]^{19}}{1 + K_1[H^+]^{13} + K_2[H^+]^{14} + K_3[H^+]^{15} + K_4[H^+]^{16} + K_5[H^+]^{18} + K_6[H^+]^{19}}$$

Розраховані значення α дозволили побудувати діаграму розподілу іонів у вигляді залежності мольної частки від кислотності $\alpha = f(Z)$ (рис. 3.13).

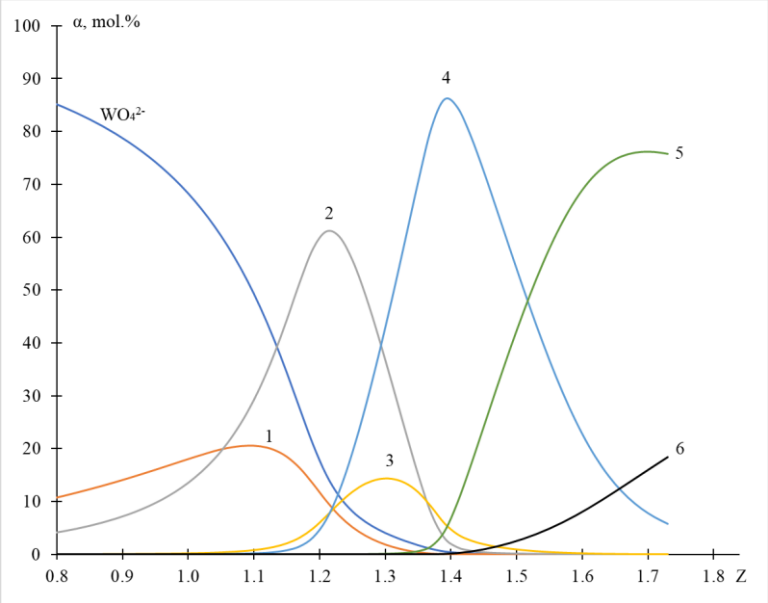

Рис. 3.13 – Діаграма розподілу частинок у системі

$\{Cd^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+ (Z = 1{,}00)]\} - H^+ - H_2O$:

1 – $CdOH^+$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, 2 – Cd^{2+}, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$,

3 – Cd^{2+}, $[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, 4 – Cd^{2+}, $[H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$,

5 – Cd^{2+}, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, 6 – Cd^{2+}, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$.

Аналіз отриманого розподілу іонів показує, що у вивченому під час моделювання відносно широкому інтервалі кислотності $Z = 0{,}80 \div 1{,}50$, в основному, в розчині присутні лише різною мірою протоновані метавольфрамат та паравольфрамат аніони. Таким чином, за присутності двозарядного катіона кадмію стан іонів $W(VI)$ змінюється та зводиться по суті до перебігу всього двох реакцій, які включають процеси поліконденсації та протонування тільки додекамерних ІПВА та утворення іонних пар:

$$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O$$

$$(a = 0 \div 2)$$

$$Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + (18 + a)H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O$$

$$(a = 0; 1)$$

3.2.2. Термодинамічні константи

Логарифми концентраційних констант рівноваги lgK_C не є уніфікованими, про що свідчать результати регресивного аналізу (рис. 3.14). Вони не є такими, які не залежать від концентрації та природи фонового електроліту чи pH розчину, тому їх не можна використовувати як еталонні.

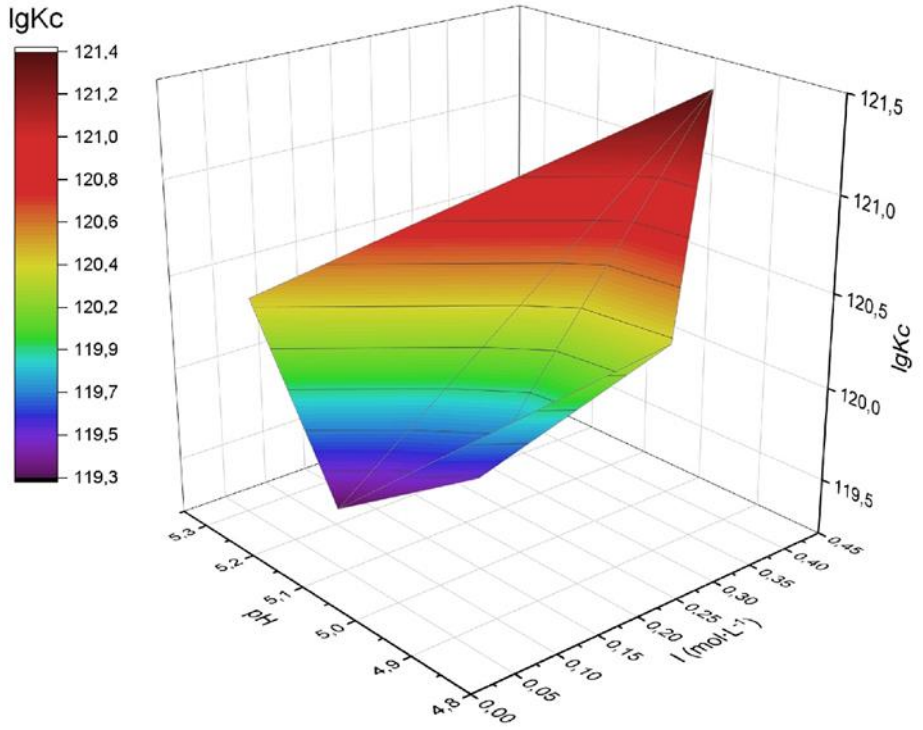

Рис. 3.14 – Тривимірна поверхня залежностей логарифмів концентраційних констант (вісь Z) від pH (вісь X) та іонної сили (вісь Y) в системі $Cd^{2+}-WO_4^{2-}-H^+(Z=1{,}17)-H_2O$.

Значення логарифмів концентраційних констант реакцій утворення іонних пар $Cd^{2+},[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0 \div 2)$ та $Cd^{2+},[H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$ $(a = 0;1)$ за відповідних значень іонної сили $(I = 0{,}05 \div 0{,}40$ моль $\cdot$ л$^{-1})$ (табл. 3.7), використано для визначення логарифмів термодинамічних констант lgK^0 за методом Пітцера [150–152] шляхом екстраполяції залежності $lgK_C = f(I)$ на значення $I = 0$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ (рис. 3.15).

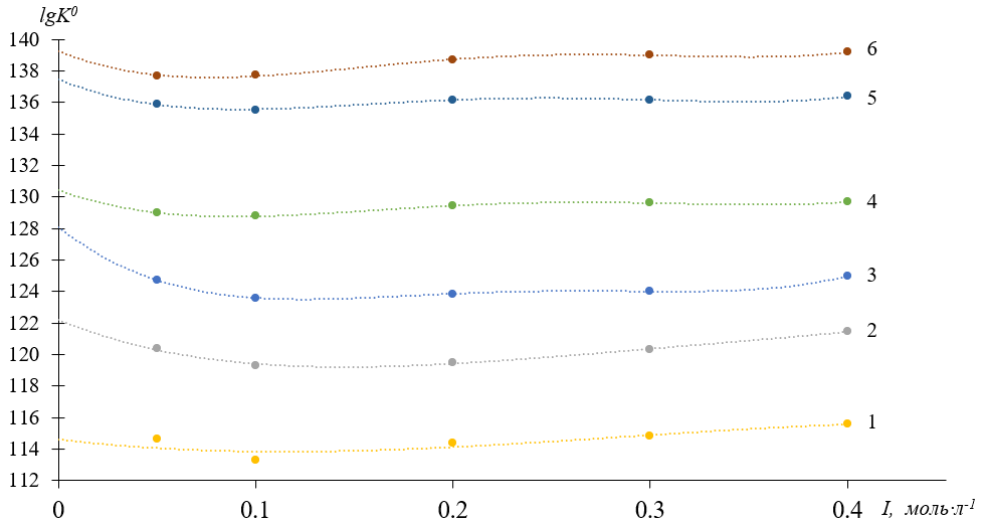

Рис. 3.15 – Екстраполяція залежності $lgK_C = f(I)$ методом Пітцера та визначення логарифмів термодинамічних констант утворення іонних пар:

$1 - CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $2 - Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$,

$3 - Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $4 - Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$,

$5 - Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $6 - Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$.

Розраховані значення $\Delta_r G^0$ утворення іонних пар $CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}, (a = 0 \div 2)$, $Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}, (a = 0; 1)$ з мономерних іонів WO_4^{2-} та довідкові стандартні енергії Гіббса утворення для Cd^{2+} ($-77{,}655$ кДж · моль$^{-1}$) [165], H_2O ($-237{,}3$ кДж · моль$^{-1}$), H^+ (0 кДж · моль$^{-1}$), та WO_4^{2-} ($-914{,}4$ кДж · моль$^{-1}$) [160] використовувались для обчислення стандартних енергій Гіббса утворення іонних пар. Скориставшись тим, що енергія Гіббса це функція стану, тобто є адитивною, за наслідком із закону Гесса та отриманих виразів для $\Delta_r G^0$ реакцій утворення іонних пар з мономерних WO_4^{2-}, можна розрахувати стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $\Delta_r G_f^0$:

$$\boldsymbol{Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O}$$

$$\Delta_r G_f^0(CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) =$$

$$= \Delta_r G^0(CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) - 5\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Cd^{2+}) +$$

$$+12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 13\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O}$$

$$(a = 0 \div 2)$$

$$\Delta_r G_f^0\left(Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) =$$

$$= \Delta_r G^0\left(Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) - 6\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Cd^{2+}) +$$

$$+12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + (14 + a)\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Cd^{2+} + 12WO_4^{2-} + (18 + a)H^+ \leftrightarrows Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O}$$

$$(a = 0; 1)$$

$$\Delta_r G_f^0\left(Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}\right) =$$

$$= \Delta_r G^0\left(Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}\right) - 8\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Cd^{2+}) +$$

$$+12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + (18 + a)\Delta_r G_f^0(H^+).$$

Результати розрахунку lgK^0 для реакцій утворення іонних пар між катіонами Cd^{2+} та ІПВА, а також розраховані значення $\Delta_r G^0$ для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів WO_4^{2-}, а також $\Delta_r G_f^0$ утворення іонних пар $CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0 \div 2)$ та $Cd^{2+}, [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-}$ $(a = 0; 1)$ доповнюють існуючі дані про термодинамічні характеристики сполук $W(VI)$ і можуть бути використані для визначення можливості перебігу взаємодії між катіонами кадмію та ІПВА. (табл. 3.8)

Табл. 3.8. Термодинамічні характеристики для реакцій утворення іонних пар

№	$lgK^0 \pm S_0$	$\Delta_r G^0 \pm S_0$, кДж · моль$^{-1}$	$\Delta_r G_f^0$, кДж · моль$^{-1}$
1	114,450 ± 0,24	-653,36 ± 1,8	-10566,0
2	122,180 ± 0,09	-697,49 ± 0,6	-10372,8
3	128,089 ± 0,08	-731,22 ± 0,5	-10406,6
4	130,440 ± 0,21	-744,64 ± 1,3	-10420,0
5	137,456 ± 0,25	-784,70 ± 1,5	-9985,4
6	139,249 ± 0,32	-794,93 ± 1,9	-9996,0

Оцінити константи утворення β та величину стандартної енергії Гіббса ΔG_x^0 утворення іонних пар за реакцією між паравольфрамат Б аніоном та катіоном Cd^{2+} можна за рівняннями (рівн. 3.1) та (рівн. 3.2), використовуючи значення утворення паравольфрамат Б аніона без участі катіона [51], звідки:

$$lg\beta = 3{,}52 \qquad \Delta G_x^0 = -20{,}09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Розрахунок теоретичних констант утворення контактної або сольвальватної іонної пари за Б'єррумом, або контактної пари за Фуоссом, проводився аналогічно, як і з катіоном барію.

Максимальна відстань для кулонівської взаємодії і, як наслідок, можливості утворення іонного асоціату між Cd^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (рівн. 3.4) становить

$$r_0 = 7{,}096 \cdot 10^{-9}\text{м}.$$

Радіус іону Cd^{2+} становить 1,03Å [162] , звідси сума радіусів іонів Cd^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (за рівн. 3.5 та 3.6):

$$a_\text{к} = 6{,}94\text{Å} \qquad a_\text{с} = 9{,}70\text{Å}$$

Так як $r_0 > a$, можна припустити що вірогідність для утворення пари між Cd^{2+} та паравольфрамат Б аніоном є досить високою, як для контактної, так і для сольватної пари.

Для розрахунку константи асоціації як за Б'єррумом, так і за Фуоссом, необхідно визначити величину b (рівн. 3.7)

$$b_\text{к} = 20{,}451 \qquad b_\text{с} = 14{,}652$$

яка використовується для розрахунку δ (рівн. 3.9)

$$\delta(b_\text{к}) = 0{,}262 \qquad \delta(b_\text{с}) = 0{,}423$$

з допомогою яких визначимо логарифм $lgQ(b)$ за рівн. 3.8

$$lgQ(b_\text{к}) = 3{,}538 \qquad lgQ(b_\text{с}) = 1{,}540$$

та саме значення $Q(b)$

$$Q(b_\text{к}) = 3449{,}153 \qquad Q(b_\text{с}) = 34{,}674$$

Розрахувавши значення інтеграла $Q(b)$, знайдемо константи контактної та сольватної іонної пари $\beta(b)$ (рівн. 3.10)

$$\beta(b_к) = 148076{,}64 \qquad \beta(b_с) = 1488{,}62$$

Використовуючи рівняння Фуосса (рівн. 3.11), визначимо константу асоціації, за умови відсутності сольватації

$$\beta_F(b_к) = 641907{,}626.$$

Табл. 3.9. Константи утворення пари $Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

	$\beta(b)$
Контактна пара за Б'єррумом ($\beta(b_к)$)	$1{,}48 \cdot 10^5$
Сольватна пара за Б'єррумом ($\beta(b_с)$)	$1{,}49 \cdot 10^3$
Контактна пара за Фуоссом ($\beta_F(b_к)$)	$6{,}42 \cdot 10^5$
Експериментальна (β)	$3{,}31 \cdot 10^3$

Величину ентальпії утворення іонної пари можна оцінити за рівнянням Денісона- Рамзі (рівн. 3.12):

$$\Delta H^0 = -20268{,}42 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Звідки ентропія (рівн. 3.13)

$$\Delta S^0 = -0{,}59 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Ці значення величин ΔH^0 і ΔS^0 оціночні, так як базуються на моделі сфери в безперервному діелектрику.

3.3 Моделювання і константи рівноваги в розчинах {Ca^{2+} – [WO_4^{2-} – H^+ (Z = 0,60)]} – H^+ – H_2O

3.3.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг

Попередні дослідження [89, 102] показують, що в присутності двозарядних катіонів металів суттєво змінюється стан іонів вольфраму і в розчині утворюються іонні асоціати між катіонами та паравольфрамат Б аніонами. Логічно припустити, що катіони кальцію не є виключенням, також і можуть утворювати з ізополівольфрамат аніонами іонні асоціати.

Для перевірки цієї гіпотези було проведено дослідження методом кондуктометричного титрування за кислотності 1,17, яка відповідає теоретичній кислотності утворення паравольфрамат Б аніонів у розчині. Залежність електропровідності від співвідношення кількості катіонів кальцію до аніонів з $W(VI)$ (рис. 3.16) складається зі спадаючої та зростаючої частин. Результати регресивного аналізу свідчать про те, що експериментальні дані добре описує функція 2-го порядку $\varkappa = 958{,}75n^2 - 171{,}92n + 1095{,}5$. Знайшовши корінь похідної $\varkappa' = 2 \cdot 958{,}75n - 171{,}92$, прирівненої до нуля, можна знайти екстремум, який рівний $0{,}0896$, що відповідає співвідношенню $C(Ca^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1{,}075 : 12$, і вказує на можливість утворення зв'язку не з орто-, гекса- чи гептавольфрамат аніонами, а з додекавольфраматами, враховуючи сприяння його високого заряду та розміру, на утворення іонних асоціатів між ними та катіоном Ca^{2+}.

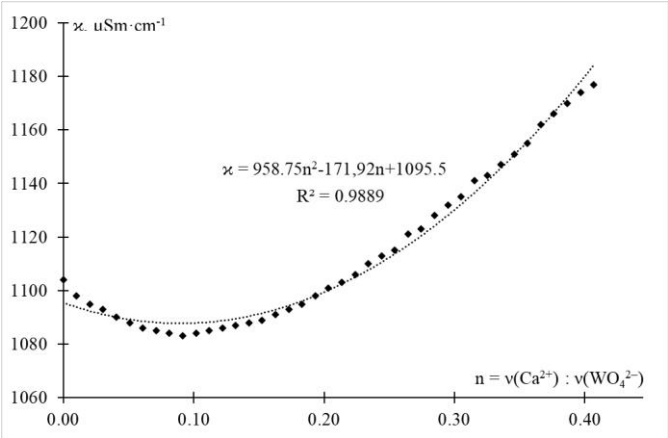

Рис. 3.16 – Графік залежності електропровідності ($\varkappa$, мкСм $\cdot$ см$^{-1}$) від мольного співвідношення $n = C(Ca^{2+}) : C(WO_4^{2-})$ для $Z = 1{,}17$.

Результатом досліджень взаємодій у системі $\{Ca^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 0{,}60)]\} - H^+ - H_2O$ методом pH-потенціометричного титрування з $C(WO_4^{2-}) = 10^{-2}$моль $\cdot$ л$^{-1}$ і мольним співвідношенням $C(Ca^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1 : 12$ за $T = 298$ К в діапазоні іонних сил $I(NaNO_3) = 0{,}05 \div 0{,}30$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ є серія інтегральних $pH = f(Z)$ та диференційних $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$ кривих, вигляд яких, за

усіх іонних сил, був аналогічним кривим для іонної сили $0{,}20$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, показаним на рис. 3.17. На диференційній кривій чітко спостерігаються два екстремуми, які знаходяться в області кислотності утворення паравольфрамат та метавольфрамат аніонів, що опосередковано підтверджує висновки результатів кондуктометрії. Із урахуванням можливих процесів, які враховують як поліконденсацію так і утворення іонних асоціатів, така широка область кислотності не може відповідати утворенню тільки одного або двох ізополіаніонів, а фіксує утворення більшої кількості частинок за послідовно-паралельними реакціями, як це було встановлено для підкислених розчинів вольфраматів, які не містили катіонів кальцію [89, 102].

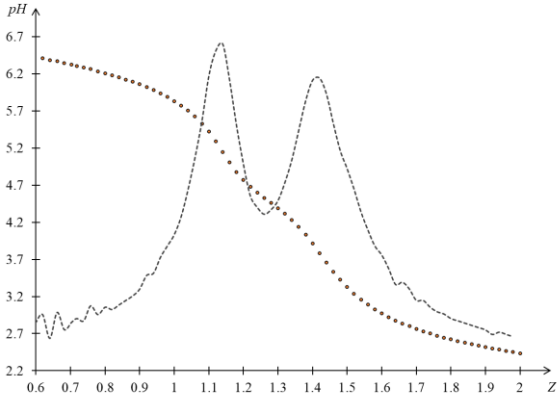

Рис. 3.17 – Інтегральна (точки, $pH = f(Z)$) та диференційна (штрихова, $\Delta pH/\Delta Z = f(Z)$) криві титрування $\{Ca^{2+}$– $[WO_4^{2-}$– $H^+(Z = 0{,}60)]\}$– H^+– H_2O за $T = 298\ K$, $I(NaNO_3) =$ $0{,}15$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Враховуючи попередні дослідження які показали, що в присутності катіонів традиційна модель [102, 156] статистично незадовільна, а саме модель з іонними асоціатами $[M^{n+}$, ІПВА$]$, $[M(H_2O)_m{}^{n+}$, ІПВА$]$ [89] адекватно описує результати, початкова модель $Ca1$ (рис. 3.18) включала наступні частинки: $CaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}, Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. Дана модель мала хороші статистичні показники $CF = 22{,}98$, $\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0{,}05} = 3{,}56 < 85{,}96$, проте пізніше все ж таки була відбракована через малу

імовірність існування достатньої концентрації частинки $CaOH^+$ в відповідній зоні pH.

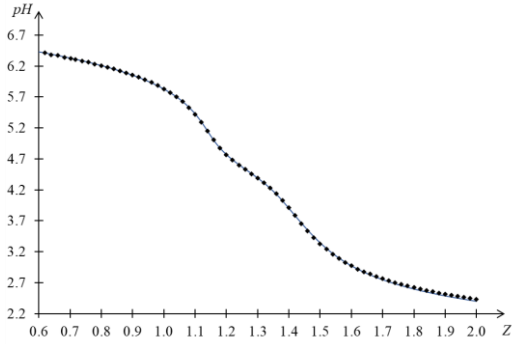

Рис. 3.18 – Моделювання $Ca1$ з частинками $CaOH^+$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, Ca^{2+}, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, Ca^{2+}, $[H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, Ca^{2+}, $[H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$.

Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Ca1$.

Так, відсоток частинок $CaOH^+$ в розчині становить

$$\alpha(CaOH^+) = \frac{[CaOH^+]}{C(Ca^{2+})} \cdot 100\%.$$

Розрахувати рівноважну концентрацію $CaOH^+$ можна з рівняння матеріального балансу:

$$C(Ca^{2+}) = [Ca^{2+}] + [CaOH^+].$$

Для цього потрібно спочатку знайти рівноважну концентрацію Ca^{2+}, використовуючи другу константу дисоціації гідроксиду кальцію K_2:

$$CaOH^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + OH^-, K_2 = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{[CaOH^+]} = 4{,}3 \cdot 10^{-2}, [166]$$

звідки

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_2[CaOH^+]}{[OH^-]},$$

таким чином

$$C(Ca^{2+}) = \frac{K_2 \cdot [CaOH^+]}{[OH^-]} + [CaOH^+],$$

звідки

$$[CaOH^+] = \frac{[OH^-]\cdot C(Ca^{2+})}{[OH^-]+K_2},$$

де $[OH^-]$ – рівноважна концентрація OH^-, яка розраховується з pH:

$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)} = 10^{-8,6}.$$

Так, вміст частинок $CaOH^+$в розчині становить

$$\alpha(CaOH^+) = \frac{[CaOH^+]}{C(Ca^{2+})} = \frac{[OH^-]}{[OH^-]+K_2} = \frac{10^{-8,6}}{10^{-8,6}+4,3\cdot 10^{-2}} = 5,841\cdot 10^{-8}.$$

За аналогічної кислотності Z~1,00, конкурентом реакції утворення іонної пари паравольфрамат Б аніона з $CaOH^+$

$$Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows\ CaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O\ (\text{Z} = 1,08),$$

може бути реакція утворення пари з аніоном гексавольфрамату:

$$Ca^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows\ Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O\ (\text{Z} = 1,00).$$

Для перевірки можливості утворення такого іонного асоціату було проведено кондуктометричне титрування за кислотності 1,00 за результатами якого, було побудовано залежність електропровідності від співвідношення кількості катіонів кальцію до вольфрамат аніонів (рис. 3.19), яка складається з спадаючої та зростаючої частин, лінійні участки яких відповідають рівнянням $\varkappa = -816,07n + 1784,9$ і $\varkappa = 209,80n + 1606,92$, а їх перетин відповідає співвідношенню $C(Ca^{2+}):C(WO_4^{2-}) = 1,038:6$, що свідчить про можливе утворення іонного асоціату із співвідношенням близьким до стехіометричного для іонної пари з кальцію з гексавольфраматом.

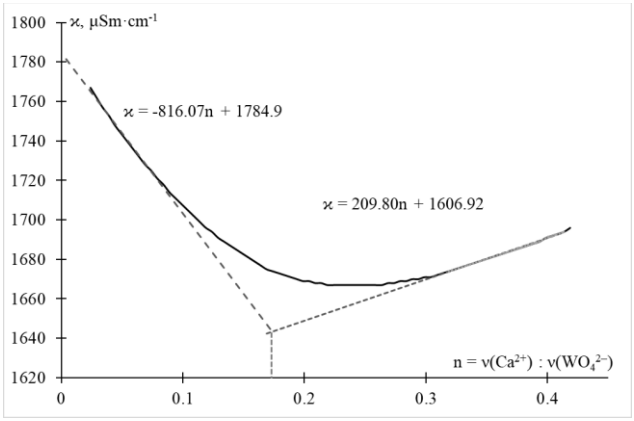

Рис. 3.19 – Графік залежності електропровідності ($\varkappa$, мкСм $\cdot$ см$^{-1}$) від мольного співвідношення $n = \nu(Ca^{2+}) : \nu(WO_4^{2-})$ для $Z = 1,00$.

Вибрана після апробації великої кількості можливих комбінацій іонних пар модель $Ca2$ (рис. 3.20), включала асоціати $Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ і дозволила адекватно описати результати експерименту за іонної сили $I = 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ ($\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 0{,}83 < 84{,}81$ та $CF = 11{,}002$), і при цьому не була надлишковою відповідно до елементів матриці Якобі [158].

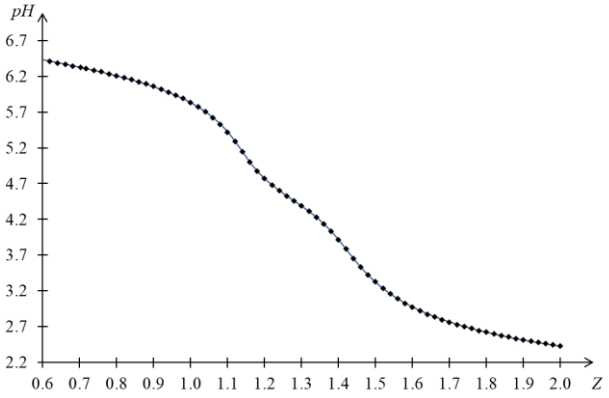

Рис. 3.20 – Моделювання $Ca2$ з частинками $Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Ca2$.

Важливо що якісний склад моделі $Ca2$ відрізняється від складу моделей, які описували процеси поліконденсації ортовольфрамат аніонів у його підкислених розчинах за відсутності двозарядних катіонів [102, 156], так і вже описаних моделей для барію та кадмію. Слід відмітити і той факт, що включення «низькокислотних» частинок $[W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$ та $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ суттєво зменшувало відхилення розрахованого pH від експериментального в зоні кислотності $Z \leq 1{,}00$. В той самий час, для інтервалу кислотності Z від 1,00 до 1,35 в моделі не було зафіксовано жодної гептамерної частинки із ряду $[H_aW_7O_{24}]^{(6-a)-}$, навіть достатньо стабільної у водному розчині

монопротонованої форми $[HW_7O_{24}]^{5-}$, яка в досліджуваних умовах очікувалась як одна із можливих. Проте виявилося, що додавання до розчину катіона кальцію не стабілізувало гептамерні ізополівольфрамат аніони, на відміну від високозарядних $[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0 \div 3)$ додекаформ ІПВА, можливою причиною чого може бути утворення з ними іонних асоціатів, як і показано у моделі $Ca2$.

Для інших іонних сил по аналогії з вищевикладеним для іонної сили $I = 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ проводився підбір моделі яка, була б адекватною результатам експерименту. Апробація моделей показала, що склад хімічної моделі не залежить від величини іонної сили в дослідженому інтервалі іонних сил $I = 0{,}05 \div 0{,}30$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ що задавались фоновим електролітом $NaNO_3$. Модель $Ca2$ показала задовільні результати для усього інтервалу іонних сил, що дозволяє використання її, як робочої для усіх моделюваннь систем з катіоном кальцію. Усереднені статистичі характеристики цієї моделі задовільняють критерій адекватності і становлять $CF = 23{,}438$ та $\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 4{,}527 < 90{,}528$. Хімічний склад моделі і значення кислотності утворення робочих ІПВА наведено в таблиці 3.10.

Табл. 3.10. Склад робочої моделі утворення іонних пар $Ca2$.

№	Хімічний склад	Z
1	$Ca^{2+} + 4WO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$	0,50
2	$Ca^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O$	1,00
3	$Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$	1,17
4	$Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + 15H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + 6H_2O$	1,25
5	$Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + 16H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$	1,33
6	$Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + 17H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$	1,42
7	$12WO_4^{2-} + 18H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$	1,50
8	$12WO_4^{2-} + 19H^+ \leftrightarrows [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-} + 8H_2O$	1,58

На основі цієї моделі було розраховано логарифми концентраційних констант утворення іонних пар із мономерних іонів в інтервалі іонних сил $I = 0{,}05 \div 0{,}30$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ (табл. 3.11).

Табл. 3.11. Значення логарифмів концентраційних констант $lgK_C(S^a)$ для реакцій утворення іонних пар в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}30$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

№	I, моль $\cdot$ л$^{-1}$					
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	24,05 (0,15)	24,01 (0,09)	23,93 (0,20)	23,88 (0,10)	23,78 (0,07)	23,64 (0,13)
2	54,95 (0,09)	54,80 (0,45)	54,78 (0,23)	54,70 (0,17)	54,66 (0,36)	54,67 (0,18)
3	120,88 (0,24)	120,72 (0,11)	120,67 (0,06)	120,66 (0,20)	120,67 (0,42)	120,72 (0,27)
4	125,22 (0,32)	124,75 (0,29)	124,62 (0,46)	–	124,59 (0,28)	124,77 (0,44)
5	130,18 (0,44)	129,82 (0,24)	129,62 (0,45)	129,50 (0,15)	129,43 (0,15)	129,48 (0,17)
6	134,32 (0,15)	133,79 (0,21)	133,74 (0,14)	133,44 (0,09)	133,47 (0,30)	133,58 (0,15)
7	134,18 (0,28)	133,71 (0,49)	133,85 (0,46)	133,45 (0,29)	133,82 (0,31)	133,84 (0,25)
8	136,86 (0,20)	136,39 (0,23)	136,20 (0,24)	135,98 (0,31)	135,91 (0,22)	135,84 (0,39)

[a]*В дужках вказані значення відхилень* S_0

Далі, виходячи з закону діючих мас у вигляді констант утворення K_C (K_i) та рівняння матеріального балансу за ортовольфрамат аніоном:

$$C(WO_4^{2-}) = [WO_4^{2-}] + 4[Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}] +$$
$$+6[Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}] + 12[Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}] +$$
$$+12[Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}] + 12[Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}] +$$
$$+12[Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}] + 12[[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}] +$$
$$+12[[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}]$$

було розраховано рівноважні концентрації та мольні частки(α) Ca^{2+}, ІПВА у розчині з використанням концентрації протонів $[H^+]$, які були експериментально визначені під час pH потенціометричних досліджень:

$$\alpha(WO_4^{2-}) = \frac{1}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Ca^{2+},[W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}) = \frac{K_1[H^+]^2}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Ca^{2+},[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}) = \frac{K_2[H^+]^6}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Ca^{2+},[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = \frac{K_3[H^+]^{14}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Ca^{2+},[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}) = \frac{K_4[H^+]^{15}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Ca^{2+},[H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}) = \frac{K_5[H^+]^{16}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Ca^{2+},[H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}) = \frac{K_6[H^+]^{17}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha([W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}) = \frac{K_7[H^+]^{18}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha([HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}) = \frac{K_8[H^+]^{19}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{14}+K_4[H^+]^{15}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}}.$$

Розраховані значення α дозволили побудувати діаграми розподілу іонів у вигляді залежності мольної частки від кислотності $\alpha = f(Z)$, приклад діаграми для $I = 0{,}15$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ наведено на рисунку 3.21.

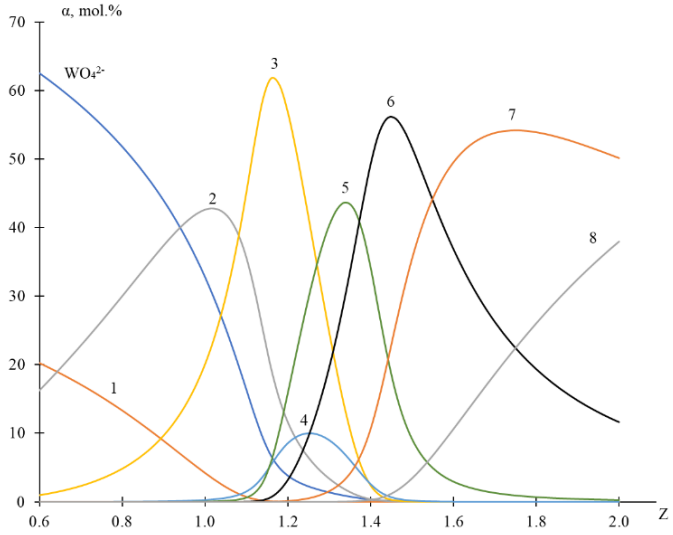

Рис. 3.21 – Діаграма розподілу частинок у розчині

$\{Ca^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+ (Z = 0{,}60)]\} - H^+ - H_2O$:

$1 - Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $2 - Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$,

$3 - Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $4 - Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$,

$5 - Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $6 - Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$,

$7 - [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $8 - [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

за іонної сили $I = 0{,}15$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Таким чином, якщо не брати до уваги тетра- і гексамерні форми, жодної солі яких не синтезовано, в інтервалі кислотності $Z = 1{,}00 \div 1{,}50$ за присутності катіона кальцію стан ІПВА змінюється та зводиться по суті до перебігу всього двох типів реакцій, які включають процеси протонування з наступною поліконденсації та утворення пар тільки додекамерних ІПВА:

$$Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O$$

$$(a = 0 \div 3);$$

$$12WO_4^{2-} + (18 + a)H^+ \leftrightarrows [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O \ (a = 0; 1).$$

Подібний ефект із стабілізацією у розчині тільки метавольфрамат та паравольфрамат аніонів з цій зоні раніше спостерігався також у разі використання для підкислення розчину ацетатною кислотою [89], або у разі утворення іонних асоціатів з катіонами d-металів [52].

3.3.2. Термодинамічні константи

Отримані внаслідок моделювання реакцій утворення іонних пар значення логарифмів концентраційних констант рівноваги lgK_C (табл. 3.11), залежать не тільки від концентрацій вихідних речовин, а й від концентрації фонового електроліту, який додається у великому надлишку відносно вихідних речовин (рис. 3.22).

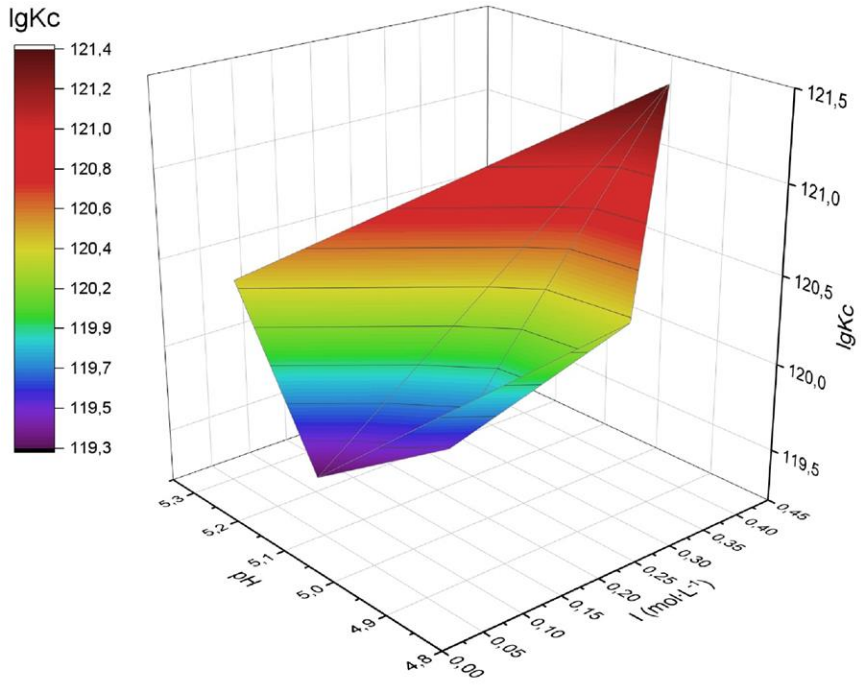

Рис. 3.22 – Тривимірна поверхня залежностей логарифмів концентраційних констант (вісь Z) від pH (вісь X) та іонної сили (вісь Y) в системі $Ca^{2+}-WO_4^{2-}-H^+(Z=1{,}17)-H_2O$.

Для коретного розрахунку термодинамічних характеристик із логарифмів концентраційних констант рівноваги lgK_C за різних значень іонної сили I екстраполяцією залежності $lgK_C = f(I)$ до значення $I = 0$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ методом Пітцера [150–152] було встановлено логарифми термодинамічних

констант рівноваги lgK^0, які не залежать від природи та концентрації іонів у розчині. Результати такого розрахунку lgK^0 для реакцій утворення іонних пар приведено на рис. 3.23.

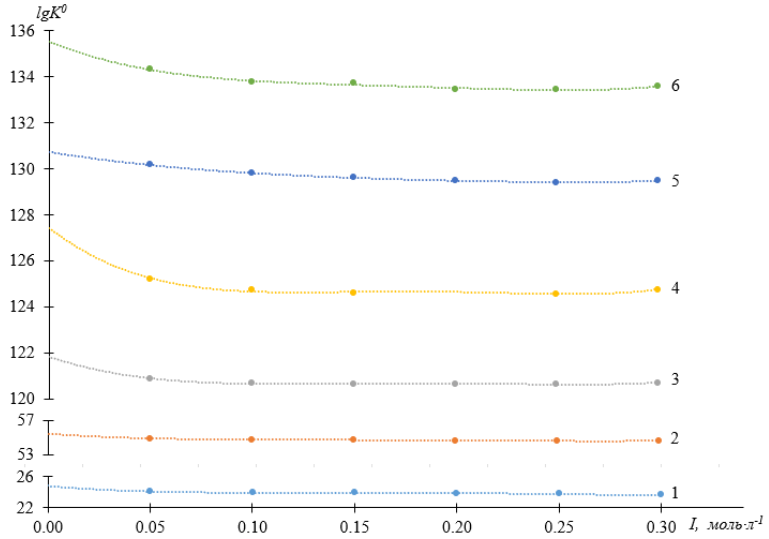

Рис. 3.23 – Екстраполяція залежності $lgK_C = f(I)$ методом Пітцера та визначення логарифмів термодинамічних констант утворення іонних пар

$1 - Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $2 - Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$,

$3 - Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $4 - Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$,

$5 - Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $6 - Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$.

Розраховані значення $\Delta_r G^0$ утворення іонних пар $Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $Ca^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}, (a = 0 \div 3)$, з мономерних іонів WO_4^{2-} та довідкові стандартні енергії Гіббса утворення для Ca^{2+} ($-552{,}756$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$) [165], H_2O ($-237{,}3$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$), H^+ (0 кДж $\cdot$ моль$^{-1}$), та WO_4^{2-} ($-914{,}4$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$) [160] використовувались для обчислення стандартних енергій Гіббса утворення іонних пар.

Так як енергія Гіббса є адитивною величиною, за наслідком із закону Гесса та отриманих виразів для $\Delta_r G^0$ реакцій утворення іонних пар з

мономерних WO_4^{2-}, можна розрахувати стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $\Delta_r G_f^0$:

$$\boldsymbol{Ca^{2+} + 4WO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows\ Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}}$$

$$\Delta_r G_f^0(Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}) = \Delta_r G^0(Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}) +$$

$$+\Delta_r G_f^0(Cd^{2+}) + 4\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 2\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Ca^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows\ Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O}$$

$$\Delta_r G_f^0(Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}) = \Delta_r G^0(Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}) -$$

$$-2\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Cd^{2+}) + 6\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 6\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Ca^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Ca^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O}$$

$$(a = 0 \div 2)$$

$$\Delta_r G_f^0\left(Ca^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) =$$

$$= \Delta_r G^0\left(Ca^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) - 6\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) +$$

$$+\Delta_r G_f^0(Ca^{2+}) + 12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + (14 + a)\Delta_r G_f^0(H^+).$$

Табл. 3.12. Термодинамічні константи та вільні енергії Гіббса для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів.

№	$lgK^0\ (S_0)$	$\Delta_r G^0\ (S_0)$, кДж · моль$^{-1}$	$\Delta_r G_f^0$, кДж · моль$^{-1}$
1	24,82±0,22	-141,68±1,3	-4420,0
2	55,48±0,18	-316,73±1,1	-5983,3
3	121,86±0,24	-695,68±1,4	-11001,4
4	127,46±0,29	-727,63±1,7	-11033,4
5	130,75±0,40	-746,39±2,4	-11052,1
6	135,55±0,30	-773,81±1,8	-11079,6

Результати розрахунку lgK^0 для реакцій утворення іонних пар між катіонами Ca^{2+} та ІПВА, а також розраховані значення $\Delta_r G^0$ для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів WO_4^{2-}, а також $\Delta_r G_f^0$ утворення іонних пар $Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$,

$Ca^{2+}, [H_a W_{12} O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0 \div 3)$ доповнюють існуючі дані про термодинамічні характеристики сполук $W(VI)$ і можуть бути використані для визначення можливості перебігу взаємодії між катіонами кадмію та ІПВА. (табл. 3.12).

Оцінити константи утворення β та величину стандартної енергії Гіббса ΔG_x^0 утворення іонних пар за реакцією між паравольфрамат Б аніоном та катіоном Ca^{2+} можна за рівняннями (рівн. 3.1) та (рівн. 3.2), використовуючи значення утворення паравольфрамат Б аніона без участі катіона [51], звідки:

$$lg\beta = 3{,}20 \qquad \Delta G_x^0 = -18{,}28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Розрахунок теоретичних констант утворення контактної або сольвальватної іонної пари за Б'єррумом, або контактної пари за Фуссом, проводився аналогічно, як і для попередніх катіонів.

Максимальна відстань для кулонівської взаємодії і, як наслідок, можливості утворення іонного асоціату між Ca^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (рівн. 3.4) становить

$$r_0 = 7{,}096 \cdot 10^{-9} \text{м}$$

Радіус іону Ca^{2+} становить 1,03Å [162] , звідси сума радіусів іонів Ca^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (за рівн. 3.5 та 3.6):

$$a_{\text{к}} = 6{,}97\text{Å} \qquad a_{\text{с}} = 9{,}73\text{Å}$$

Так як $r_0 > a$, можна припустити що вірогідність для утворення пари між Cd^{2+} та паравольфрамат Б аніоном є досить високою, як для контактної, так і для сольватної пари.

Для розрахунку константи асоціації як за Б'єррумом, так і за Фуоссом, необхідно визначити величину b (рівн. 3.7)

$$b_{\text{к}} = 20{,}363 \qquad b_{\text{с}} = 14{,}587$$

яка використовується для розрахунку δ (рівн. 3.9)

$$\delta(b_{\text{к}}) = 0{,}264 \qquad \delta(b_{\text{с}}) = 0{,}425$$

з допомогою яких визначимо логарифм $lgQ(b)$ за рівн. 3.8

$$lgQ(b_к) = 3{,}506 \qquad lgQ(b_с) = 1{,}525$$

та саме значення $Q(b)$

$$Q(b_к) = 3209{,}613 \qquad Q(b_с) = 33{,}510$$

Розрахувавши значення інтеграла $Q(b)$, знайдемо константи контактної та сольватної іонної пари $\beta(b)$ (рівн. 3.10)

$$\beta(b_к) = 137792{,}90 \qquad \beta(b_с) = 1438{,}61$$

Використовуючи рівняння Фуосса (рівн. 3.11), визначимо константу асоціації, за умови відсутності сольватації

$$\beta_F(b_к) = 595476{,}704.$$

Табл. 3.13. Константи утворення пари $Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

	$\beta(b)$
Контактна пара за Б'єррумом ($\beta(b_к)$)	$1{,}38 \cdot 10^5$
Сольватна пара за Б'єррумом ($\beta(b_с)$)	$1{,}44 \cdot 10^3$
Контактна пара за Фуоссом ($\beta_F(b_к)$)	$5{,}95 \cdot 10^5$
Експериментальна (β)	$1{,}59 \cdot 10^3$

Ентальпія утворення за рівнянням Денісона – Рамзі (рівн. 3.12) становить

$$\Delta H^0 = -20181{,}18 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Звідки ентропія (рівн. 3.13)

$$\Delta S^0 = -6{,}39 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Ці значення величин ΔH^0 і ΔS^0 оціночні, так як базуються на моделі сфери в безперервному діелектрику.

3.4 Моделювання і константи рівноваги в розчинах {Sr^{2+} – [WO_4^{2-}– H^+ (Z = 0,60)]} – H^+ – H_2O

3.4.1 Моделювання, концентраційні константи рівноваг

Цікаво перевірити, чи будуть катіони стронцію утворювати ізополівольфрамат аніонами іонні асоціати. Результатом досліджень взаємодій

у системі $\{Sr^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 0{,}60)]\} - H^+ - H_2O$ методом pH-потенціометричного титрування з $C(WO_4^{2-}) = 10^{-2}$моль $\cdot$ л$^{-1}$ і мольним співвідношенням $C(Sr^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1:12$ за $T =$ 298 К в діапазоні іонних сил $I(NaNO_3) =$ 0,05 ÷ 0,25 моль $\cdot$ л$^{-1}$ є серія інтегральних $pH = f(Z)$ та диференційних $\Delta pH/\Delta Z = f(Z)$ кривих, вигляд кривих, за усіх іонних сил був аналогічним кривим для іонної сили 0,25 моль $\cdot$ л$^{-1}$, показаним на рис. 3.24.

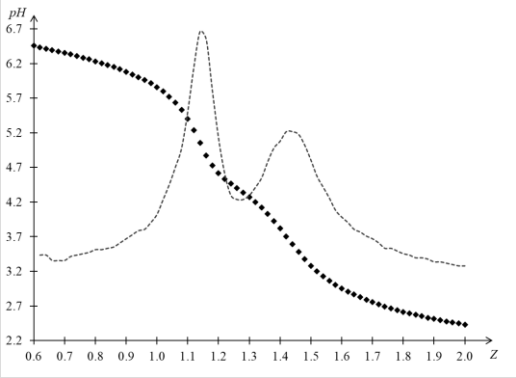

Рис. 3.24 – Інтегральна (точки , $pH = f(Z)$) і диференціальна (штрихова лінія, $\frac{\Delta pH}{\Delta Z} = f(Z)$) криві титрування $\{Sr^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 0{,}60)]\} - H^+ - H_2O$ за $T = 298\ K$, $I(NaNO_3) =$ 0,25 моль $\cdot$ л$^{-1}$.

На диференційній кривій чітко спостерігаються два піки, які за кислотністю знаходяться в зонах утворення гідрогепта- та гідропаравольфрамат аніонів для першого, а також гідропара- та гідрометавольфрамат аніонів для другого піка. Із урахуванням можливих процесів, така широка область кислотності повинна відповідати утворенню великої кількості частинок за послідовно-паралельними реакціями, як це було встановлено раніше для підкислених розчинів вольфраматів, які не містили катіонів стронцію [89, 102].

Основою для комп'ютерного моделювання рівноваг процесів в системі були результати pH-потенціометричного титрування, так як вирішальну роль в них відіграють саме іони гідрогену, який бере участь у реакціях поліконденсації, рівноважну концентрацію якого рівноважну концентрацію

якого, можна дуже точно визначити експериментально і в подальшому використовувати для контролю якості моделювання через закон балансу зарядів.

Враховуючи наявність і положення низки екстремумів на диференціальній кривій, початкова модель $Sr1$ включала тільки реакції утворення ІПВА описані в [47, 102, 156]: $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[W_7O_{24}]^{6-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (рис. 3.25), і, як виявилось, мала незадовільні статистичні характеристики при будь-яких комбінаціях цих іонів та їх протонованих форм. Так модель $Sr1$ мала високу критеріальну функцію $CF = 259{,}348$ та $\chi^2_{exp.} > \chi^2_{f,\alpha=0{,}05} = 356{,}203 > 84{,}672$ і надалі була відбракована. Найбільші відхилення від експериментальних даних було в зоні кислотності $Z = 1{,}00 \div 1{,}20$, а незначні відхилення в зонах $Z < 1{,}00$ та $Z = 1{,}40 \div 1{,}60$.

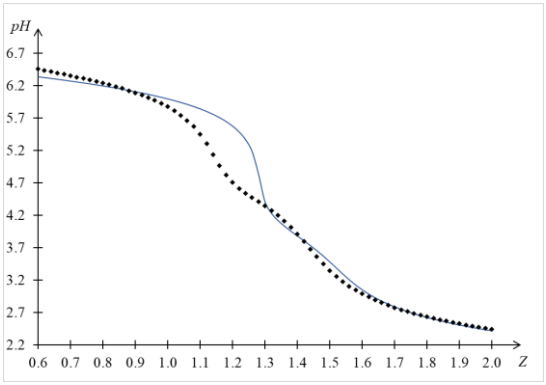

Рис. 3.25 – Моделювання $Sr1$ з частинками $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_7O_{24}]^{5-}$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Sr1$.

Через такі значні відхилення у зоні $Z = 1{,}00 \div 1{,}20$ була висунута гіпотеза, що можливо катіон стронцію, як і інші вже описані в роботі катіони, стабілізує тільки додекаформи ІПВА. Для перевірки було використано аналогічну модель до робочої для катіона кальцію: по-перше вона виключає гептамерні форми, які, скоріше за все дають таку значну статистичну

розбіжність в зоні $Z = 1{,}00 \div 1{,}30$, по-друге вона включає тетравольфрамат аніон, який міг би прибрати відхилення в зоні $Z < 1{,}00$, і по-третє вона краще описує зону $Z = 1{,}40 \div 1{,}60$ включаючи більшу кількість протонованих пара- та метавольфрамат форм, без використання декавольфрамату, який, навряд чи утворювався б за такої кислотності.

Виявилося, що заснована на вищезазначеному принципу, за апробації різноманітних комбінацій іонів, модель $Sr2$ (рис. 3.26) з іонними асоціатами $[M^{n+}, \text{ІПВА}], [M(H_2O)_m{}^{n+}, \text{ІПВА}]$ [89], яка включала наступні частинки: $Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ (рис. 3.23) дозволила найбільш адекватно описати результати експерименту за іонної сили $I = 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ ($CF = 5{,}528$ та $\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0{,}05} = 0{,}216 < 82{,}52$), і при цьому не була надлишковою відповідно до елементів матриці Якобі [158].

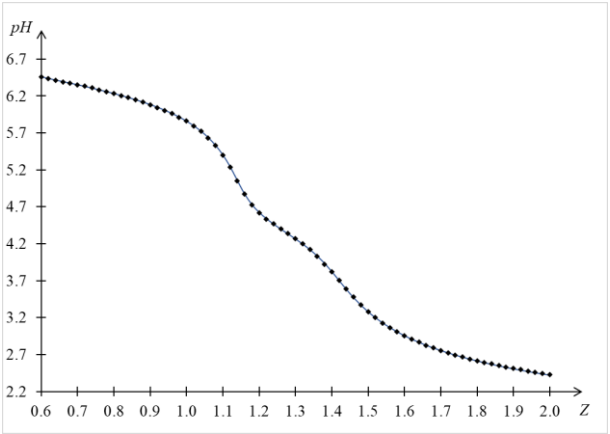

Рис. 3.26 – Моделювання $Sr2$ з частинками $Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Точки – експериментальні дані, лінія – модель $Sr2$.

Хоча в основі моделі $Sr2$ лежить робоча модель для катіонів кальцію, вона все ж таки має деякі відмінності. По-перше до неї, все таки, включена частинка $SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, яка була присутня у моделі барію та

кадмію, але була виключена з моделі кальцію, через міркування про дуже низьку імовірність її утворення за такого pH саме з кальцієм, по-друге був виключений монопротонований паравольфрамат Б, який дещо погіршував статистичні характеристики моделі, і скоріше за все був надлишковим. Таким чином виявилося, що додавання до розчину катіона стронцію, як і у попередніх випадках, стабілізувало утворення тільки високозарядних $[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0 \div 3)$ додекаформ ІПВА, на відміну від гептамерних форм, причиною чого може бути утворення з ними іонних асоціатів, як і показано у моделі $Sr2$.

Для решти іонних сил по аналогії з $I = 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ теж проводився підбір адекватної до результатів титрування моделі. Апробація моделей показала, що величина іонної сили в дослідженому інтервалі $I(NaNO_3) = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, не впливала на склад хімічної моделі, і модель $Sr2$ показує задовільні результати для усіх іонних сил у зазначеному діапазоні, що дозволяє її використання в якості робочої для усіх моделюваннь підкислених розчинів ІПВА з катіоном стронцію. Усереднені статистичі характеристики цієї моделі задовільняють критерій адекватності і становлять $CF = 11{,}225$ та $\chi^2_{exp.} < \chi^2_{f,\alpha=0,05} = 1{,}318 < 82{,}525$. Хімічний склад моделі і значення кислотності утворення робочих ІПВА наведено в таблиці 3.14.

Табл. 3.14. Склад робочої моделі утворення іонних пар $Sr2$.

№	**Хімічний склад**	***Z***
1	$Sr^{2+} + 4WO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$	0,50
2	$Sr^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O$	1,00
3	$Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$	1,08
4	$Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$	1,17
5	$Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + 16H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$	1,33
6	$Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + 17H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$	1,42
7	$12WO_4^{2-} + 18H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 8H_2O$	1,50
8	$12WO_4^{2-} + 19H^+ \leftrightarrows [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-} + 8H_2O$	1,58

На основі цієї моделі було розраховано логарифми концентраційних констант утворення іонних пар із мономерних іонів в інтервалі іонних сил $I = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ (табл. 3.15).

Табл. 3.15. Значення логарифмів концентраційних констант $lgK_C(S)$[a] для реакцій утворення іонних пар в інтервалі $I = 0{,}05 \div 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

№	I, моль $\cdot$ л$^{-1}$				
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
1	23,15 (0,15)	22,83 (0,14)	23,38 (0,12)	23,54 (0,23)	23,83 (0,35)
2	53,86 (0,47)	53,86 (0,42)	54,09 (0,35)	54,37 (0,20)	54,56 (0,28)
3	114,55 (0,24)	113,62 (0,17)	113,78 (0,12)	114,02 (0,08)	114,22 (0,24)
4	119,69 (0,09)	119,17 (0,07)	119,79 (0,32)	120,25 (0,34)	121,16 (0,18)
5	128,023 (0,41)	127,95 (0,19)	128,69 (0,09)	129,08 (0,33)	129,86 (0,44)
6	132,19 (0,24)	131,90 (0,08)	132,58 (0,22)	133,04 (0,26)	133,75 (0,15)
7	132,76 (0,06)	132,14 (0,10)	132,66 (0,17)	133,29 (0,47)	133,80 (0,17)
8	134,76 (0,39)	134,84 (0,48)	134,91 (0,49)	135,60 (0,37)	136,11 (0,15)

[a] *В дужках вказані значення відхилень* S_0

Виходячи з закону діючих мас у вигляді констант утворення K_C (K_i) та рівняння матеріального балансу за ортовольфрамат аніоном

$$C(WO_4^{2-}) = [WO_4^{2-}] + 4[Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}] +$$
$$+6[Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}] + 12[Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}] +$$
$$+12[SrOH^{+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}] + 12[Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}] +$$
$$+12[Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}] + 12[[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}] +$$
$$+12[[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}]\},$$

було розраховано рівноважні концентрації та мольні частки (α) Sr^{2+}, ІПВА у розчині з використанням концентрації протонів ($[H^+]$), які були експериментально визначені під час pH потенціометричних досліджень:

$$\alpha(WO_4^{2-}) = \frac{1}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}) = \frac{K_1[H^+]^2}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}) = \frac{K_2[H^+]^6}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = \frac{K_3[H^+]^{13}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}) = \frac{K_4[H^+]^{14}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}) = \frac{K_5[H^+]^{16}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha(Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}) = \frac{K_6[H^+]^{17}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha([W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}) = \frac{K_7[H^+]^{18}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}},$$

$$\alpha([HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}) = \frac{K_8[H^+]^{19}}{1+K_1[H^+]^2+K_2[H^+]^6+K_3[H^+]^{13}+K_4[H^+]^{14}+K_5[H^+]^{16}+K_6[H^+]^{17}+K_7[H^+]^{18}+K_8[H^+]^{19}}.$$

Розраховані значення α дозволили побудувати діаграми розподілу іонів у вигляді залежності мольної частки від кислотності $\alpha = f(Z)$, приклад діаграми для $I = 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ наведено на рисунку 3.27.

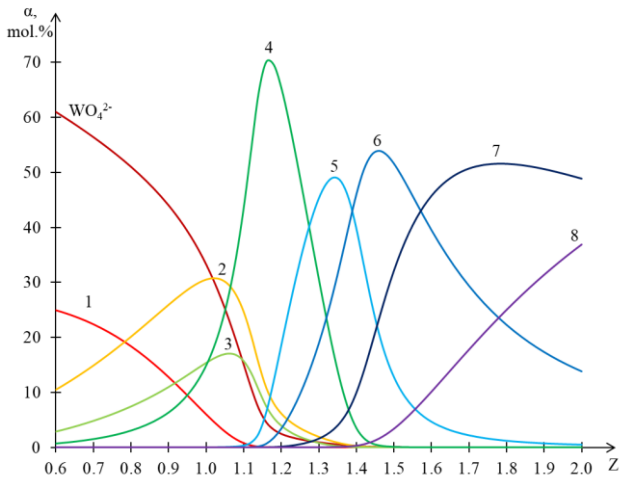

Рис. 3.27 – Діаграма розподілу частинок у розчині

$\{Sr^{2+}\text{–}[WO_4^{2-}\text{–}H^+(Z\ =\ 0{,}60)]\}\text{–}H^+\text{–}H_2O$:

$1 - Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $2 - Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$,

$3 - SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $4 - Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$,

$5 - Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $6 - Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$,

$7 - [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $8 - [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

за іонної сили $I = 0{,}25$ моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Таким чином показано, що в інтервалі кислотності $Z = 1{,}00 \div 1{,}50$ за присутності катіона стронцію стан ІПВА змінюється та зводиться по суті до перебігу всього двох типів реакцій, які включають процеси протонування з наступною поліконденсацією та утворення іонних пар тільки додекамерних ІПВА:

$$Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O$$

$$(a = 0; 2; 3);$$

$$12WO_4^{2-} + (18 + a)H^+ \leftrightarrows [H_aW_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-a)-} + 8H_2O\ (a = 0; 1).$$

Подібний ефект із стабілізацією у розчині тільки метавольфрамат та паравольфрамат аніонів з цій зоні раніше спостерігався також у разі використання для підкислення розчину ацетатною кислотою [89], або у разі утворення іонних асоціатів з катіонами d-металів [52].

3.4.2. Термодинамічні константи

Отримані внаслідок моделювання реакцій утворення іонних пар значення логарифмів концентраційних констант рівноваги lgK_C (табл. 3.15), залежать не тільки від концентрацій вихідних речовин, а й від концентрації фонового електроліту, який додається у великому надлишку відносно вихідних речовин (рис. 3.28).

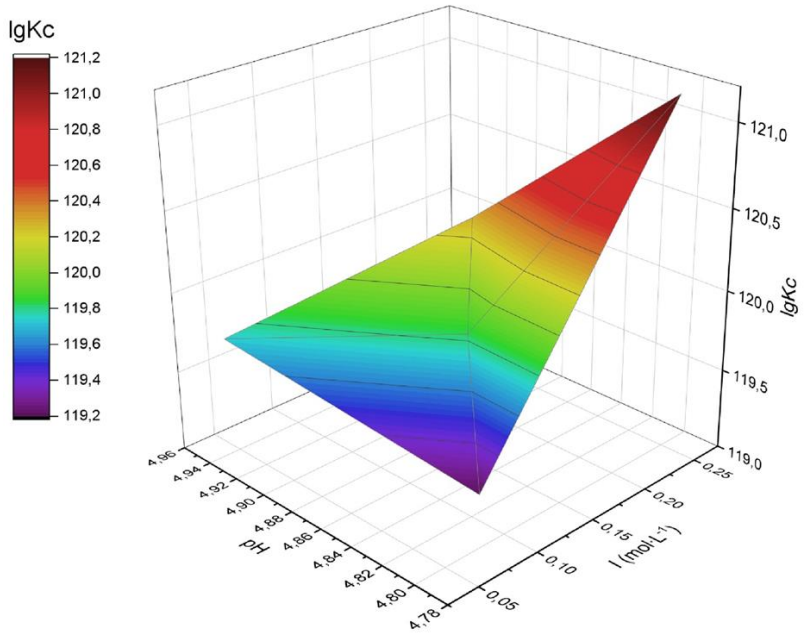

Рис. 3.28 – Тривимірна поверхня залежностей логарифмів концентраційних констант (вісь Z) від pH (вісь X) та іонної сили (вісь Y) в системі Sr^{2+}–WO_4^{2-}–$H^+(Z = 1{,}17)$–H_2O.

Для коректного розрахунку термодинамічних характеристик із логарифмів концентраційних констант рівноваги lgK_C за різних значень іонної сили I екстраполяцією залежності $lgK_C = f(I)$ до значення $I = 0$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ методом Пітцера [150–152] було встановлено логарифми термодинамічних констант рівноваги lgK^0, які не залежать від природи та концентрації іонів у розчині. Результати такого розрахунку lgK^0 для реакцій утворення іонних пар приведено на рис. 3.29.

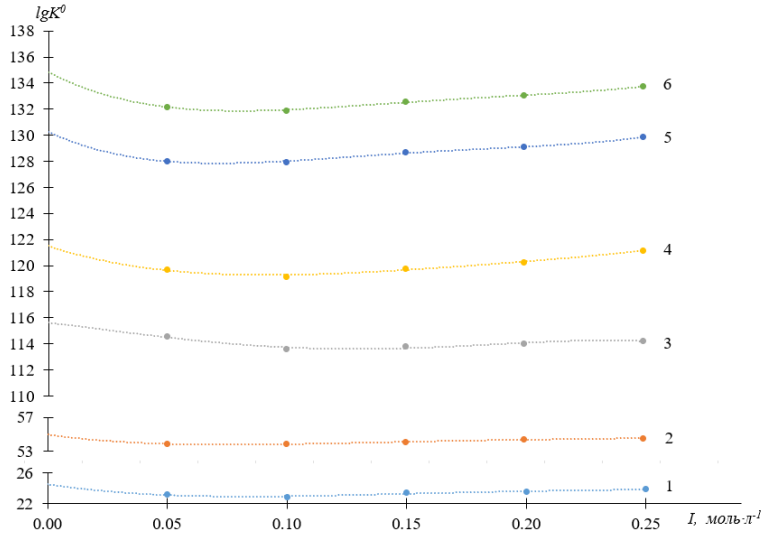

Рис. 3.29 – Екстраполяція залежності $lgK_C = f(I)$ методом Пітцера та визначення логарифмів термодинамічних констант утворення іонних пар

$1 – Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $2 – Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$,

$3 – SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $4 – Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$,

$5 – Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $6 – Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$,

$7 – [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $8 – [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$.

Розраховані значення $\Delta_r G^0$ утворення іонних пар $Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $Sr^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0; 2; 3)$, $SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ з мономерних іонів WO_4^{2-} та довідкові стандартні енергії Гіббса утворення для Sr^{2+} $(-563{,}948\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ [165], H_2O $(-237{,}3\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$, H^+ $(0\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$, та WO_4^{2-} $(-914{,}4\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ [160] використовувались для обчислення стандартних енергій Гіббса утворення іонних пар. Так як енергія Гіббса є адитивною величиною, за наслідком із закону Гесса та отриманих виразів для $\Delta_r G^0$ реакцій утворення іонних пар з мономерних WO_4^{2-}, можна розрахувати стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $\Delta_r G_f^0$:

$$\boldsymbol{Sr^{2+} + 4WO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}}$$

$$\Delta_r G_f^0(Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}) = \Delta_r G^0(Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}) +$$

$$+\Delta_r G_f^0(Sr^{2+}) + 4\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 2\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Sr^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows\ Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O}$$

$$\Delta_r G_f^0(Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}) = \Delta_r G^0(Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}) -$$

$$-2\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Sr^{2+}) + 6\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 6\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O}$$

$$\Delta_r G_f^0(SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = \Delta_r G^0(SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) -$$

$$-5\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Sr^{2+}) + 12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + 13\Delta_r G_f^0(H^+),$$

$$\boldsymbol{Sr^{2+} + 12WO_4^{2-} + (14 + a)H^+ \leftrightarrows Sr^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-} + 6H_2O}$$

$$(a = 0; 2; 3)$$

$$\Delta_r G_f^0\left(Sr^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) =$$

$$= \Delta_r G^0\left(Sr^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}\right) - 6\Delta_r G_f^0(\mathrm{H_2O}) + \Delta_r G_f^0(Sr^{2+}) +$$

$$+12\Delta_r G_f^0(WO_4^{2-}) + (14 + a)\Delta_r G_f^0(H^+).$$

Результати розрахунку lgK^0 для реакцій утворення іонних пар між катіонами Sr^{2+} та ІПВА, а також розраховані значення $\Delta_r G^0$ для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів WO_4^{2-}, а також $\Delta_r G_f^0$ утворення іонних пар $Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$, $Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, $SrOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $Sr^{2+}, [H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(a = 0; 2; 3)$ доповнюють існуючі дані про термодинамічні характеристики сполук $W(VI)$ і можуть бути використані для визначення можливості перебігу взаємодії між катіонами кадмію та ІПВА. (табл. 3.13)

Табл. 3.16. Термодинамічні константи та вільні енергії Гіббса для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів.

№	$lgK^0 \pm S_0$	$\Delta_r G^0 \pm S_0$, кДж · моль$^{-1}$	$\Delta_r G_f^0$, кДж · моль$^{-1}$
1	24,51 ± 0,15	-139,90 ± 0,9	-4429,5
2	54,94 ± 0,45	-313,67 ± 2,7	-5991,4
3	115,61 ± 0,16	-659,96 ± 1,0	-11214,2
4	121,49 ± 0,08	-693,53 ± 0,5	-11010,5
5	130,25 ± 0,29	-743,56 ± 1,7	-11060,5
6	134,81 ± 0,44	-769,61 ± 2,6	-11086,6

Оцінити константи утворення β та величину стандартної енергії Гіббса ΔG_x^0 утворення іонних пар за реакцією між паравольфрамат Б аніоном та катіоном Sr^{2+} можна за рівняннями (рівн. 3.1) та (рівн. 3.2), використовуючи значення утворення паравольфрамат Б аніона без участі катіона [51], звідки:

$$lg\beta = 2{,}83 \qquad \Delta G_x^0 = -16{,}13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Розрахунок теоретичних констант утворення контактної або сольвальватної іонної пари за Б'єррумом, або контактної пари за Фуссом, проводився аналогічно, як і для попередніх катіонів.

Максимальна відстань для кулонівської взаємодії і, як наслідок, можливості утворення іонного асоціату між Sr^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (рівн. 3.4) становить

$$r_0 = 7{,}096 \cdot 10^{-9}\text{м}$$

Радіус іону Sr^{2+} становить 1,27Å [162] , звідси сума радіусів іонів Sr^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (за рівн. 3.5 та 3.6):

$$a_\text{к} = 7{,}18\text{Å} \qquad a_\text{с} = 9{,}94\text{Å}$$

Так як $r_0 > a$, можна припустити що вірогідність для утворення пари між Cd^{2+} та паравольфрамат Б аніоном є досить високою, як для контактної, так і для сольватної пари.

Для розрахунку константи асоціації як за Б'єррумом, так і за Фуоссом, необхідно визначити величину b (рівн. 3.7)

$$b_\text{к} = 19{,}767 \qquad b_\text{с} = 14{,}278$$

яка використовується для розрахунку δ (рівн. 3.9)

$$\delta(b_\text{к}) = 0{,}275 \qquad \delta(b_\text{с}) = 0{,}440$$

з допомогою яких визначимо логарифм $lgQ(b)$ за рівн. 3.8

$$lgQ(b_\text{к}) = 3{,}296 \qquad lgQ(b_\text{с}) = 1{,}424$$

та саме значення $Q(b)$

$$Q(b_\text{к}) = 1975{,}460 \qquad Q(b_\text{с}) = 26{,}553$$

Розрахувавши значення інтеграла $Q(b)$, знайдемо константи контактної та сольватної іонної пари $\beta(b)$ (рівн. 3.10)

$$\beta(b_к) = 84809{,}11 \qquad \beta(b_с) = 1139{,}95$$

Використовуючи рівняння Фуосса (рівн. 3.11), визначимо константу асоціації, за умови відсутності сольватації

$$\beta_F(b_к) = 358831{,}565$$

Табл. 3.17. Константи утворення пари $Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

	$\beta(b)$
Контактна пара за Б'єррумом ($\beta(b_к)$)	$8{,}48 \cdot 10^4$
Сольватна пара за Б'єррумом ($\beta(b_с)$)	$1{,}14 \cdot 10^3$
Контактна пара за Фуоссом ($\beta_F(b_к)$)	$3{,}59 \cdot 10^5$
Експериментальна (β)	$6{,}70 \cdot 10^2$

Ентальпія утворення за рівнянням Денісона – Рамзі (рівн. 3.12) становить

$$\Delta H^0 = -19590{,}92 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Звідки ентропія (рівн. 3.13)

$$\Delta S^0 = -11{,}61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Ці значення величин ΔH^0 і ΔS^0 оціночні, так як базуються на моделі сфери в безперервному діелектрику.

3.5 Аналіз загальних закономірностей

Розраховані термодинамічні константи утворення іонних пар між паравольфрамат Б аніоном та катіонами двозарядних s^0- та d^{10}- металів розширюють попередні дослідженвя утворення іонних пар з двозарядними катіонами d^5-, d^7-, d^9-металів (Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) (табл. 3.18) [52].

Табл. 3.18. Термодинамічні константи утворення пар M^{2+}, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$

	$\beta(b)$						
	Mn^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
Контактна (Б'єррум)	$5{,}19 \cdot 10^5$	$6{,}54 \cdot 10^5$	$8{,}59 \cdot 10^5$	$5{,}98 \cdot 10^4$	$1{,}48 \cdot 10^5$	$1{,}38 \cdot 10^5$	$8{,}48 \cdot 10^4$
Сольватна (Б'єррум)	$4{,}27 \cdot 10^3$	$4{,}74 \cdot 10^3$	$5{,}33 \cdot 10^3$	$9{,}62 \cdot 10^2$	$1{,}49 \cdot 10^3$	$1{,}44 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^3$
Контактна (Фуосс)	$1{,}49 \cdot 10^6$	$1{,}92 \cdot 10^6$	$9{,}62 \cdot 10^2$	$2{,}49 \cdot 10^5$	$6{,}42 \cdot 10^5$	$5{,}95 \cdot 10^5$	$3{,}59 \cdot 10^5$
Експери-ментальна	$5{,}59 \cdot 10^6$	$7{,}76 \cdot 10^3$	$1{,}51 \cdot 10^4$	$1{,}95 \cdot 10^7$	$3{,}31 \cdot 10^3$	$1{,}59 \cdot 10^3$	$6{,}70 \cdot 10^2$

Енергія асоціації між іонами залежить як від зарядів частинок, так і від їх розмірів. Так як у всіх випадках аніоном у парах виступає паравольфрамат Б, і усі катіони двозарядні, константи утворення можна аналізувати використовуючи тільки катіонні радіуси. Разом із тим, порівняння експериментальних результатів із розрахованими показує їх збіжність за різних умов:

– для констант утворення іонних пар з Mn^{2+} чи Ba^{2+} узгоджується розрахована за Фуосом контактна константа утворення іонної пари (рис. 3.30);

– для Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} ближчими до експериментальних констант будуть розраховані константи утворення сольватних іонних пар за Б'єррумом (рис. 3.30);

– відхилення між розрахованими та експериментально визначеними константами є типовими і пояснюються неврахованою Б'єррумом та Фуоссом

можливістю вкладу ковалентної взаємодії в чисто електростатичну взаємодію, а також можливим формуванням складніших іонних пар;

– утворення контактної іонної пари з катіоном барію, на відміну від інших досліджених катіонів, можна пояснити відносно малою його здатністю до гідратації;

– у випадку катіона мангану міняється його оточнення з переходом комплексу з високоспінового в низькоспіновий, що може вказувати на утворення контакної пари.

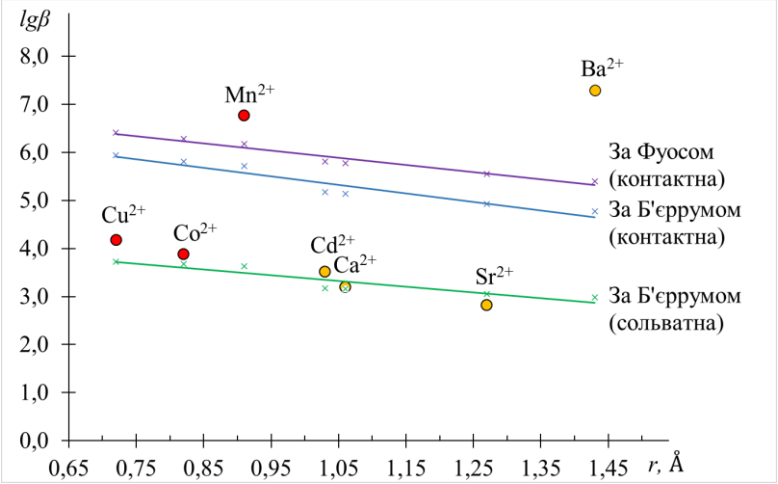

Рис. 3.30 – Логарифми констант утворення іонних пар між паравольфрамат Б аніоном та катіонами двозарядних металів.

За результатами кореляційного аналізу логарифмів термодинамічних констант утворення іонних пар між паравольфрамат Б аніоном з катіонами Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} визначено лінійні залежності, які дозволяють у деякій мірі прогнозувати експериментальну константу утворення сольватних іонних пар між паравольфрамат Б аніонами та двозарядними катіонами s- чи d- металів за величинами іонних радіусів $lg\beta = f(r)$ (рис. 3.31a) або теплоти гідратації $lg\beta = f(\Delta H_h)$ (рис. 3.31b).

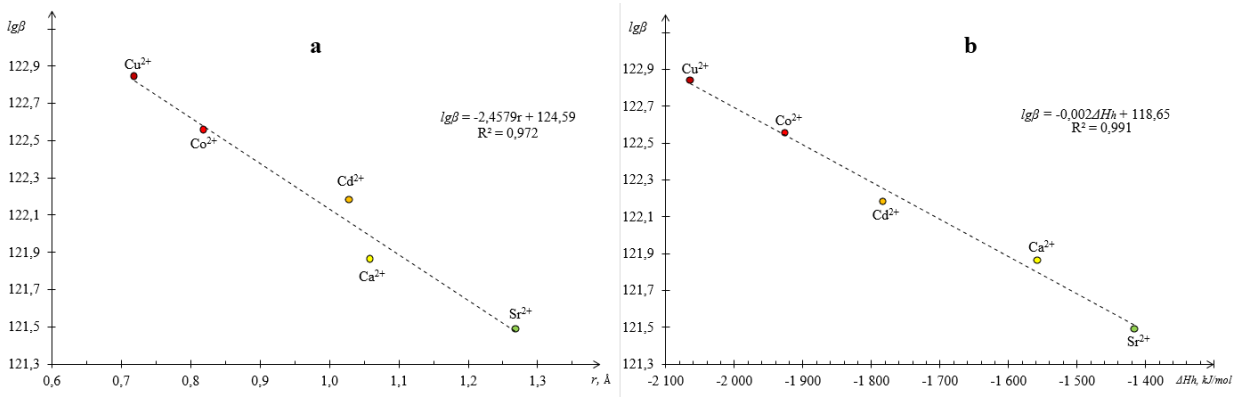

Рис. 3.31 – Аналіз залежностей констант утворення сольватних іонних пар між паравольфрамат Б аніоном та двозарядними катіонами s- та d- металів від їх a) радіусів (r, Å), b) теплот гідратації (ΔH_h, кДж $\cdot$ моль$^{-1}$).

Висновки до розділу 3

Методом кондуктометричного титрування встановлено утворення іонних асоціатів зі співвідношенням 1:1 між паравольфрамат Б або гексавольфрамат аніоном та двозарядними катіонами.

Математичним моделюванням, проведеним в програмі CLINP 2.1 підтверджено результати кондуктометрії та показано, що в підкислених розчинах ортовольфрамату за присутності катіонів барію, кадмію, кальцію та стронцію утворюються іонні пари $M(OH)_b^{(2-b)+}, H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ $(b = 0 \div 1, a = 0 \div 3)$, що свідчить про широкий діапазон кислотності існування паравольфрамат Б аніонів.

За запропонованими моделями розраховано логарифми концентраційних констант утворення іонних пар (lgK_C): $M^{2+}, H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, де $a = 0 \div 3$, $M^{2+} = Ba^{2+}$, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}; $M^{2+}, [W_4O_{16}(OH)_2]^{4-}$ та $M^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, де $M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}; $M(OH)^+, H_a[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ та $M^{2+}, H_b[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{(6-b)-}$, де $a = 0 \div 3$, $b = 0 \div 1$, $M^{2+} = Ba^{2+}$, Cd^{2+}, і побудовано діаграми розподілу.

Методом Пітцера визначено термодинамічні константи (lgK^0) утворення іонних пар, розраховано енергії Гіббса реакцій утворення іоннних пар з мономерних іонів $(\Delta_r G^0)$ та значення стандартних енергій Гіббса утворення іонних пар $(\Delta_r G_f^0)$.

Розраховано значення логарифмів констант утворення $(lg\beta)$ та стандартної енергії Гіббса (ΔG_x^0) утворення іонної пари за реакцією між двозарядними катіонами Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} та паравольфрамат Б аніоном.

Розрахованими теоретичними контантами утворення іонних пар підтверджено утворення сольватних пар за Б'єррумом між Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} та $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ СПОЛУК БАРІЮ, КАДМІЮ, КАЛЬЦІЮ ТА СТРОНЦІЮ З ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ АНІОНАМИ

Відомо, що при утворенні ізополівольфраматів ортовольфрамат аніони спочатку приєднують протони з утворенням гідроаніонів, які далі здатні до процесу поліконденсації. У складі ізополівольфраматів октаедричні оксополіедри $\{WO_6\}$, можуть бути зв'язані між собою вершинами, ребрами, або дуже рідко гранями з утворенням лінійних, плігонно-сітчатих або блочних структур. У таких структурах в октаедрах $\{WO_6\}$ залишається не більше двох термінальних атомів O у зв'язку $W = O$, обовязково розташованих у цис-положеннях з утворенням цис-WO_2. У випадку транс-позицій в результаті делокалізації π-зв'язку відбулося б його подовження, зниження енергії та врешті його руйнування. Електростатичне відштовхування між іонами вольфраму сусідніх октаедрів зсуває їх від центру поліедру, що незначно ускладнює зв'язування октаедрів через ребра і віддає невелику перевагу зв'язуванню через вершини. В такому випадку найбільш популярним є утворення трикутних або лінійних координаційних угруповань, які і виступають фрагментами будови пара- та метавольфрамат аніонів. У самих угрупованнях октаедри зв'язані ребрами, угруповання зв'язані між собою вершинами, в будові також наявні порожнини. На відміну від пара- та метавольфрамат аніонів, гекса- та гептавольфрамат аніони побудовані з октаедрів, що зв'язані тільки ребрами, а в своїй будові порожнин не мають.

Константи комплексоутворення та стани іонів, отримані в результати математичного моделювання на основі pH-потенціометричного титрування, були використані як основа для визначення умов синтезу поліоксовольфраматів з двозарядними катіонами s- та d- металів. В попередньому розділі було з'ясовано, що при підкисленні розчину натрію ортовольфрамату в присутності двозарядних катіонів s- та d- металів в інтервалі кислотності $Z = 1{,}00 \div 1{,}50$ відбувається утворення виключно різнопротонованих форм паравольфрамат Б аніона.

При розробці методик синтезу було встановлено, що при дотриманні потрібного для домінування іонного асоціату значення кислотності з розчину виділяються паравольфрамати металу незалежно від співвідношення між катіоном та ізополіаніоном. Виявилося, що при стехіометричному співвідношенні, або при надлишку катіона металу, або при підвищенні температури з розчину випадає аморфний осад, а при співвідношенні меншому за стехіометричне розчин деякий час залишається гомогенним, а з часом утворюються кристали різного розміру та габітусу. Всі ці моменти було враховано при розробці оптимальної методики синтезу паравольфраматів.

В загальному вигляді методика синтезу виглядала наступним чином:

1) Розраховувались об'єми стандартних розчинів Na_2WO_4, HNO_3 та $M(NO_3)_2$, де $M = Ba;\ Cd;\ Ca;\ Sr$ та дистильованої води, необхідні для утворення системи об'ємом 100 мл із заданим співвідношенням компонентів $n(WO_4^{2-}):n(H^+):n(M^{2+})$.

2) Далі за сталої температури при інтенсивному перемішуванні до розрахованого об'єму води додавався розрахований об'єм стандартизованого розчину Na_2WO_4, підкислювався розрахованим об'ємом стандартизованого розчину HNO_3, після чого повільно по краплях додавався стандартизований розчин $M(NO_3)_2$, між додаванням наступної краплі очікувалось повне зникання опалесценції.

3) Після додавання усіх компонентів гомогенна система вимішувалась ще 1 год, після чого перемішування вимикалось і система залишалась відкритою на повітрі. Після деякого часу (в залежності від катіона) спостерігалось зародкоутворення.

4) Ще через деякий час (в залежності від катіона), коли викристалізовувалась достатня кількість солі для можливого подальшого аналізу, осад відфільтровували, промивали холодною водою та залишали висихати на повітрі до сталої маси. Після відбирання осадів з маточного розчину, з часом в системі і далі спостерігалось подальше утворення осаду.

5.1. Синтез солей барію з ІПВА

Методика синтезу паравольфраматів барію відрізнялась від загальної тільки однією відмінністю: після додавання приблизно половини розрахованої кількості катіона барію, опалесценція стає дуже значною, тому систему нагрівали до $T = 323{,}15$ К, що дозволяло її або значно зменшити, або повністю запобігти. Після додавання розрахованої кількості $Ba(NO_3)_2$, нагрів вимикали. Через 3-4 тижні утворення нового осаду майже припинялось, тому осад відфільтровували, сушили до сталої маси та відбирали на аналіз. Об'єми стандартних розчинів використаних для синтезу за різних кислотностей, наведені в табл. 5.1:

Табл. 5.1. Об'єми розчинів для синтезу при Z = 1,17; 1,25; 1,33.

Z	Концентрація, моль $\cdot$ л$^{-1}$			Об'єм, мл			
	Na_2WO_4	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	Na_2WO_4	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	H_2O
1,17	0,245	0,312	0,1206	40,83	36,37	6,91	15,89
1,25					38,86		13,40
1,33					41,34		10,92

Так, за цією методикою за кислотності 1,17 було синтезовано аморфний безбарвний порошок. Після виділення з маточного розчину і висихання на повітрі до сталої маси було отримано 0,389 г порошку (вихід 56,83 мас.%), який далі перетирався у ступці із товкачиком та підлягав елементному хімічному аналізу. Результати хімічного аналізу дозволили встановити масові частки оксидів елементів синтезованої сполуки, яке становило (обчислено), мас.% BaO – 18,31 (18,67), WO_3 – 68,34 (67,74), H_2O – 13,35 (13,60), або $BaO \cdot 2{,}4WO_3 \cdot 6{,}2H_2O$ у вигляді мольного співвідношення. Для зразка порошку також проведений ІЧ спектроскопічний аналіз (рис. 5.1). В зоні коливань вольфрам-оксигенових октаедрів є смуги в яких приймають участь термінальні атоми оксигену. Коливанню групи $W = O$ з локальною симетрією $C_{\infty v}$ відповідає смуга 942 см$^{-1}$. Смуги в інтервалі 700÷900 відповідають симетричним і асиметричним валентним коливанням нелінійних груп $W - O - W$ (C_{2v}), а хвильові числа в зоні менше 700 свідчать про наявність

деформаційних коливань C групи. Сигнал в зоні 3398 см$^{-1}$ вказує на валентні, а в зоні 1633 см$^{-1}$ на деформаційні коливання молекули води.

ІЧ спектр солі відповідно до порівння отриманих данних максимумів поглинання (табл. 5.2) свідчить про те що сіль можна ідентифікувати як паравольфрамат Б [142, 167], що дає можливість запропонувати формулу солі $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

Табл. 5.2. Вібраційний спектр $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

Максимум поглинання, см$^{-1}$	**Група**
3398 (с, шир)	$\nu(H_2O)$
1633 (сер)	$\delta(H_2O)$
942 (сер)	$\nu(W=O)$
873 (с) 829 (с, шир) 741 (с, пл) 702 (с)	$\nu(W-O-W)$
536 (сл, пл) 502 (сл) 441 (сл)	$\delta(W-O-W)$

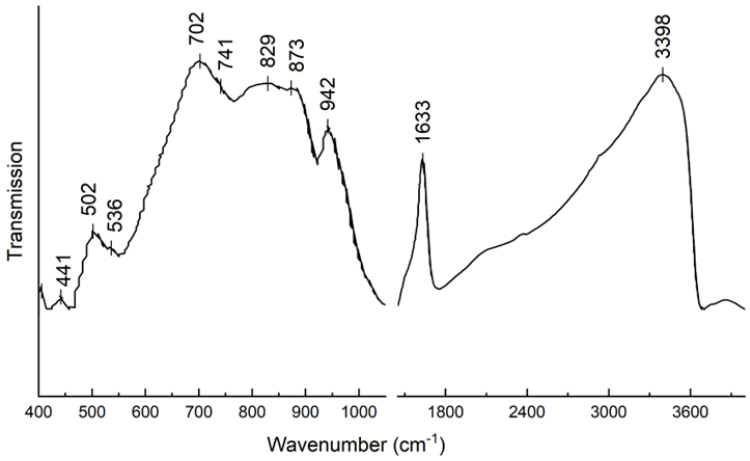

Рис. 5.1 – ІЧ спектр $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

За аналогічною методикою за кислотності 1,25 було синтезовано інший зразок аморфного безбарвного порошку. Через 2 тижні були помічені зародки, які через 3 тижні вилучали з маточного розчину, після їх збільшення. Після висихання на повітрі до сталої маси було отримано 0,613 г порошку (вихід

39,39 мас.%). ІЧ спекроскопічний аналіз показує аналогічні піки поглинання, що доводить присутність саме паравольфрамат Б аніона (табл. 5.3) [142, 167]. На відміну від попереднього спектра (рис. 5.1) на даному (рис. 5.2) чітко видно 2 піки в зоні 3200-3600 $см^{-1}$: пік в зоні 3357 $см^{-1}$ вказує на симетричі, а 3444 $см^{-1}$ на асиметричні валентні коливання молекули води, які очікувались і в попередньому випадку, проте скоріше за все просто злились в один широкий сигнал.

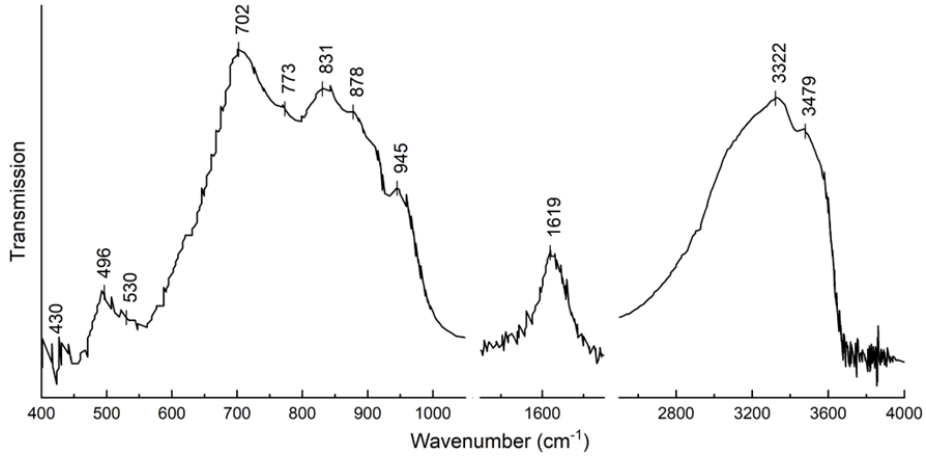

Рис. 5.2 – ІЧ спектр $Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$.

Табл. 5.3. Вібраційний спектр$Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$.

Максимум поглинання, $см^{-1}$	**Група**
3479 (с) 3322 (с)	$\nu(H_2O)$
1619 (сер)	$\delta(H_2O)$
945 (сер)	$\nu(W=O)$
878 (с, пл) 831 (с) 773 (с, пл) 702 (с)	$\nu(W-O-W)$
530 (сл, пл) 496 (сл) 430 (сл)	$\delta(W-O-W)$

Результати елементного аналізу дозволяють встановити масові частки оксидів елементів у сполуці, так визначено (обчислено) мас.%: Na_2O – 3,01

(3,32), BaO – 8,30 (8,21), WO_3 – 75,23 (74,48), H_2O – 13,46 (13,99), або $Na_2O \cdot Ba\text{O} \cdot 6WO_3 \cdot 14{,}5H_2O$ у вигляді мольного співвідношення, на основі усіх отриманих даних для цієї сполуки, можна описати її формулою: $Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$.

Ще однією кислотністю, за якої проводився синтез, була $Z = 1{,}33$. Отриманий через місяць безбарвний аморфний порошок масою 0,661 г (вихід 80,82 мас.%) піддавався елементному аналізу, в результаті якого отримано (обчислено) масові частки оксидів у сполуці мас.%: : Na_2O – 1,42 (1,58), BaO – 15,02 (15,62), WO_3 – 72,31 (70,87), H_2O – 11,25 (11,93), або як $Na_2O \cdot 4Ba\text{O} \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$ у мольному співвідношенні.

Табл. 5.4. Вібраційний спектр $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$.

Максимум поглинання, см$^{-1}$	**Група**
3444 (с) 3357(с)	$\nu(H_2O)$
1633 (сер)	$\delta(H_2O)$
937 (сер)	$\nu(W=O)$
882 (с) 796 (с, пл) 748 (с, пл) 702 (с)	$\nu(W-O-W)$
528 (сл, пл) 497 (сл) 449 (сл)	$\delta(W-O-W)$

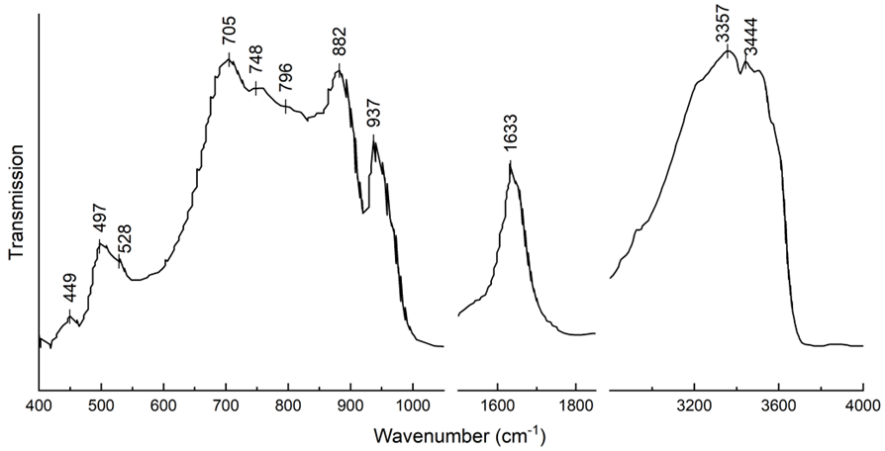

Рис. 5.3 – ІЧ спектр $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$.

Проведений ІЧ спектроскопічний аналіз (рис. 5.3) показав наявність паравольфрамат Б аніона (табл. 5.4) [142, 167]. З цих результатів можна ідентифікувати синтезовану сполуку як $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$.

Подібна сіль з дещо іншою кількістю кристалічної води, $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 29{,}5H_2O$ була раніше синтезована і описана в роботі [97], проте методика синтезу значно відрізняються. Так, схожа сполука була отримана взаслідок реакції між $Na_{12}[Bi_2W_{22}O_{74}(OH)_2] \cdot 44H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ та $Na_9[BiW_9O_{33}] \cdot 16H_2O$ за 343 К та pH 6,5, значення якого підтримували розчином Na_2CO_3. Авторам вдалось виділити кристали (рис. 5.4) і дослідити їх структуру (табл. 5.5).

Табл. 5.5. Кристалічні дані та уточнення структури $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 29{,}5H_2O$ [97].

Емпірична формула	**$H_{61}Ba_4Na_2O_{71.50}W_{12}$**
Молекулярна маса	4007,03
Кристалічна система	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/c$
Температура (K)	293(2)
a (Å)	11,4467(5)
b (Å)	23,8573(8)
c (Å)	12,4620(5)
α (^{0})	90
β (^{0})	110,458(4)
γ (^{0})	90
Z	2
Об'єм елементарної комірки (Å^3)	3188,6(2)
Густина (g/cm^3)	4,174
Коефіцієнт поглинання, μ/mm^{-1}	24,111
F(000)	3534
Кількість дифрагованих рефлексів	11967
Кількість незалежних рефлексів	5601
R(int)	0,0514
Кінцеві показники ($I>2\sigma(I)$)	R_1=0,0618, $wR_1(F^2)$=0,1639
Кінцеві показники (всі дані)	R_2=0,0823, $wR_2(F^2)$=0,1785

Крім цього, було показано, що сполука має інтенсивне люмінісцентне випромінювання в твердій фазі, а фотовольтаїчні дослідження поверхні показали, що вона також є напівпровідником p-типу, з можливим застосуванням в якості фотокаталізатора або фотоелемента для перетворення світла в електрику [97].

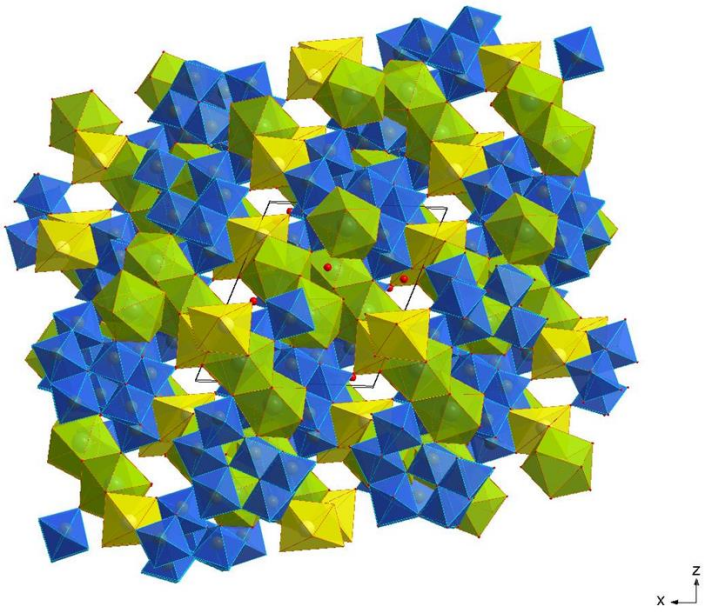

Рис. 5.4 – Поліедриче зображення $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 29{,}5H_2O$ вздовж осі y. Коди кольорів: {WO_6}, сині октаедри; {BaO_8}, зелені многогранники; {NaO_6}, жовті многогранники; O (з некоординованих молекул H_2O), червоні кульки [97].

5.2. Синтез солей кадмію з ІПВА

Синтез солі з кадмієм проводився за описаною загальною методикою за кислотності 1,00 використовуючи наступні об’єми та концентрації реагентів: 18,19 мл води, 46,95 мл $2{,}13 \cdot 10^{-1}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$ розчину натрій ортовольфрамату, 32,05 мл $3{,}12 \cdot 10^{-1}$моль $\cdot$ л$^{-1}$ розчину нітратної кислоти, 2,82 мл $2{,}96 \cdot 10^{-1}$моль $\cdot$ л$^{-1}$ розчину кадмій нітрату. Перші кристали утворювались приблизно через 2 тижні, ще через місяць безбарвні кристали були відфільтровані, промиті холодною дистильованою водою та висушені на повітрі до сталої маси, яка становила 0,841 г (вихід 54,65 мас.%).

Слід зазначити, що за кислотності Z = 1,00 раніше вдавалось отримати як гексавольфрамати зі структурою Андерсона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ [168], так і суміші орто- та паравольфрамат Б аніона [43]:

$$6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$$

В ІЧ спектрі виділеної солі (рис. 5.5) положення максимумів поглинання коливань у $W-O$ каркасі надійно узгоджуються з раніше визначеними для солей із аніоном паравольфрамату Б, а саме валентні коливання $\nu(W=O)$, а також валентні та деформаційні коливання в групі $(W-O-W)$ є характеристичними (таб. 5.6) як за їх положеннями, так і за інтенсивністю [142, 167].

Табл. 5.6. Вібраційний спектр $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 25H_2O$.

Максимум поглинання, $см^{-1}$	**Група**
3469 (сер) 3367 (сер)	$\nu(H_2O)$
1636 (сер)	$\delta(H_2O)$
950 (сер)	$\nu(W=O)$
901 (сер, пл) 871 (с) 832 (с) 792 (с) 710 (с)	$\nu(W-O-W)$
528 (сл, пл) 500 (сл) 443 (сл)	$\delta(W-O-W)$

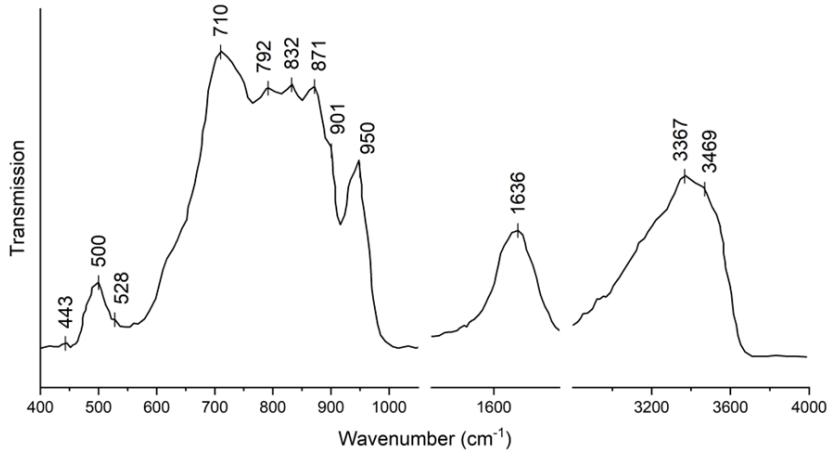

Рис. 5.5 – ІЧ спектр $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 25H_2O$.

Склад солі встановлювався методами хімічного елементного аналізу, в результаті якого отримано (обчислено) співвідношення оксидів у сполуці, які становили мас.%: : Na_2O – 5,14 (5,04), CdO – 6,67 (6,95), WO_3 – 75,25 (75,34), H_2O – 12,74 (12,67).

Крім цього було проведено дослідження елементного складу метотодом скануючої електронної мікроскопії (SEM). На рис. 5.6 наведені фотографії поверхні солі, яка має форму пластинок з розміром зерен $150 \div 290$ нм (рис. 5.7). Отримані результати (табл. 5.7) повністю узгоджуються з результатом хімічного елементного аналізу і свідчать про утворення сполуки з валовою формулою $3Na_2O \cdot 2CdO \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$, що відповідає молекулярній формулі $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$.

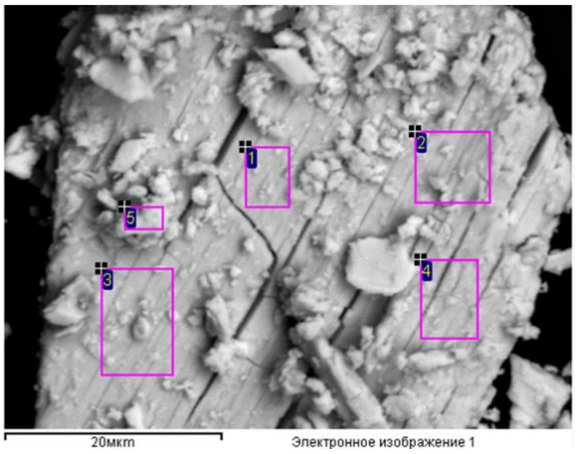

Рис. 5.6 – SEM-зображення $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$: вказані зони, в яких був виконаний елементний аналіз (табл 5.7).

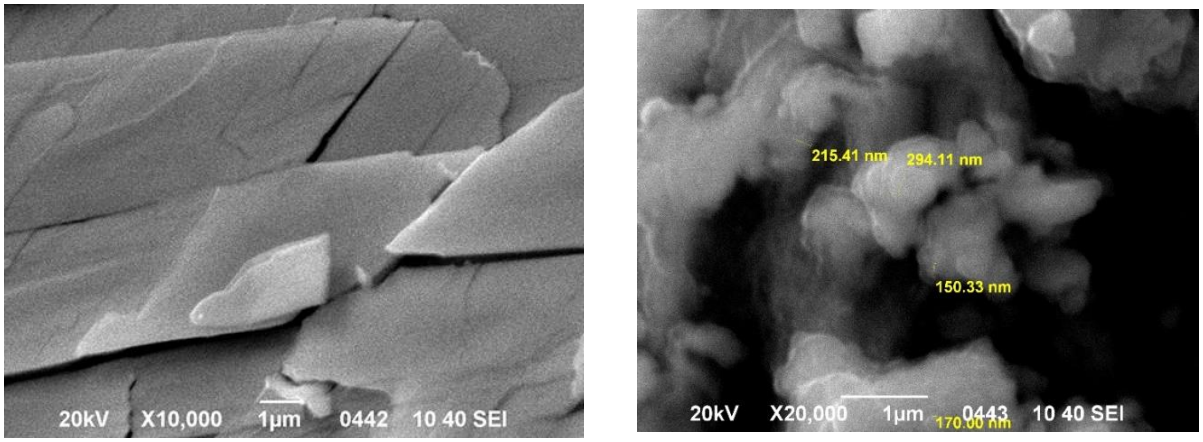

Рис. 5.7 – SEM-зображення поверхні $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ у 10000 та 20000-кратному приближенні.

Табл. 5.7. Мольне відношення* елементів Na : Cd : W в різних зонах.

	$\nu(Na)$	$\nu(Cd)$	$\nu(W)$
Зона 1	6,24	2,07	12,00
Зона 2	6,02	2,32	12,00
Зона 3	6,11	2,61	12,00
Зона 4	6,43	2,08	12,00
Зона 5	5,51	2,13	12,00
Середнє значення	6,06	2,24	12,00
Теоретичне відношення	6,00	2,00	12,00
Стандартне відхилення, S	0,34	0,23	-
** – відношення перераховано на 12 атомів W*			

На мікрофотографіях порошків солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні, та спостерігається рівномірний розподіл Na, Cd, W, O без сегрегацій і ліквацій, що підтверджує однофазність продуктів (рис. 5.8).

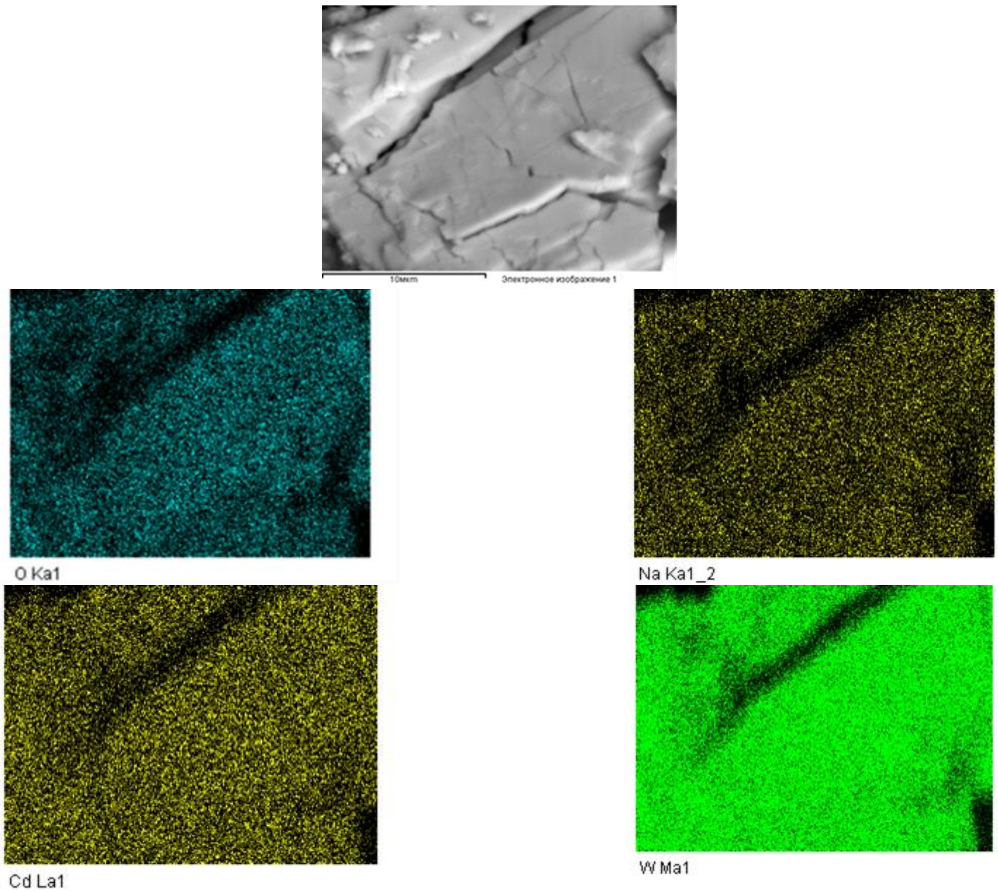

Рис. 5.8 – Зображення поверхні $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні ($O\ Ka1$, $Na\ Ka1_2$, $Cd\ La1$, $W\ Ma1$).

5.3 Синтез солей кальцію з ІПВА

Синтез сполук кальцію з ІПВА проводився за загальною методикою за різних значень кислотності. Цікавою особливістю в процесі синтезу була майже повна відсутність опалесценції, навіть за кімнатної температури, тому прикапування кальцій нітрату виконувалось набагато швидше, на відміну від випадку з барієм. Об'єми розчинів представлені у табл. 5.8.

В отриманих таким чином гомогенних системах через 3 тижні спостерігалось зародкоутворення, а ще через приблизно 2 місяці утворені кристалічні осади відбирали для подальших досліджень. Ці кристали було відфільтравано від маточного розчину, промито холодною водою та висушено на повітрі до сталої маси.

Табл. 5.8. Об'єми розчинів для синтезу при Z = 1,00; 1,17; 1,25; 1,33.

Z	Концентрація, моль $\cdot$ л$^{-1}$			Об'єм, мл			
	Na_2WO_4	HNO_3	$Ca(NO_3)_2$	Na_2WO_4	HNO_3	$Ca(NO_3)_2$	H_2O
1,00	0,293	0,735	0,026	34,13	13,61	32,05	20,21
1,17					15,92		17,90
1,25					17,01		16,81
1,33					18,09		15,72

За кислотності 1,00 за загальною методикою через 2,5 місяці було отримано безбавний кристалічний осад. Після висихання на повітрі до сталої маси, кількість виділеної солі становила 0,401 г (вихід 66,45 мас.%).

Було проведено хімічний аналіз отриманої сполуки, де знайдено (обчислено), мас. %: CaO 7,65 (7,74), WO_3 75,82 (76,83), та H_2O 16,53 (15,42), або $CaO \cdot 2{,}4WO_3 \cdot 6{,}2H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

ІЧ та КР спектри солі, наведені на рис. 5.9 за положеннями максимумів поглинання підтверджує належність сполуки до паравольфраматів Б та співвідноситься з спектрами інших паравольфраматів Б (табл. 5.9), для яких вже була розшифрована кристалічна структура [102, 142, 156].

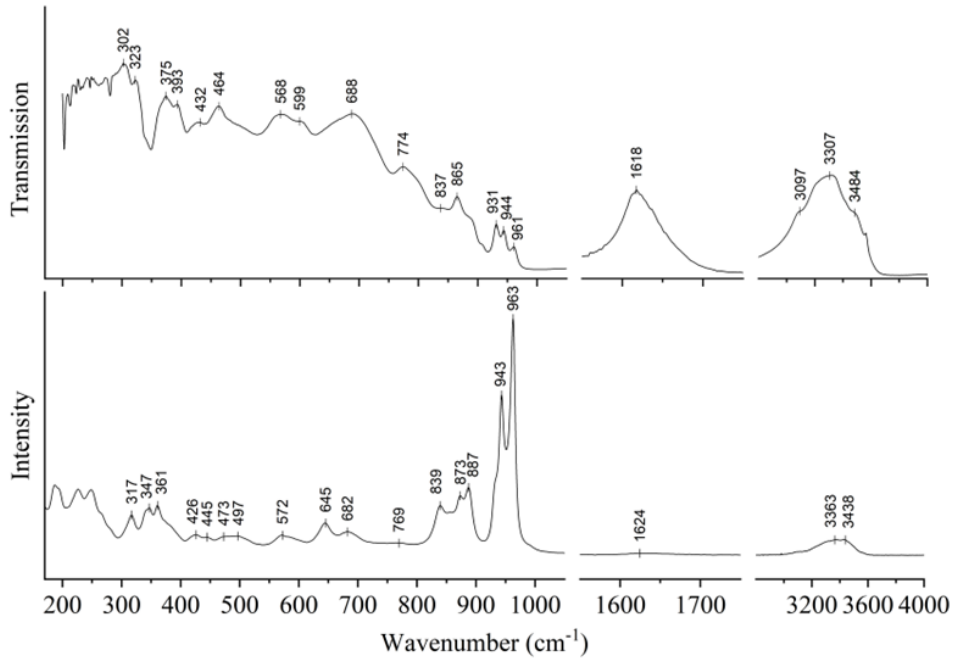

Рис. 5.9 – ІЧ та КР спектри $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

Варто відмітити дещо видозмінену форму ІЧ спектра в зоні < 700 $см^{-1}$, а також більшу кількість сигналів в зоні $900 \div 1000$ $см^{-1}$, так в цій зоні крім одного валентного коливання термінальної групи $W = O$ при 945 $см^{-1}$, спостерігається ще два валентних коливання термінальної цис-WO_2 групи, причиною чого може бути використання іншої методики екперименту на іншому обладнанні. Так, у випадку солей барію та кадмію з ІПВА, дослідження проводили за допомогою ІЧ спектроскопічного аналізу повітряно-сухих зразків у матриці з KBr в діапазоні хвильових чисел $400 \div 4000$ $см^{-1}$ ($\Delta = 0{,}8$ $см^{-1}$) на спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer). Солі ж кальцієм та стронцієм досліджувались за допомогою ATR-FTIR та Raman спектроскопічного аналізу повітряно-сухих зразків на спектрометрі Nicolet iS50 FTIR, обладнаному модулем Raman iS50 при майже в 2 рази меншому інтервалі запису даних $\Delta = 0{,}482$ $см^{-1}$ в ширшій зоні хвильових чисел: $200 \div 1800$ та $400 \div 4000$ $см^{-1}$ для ІЧ, та $0 \div 4000$ $см^{-1}$ для КР спектрів, тому і можна спостерігати більше даних.

Табл. 5.9. Вібраційний спектр $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

ІЧ	**КР**	**Група**
3484(сер, пл) 3307(сер, шир) 3083(сер, пл)	3438(сл) 3363(сл)	$\nu(H_2O)$
1618(сер, шир)	1624 (дсл)	$\delta(H_2O)$
961(сл)	963(дс)	$\nu(W=O)$
944(сл) 931(сл)	943(дс)	ν(цис-WO_2)
865(сер) 837(сл) 774(сер) 688(с)	887(сер) 873(сер) 839(сер) 769(сл) 682(сл) 645(сл)	$\nu(W-O-W)$
599(с) 568(с)	572(сл)	Лібрації H_2O, OH
464(с) 432(с) 393(с) 375(с)	497(сл) 473(сл) 445(сл) 426(сл) 361(сер) 345(сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

Зважаючи на результати хімічного аналізу, а також на зафіксований паравольфрамат Б аніон, запропоновано формулу солі $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Такий паравольфрамат раніше вже було синтезовано [96] за дещо інших умов, для цього підкислений до $Z = 1{,}29$ розчин ортовольфрамату витримувався протягом 2 місяців, далі додавався розчин кальцій нітрату, після чого система витримувалась в холодильнику декілька днів. Проте в роботі не наводиться кристалічна будова отриманої солі, тому було проведено дослідження структури $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ рентгеноструктурним аналізом, результати якого представлені нижче у вигляді схеми нумерації кристалографічно незалежного фрагмента структури на рис. 5.10 та поліедричного зображення вздовж осі x на рис. 5.11. Детальні кристалографічні дані та результати уточнення представлені у таблиці 5.10.

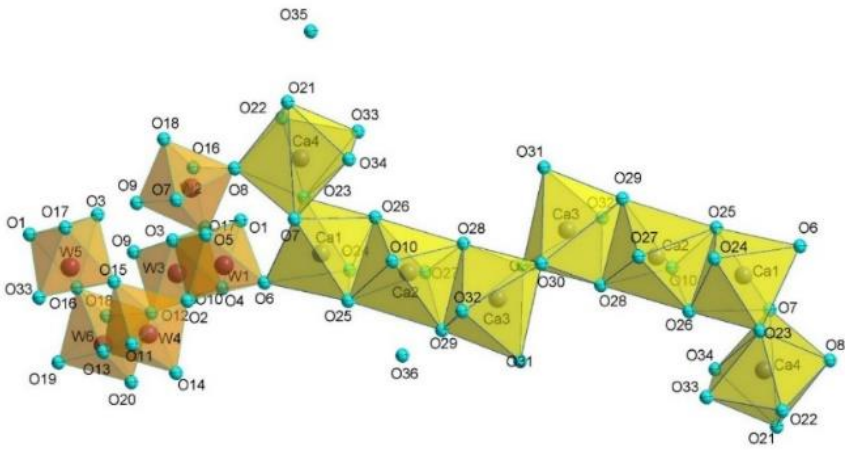

Рис. 5.10 – Схема нумерації кристалографічно незалежного фрагмента структури $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

У структурі $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ паравольфрамат аніон знаходиться в загальному положенні, довжини звязків і валентні кути ньому подібні аналогічним структурам, спостерігається 4 типи координаційних поліедрів з кальцієм у центрі (рис. 5.10). Першим типом є Ca4 – семивершинники, які мають спільні вершини з кінцевими атомами оксигену трьох паравольфрамат аніонів, та поєднуються спільним ребром з наступним поліедром Ca1, який є трохи викривленою тетрагональною біпірамідою, яка з'єднанується з двома паравольфрамат аніонами. З іншої сторони Ca1 має спільне ребро з досить сильно викривленою тетрагональною біпірамідою Ca2, яка також поєднанується з одним паравольфрамат аніоном. Останнім типом є Ca3 – тетрагональна біпіраміда з дуже незначним викривленням від форми октаедра. Ca3 не має зв'язків з паравольфрамат Б аніонами, а повязаний з однієї сторони ребром з Ca2, а з іншої сторони ребром з аналогічним Ca3, по якому утворюється вісь симетрії, відтворюючи дзеркальне відображення вище описаного ланцюга (рис. 5.10). Всі інші позиції в кальцієвих поліедрах, які не повязані з іншими поліедрами, зайняті молекулами води. При упаковці в кристал аніони укладаються в шари, утворюючи візерунок щільної упаковки (рис. 5.11).

Табл. 5.10. Кристалографічні дані та результати уточнення для $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$

Емпірична формула	**$H_{62}Ca_5O_{72}W_{12}$**
Молекулярна маса	3590,68
Кристалічна система	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/n$
Температура (K)	150(2)
a (Å)	15,3618(4)
b (Å)	11,7537(3)
c (Å)	18,1471(5)
α (^{0})	90
β (^{0})	109,2950(10)
γ (^{0})	90
Z	2
Об'єм елементарної комірки (Å^3)	3092,58(3)
Густина (g/cm^3)	3,822
Коефіцієнт поглинання, μ/mm^{-1}	22,402
F(000)	3256
Кількість виміряних відображень	11568
Кількість незалежних відображень	5422
R(int)	0,0712
Кінцеві показники ($I>2\sigma(I)$)	R_1=0,0510, $wR_1(F^2)$=0,0798
Кінцеві показники (всі дані)	R_2=0,0863, $wR_2(F^2)$=0,0911

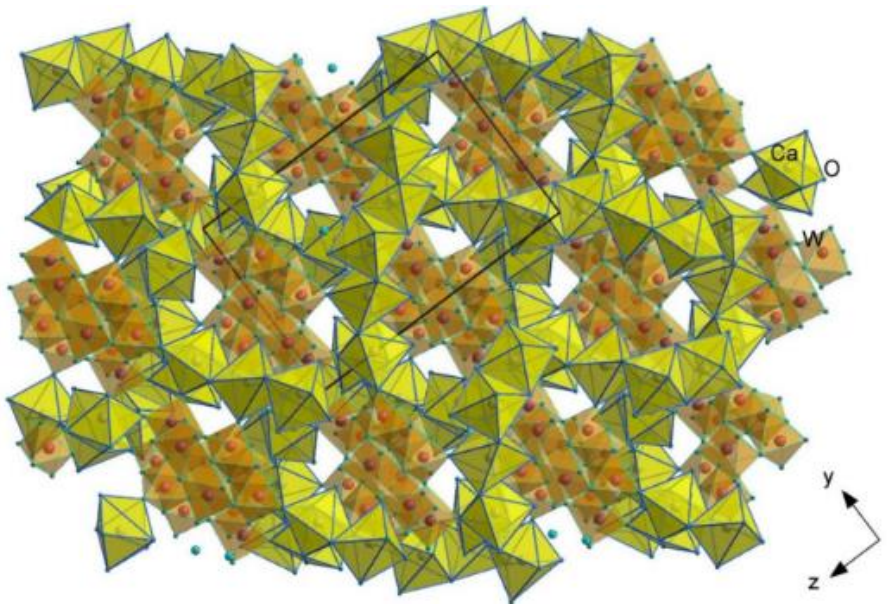

Рис. 5.11 – Поліедричне зображення $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ вздовж осі x. Коди кольорів: $\{WO_6\}$, помаранчеві октаедри; $\{CaO_n\}$, жовті поліедри; O (з некоординованих молекул H_2O), бірюзові кульки.

Використання більш високого значення кислотності $Z = 1{,}17$ за аналогічною методикою призвело до утворення через 3 місяці іншого кальцієвмісного паравольфрамату Б. Після висихання на повітрі до сталої маси, кількість виділеної солі становила 0,712 г (вихід 46,96 мас.%). За допомогою хімічного аналізу знайдено (обчислено) масові частки, мас. %: Na_2O – 5,22 (5,11), CaO – 3,02 (3,08), WO_3 – 77,05 (76,46), H_2O – 14,71 (15,35)), або $3Na_2O \cdot 2CaO \cdot 12WO_3 \cdot 31H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

Було також проведено ІЧ та КР спектроскопічний аналіз отриманих кристалів, які наведені на рис. 5.12 та фіксують наявність паравольфрамат Б аніона у сполуці та співвідносяться з спектрами (табл. 5.11) інших паравольфраматів Б [102, 142, 156].

Табл. 5.11. Вібраційний спектр $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

ІЧ	**КР**	**Група**
3498(сер, пл) 3324(сер, шир) 3083(сер, пл)	3374(сл, шир) 3122(сл)	$\nu(H_2O)$
1619(сер, шир)	1619 (дсл)	$\delta(H_2O)$
961(сл)	963(дс)	$\nu(W=O)$
944(сл) 933(сл)	943(дс)	ν(цис-WO_2)
865(сер) 777(сер) 688(с)	888(сер) 872(сер) 838(сер) 766(сл) 682(сл) 645(сл)	$\nu(W-O-W)$
606(с) 572(с)	572(сл)	Лібрації H_2O, OH
464(с) 430(с) 393(с) 373(с)	493(сл) 443(сл) 427(сл) 381(сер) 360(сер) 344(сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

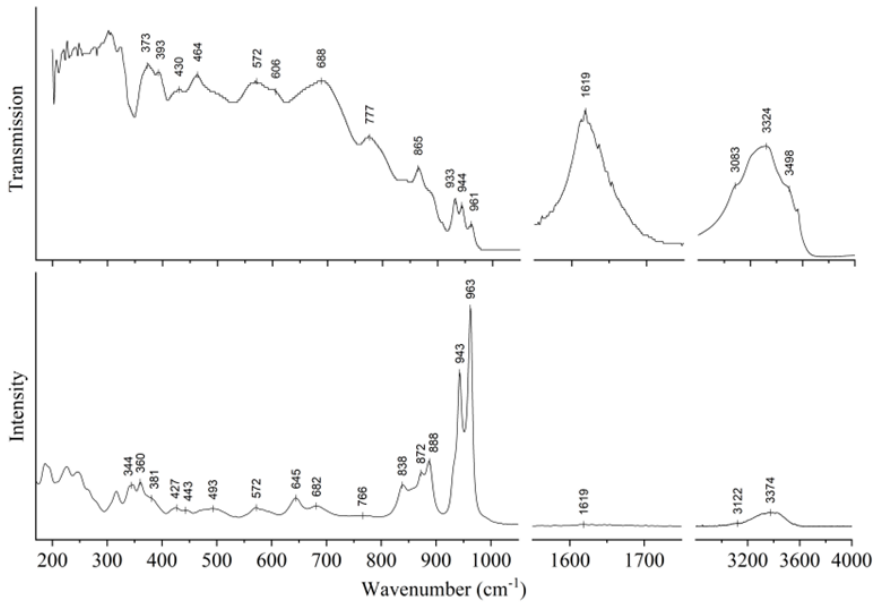

Рис. 5.12. ІЧ та КР спектри $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

Дослідження елеметного складу синтезованих кристалів проводилось також за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії EDX (рис. 5.13). Проведенний аналіз додатково доводить визначене співвідношення між металами у солі. Результати аналізу по кисню не дозволяють достовірно розрахувати вміст кристалічної води, так як аналіз проводиться під високим вакуумом.

Елемент	мол.%	Перераховано на 12 атомів W
O	$72{,}8 \pm 0{,}9$	53,9
W	$16{,}2 \pm 0{,}7$	12,0
Na	$8{,}3 \pm 0{,}1$	6,2
Ca	$2{,}7 \pm 0{,}1$	2,1

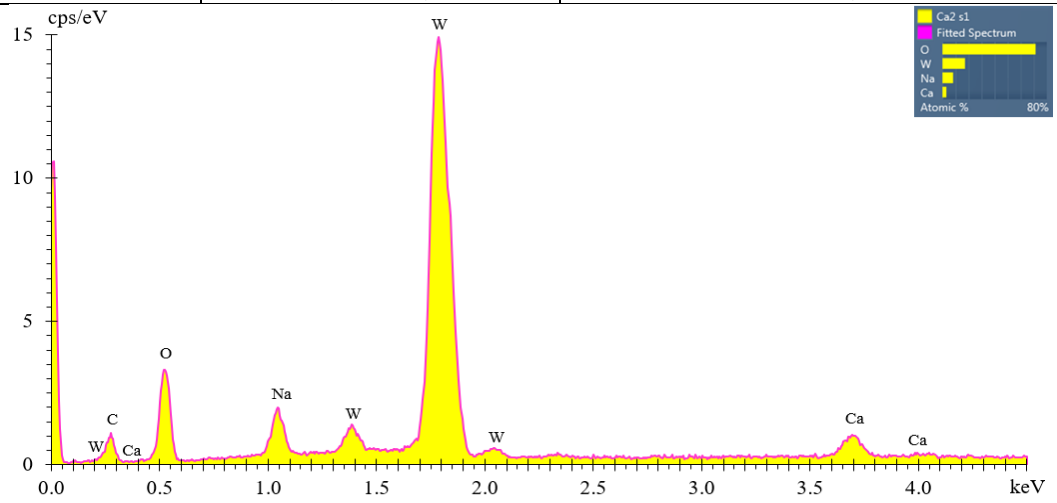

Рис. 5.13 – Результати EDX аналізу $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

Сіль зі аналогічним складом вже була синтезована раніше [97], проте умови синтезу значно відрізнялись. Вона була отримана взаслідок реакції між $Na_{12}[Bi_2W_{22}O_{74}(OH)_2] \cdot 44H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ та $Na_9[BiW_9O_{33}] \cdot 16H_2O$ за 343 К та pH 6,5, значення якого підтримували розчином Na_2CO_3. Крім цього авторам вдалось виділити кристали і описати їх структуру (табл. 5.12). На рис. 5.14 показано оточення паравольфрамат Б аніона координованими атомами кальція, а на рис. 5.15 показано топологію тривимірної структрури. Так, паравольфрамат Б аніони (рис. 5.15a) формують з одиницями $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ (рис. 5.15b) двовимірні площини, як показано на рис. 5.15c, які через одиниці $[Na_6(H_2O)_{20}]^{6+}$ (рис. 5.15d) утворюють структуру з тривимірною мережевою топологією (рис. 5.15e).

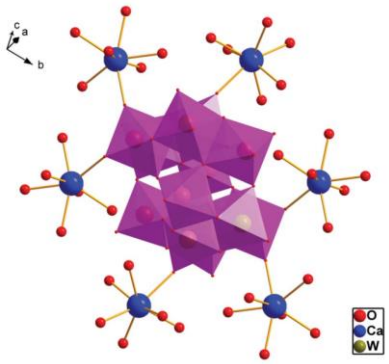

Рис. 5.14 – Комбінована поліедрично/шаро-стержнева структура $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Атоми натрію та молекули води опущені для наглядності. Коди: $\{WO_6\}$ – рожеві октаедри, Ca – синій, O – червоний [97].

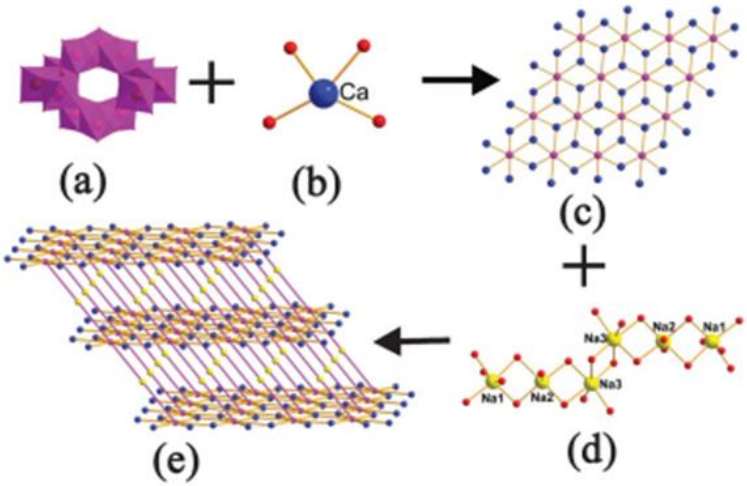

Рис. 5.15 – Схема утворення структури з тривимірною топологією $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ [97].

Табл. 5.12. Кристалографічні дані та результати уточнення $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ [97]

Емпірична формула	**$H_{62}Ca_2Na_6O_{72}W_{12}$**
Молекулярна маса	3638,80
Кристалічна система	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/n$
Температура (K)	293(2)
a (Å)	15,4078(8)
b (Å)	11,8022(7)
c (Å)	18,1893(10)
α (^{0})	90
β (^{0})	109,455(6)
γ (^{0})	90
Z	2
Об'єм елементарної комірки (Å^3)	3092,58(3)
Густина (g/cm^3)	3118,8(3)
Коефіцієнт поглинання, μ/mm^{-1}	22,371
F(000)	3264
Кількість виміряних відображень	11834
Кількість незалежних відображень	5467
R(int)	0,0705
Кінцеві показники ($I>2\sigma(I)$)	R_1=0,0502, $wR_1(F^2)$=0,0804
Кінцеві показники (всі дані)	R_2=0,0859, $wR_2(F^2)$=0,0918

Як і для $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 29{,}5H_2O$ в роботі [97] були досліджені фотохімічні властивості солі $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, яка теж показала інтенсивне люмінісцентне випромінювання в твердій фазі, а також перспективні фотокаталітичні властивості.

Збільшенння кислотності в методиці синтезу до $Z = 1{,}25$ не призвело до утворення кардинально іншого кальцієвмісного паравольфрамату. Аналогічно, як і за кислотності 1,17, через 3 місяці було виділено безбарвні кристали, маса яких після висихання становила 0,719 г (вихід 46,73 мас.%).

Проведений ІЧ та КР спектроскопічний аналіз (рис. 5.16) показали, що синтезована сіль містить паравольфрамат Б аніон. Максимуми поглиння на

спектрах (табл. 5.13) повністю співвідносяться з спектрами інших солей з паравольфрамат Б аніоном [102, 142, 156].

Табл. 5.13. Вібраційний спектр $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$.

ІЧ	**КР**	**Група**
3481(сер, пл) 3318(сер, шир) 3094(сер, пл)	3381(сл, шир) 3122(сл)	$\nu(H_2O)$
1618(сер, шир)	1624 (дсл)	$\delta(H_2O)$
961(сл)	9643(дс)	$\nu(W=O)$
946(сл) 928(сл)	943(дс)	ν(цис-WO_2)
865(сер) 775(сер) 693(с)	887(сер) 873(сер) 841(сер) 682(сл) 644(сл)	$\nu(W-O-W)$
600(с) 570(с)	 569 (сл)	Лібрації H_2O, OH
465(с) 432(с) 396(с) 372(с)	489(сл) 446(сл) 426(сл) 383(сер) 359(сер) 346(сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

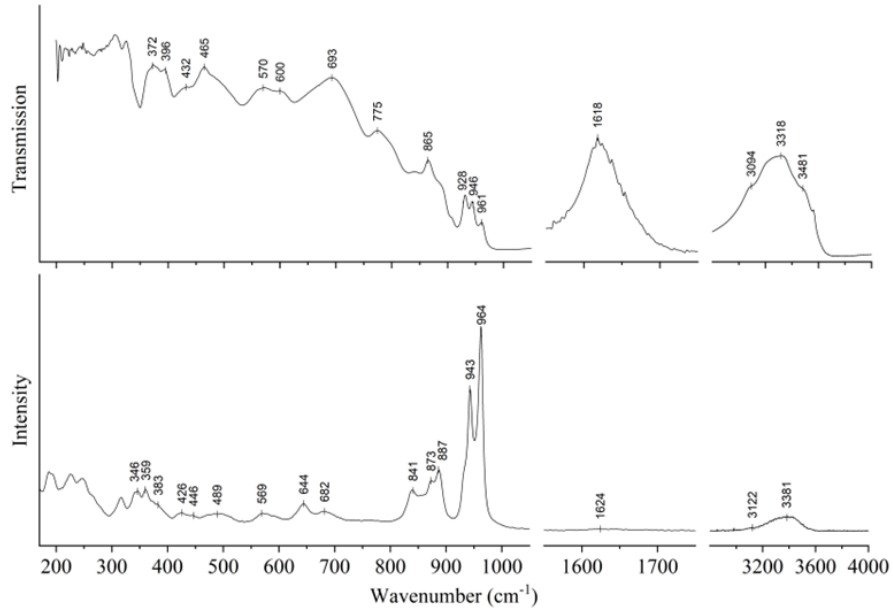

Рис. 5.16 – ІЧ та КР спектри $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$.

За результатами хімічного аналізу знайдено (обчислено) масові частки, мас. %: Na_2O – 5,01 (5,04), CaO – 2,99 (3,04), WO_3 – 75,52 (75,34), H_2O – 16,48 (16,59), або $3Na_2O \cdot 2CaO \cdot 12WO_3 \cdot 34H_2O$ у вигляді мольного співвідношення. Результати елеметного складу синтезованих кристалів за допомогою метода EDX (рис. 5.17) показали аналогічне співвідношення між кількістю натрію, кальцію та вольфраму у солі, як і в результаті хімічного аналізу. Як вже було пояснено для попередньої сполуки, результати аналізу по кисню не є показовими для розрахунку кристалічної води у солі. Як бачимо, співвідношення між оксидами натрію, кальцію та вольфраму є аналогічним сполуці, яку синтезували за $Z = 1{,}17$, а збішення кислотності призвело тільки до збільшення вмісту кристалічої води в солі.

Подальше підвищення кислотності під час синтезу за загальною методикою до $Z = 1{,}33$ через 3 місяці дозволило виділити безбарвні кристали, масою 0,642 г (вихід 40,73 мас.%). В результаті хімічного аналізу солі отримано (розраховано) масові частки оксидів у сполуці: Na_2O – 4,91 (4,92), CaO – 3,01 (2,96), WO_3 – 73,85 (73,55), H_2O – 18,23 (18,57), або $3Na_2O \cdot 2CaO \cdot 12WO_3 \cdot 39H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

Елемент	мол.%	Перераховано на 12 атомів W
O	73,0±0,6	54,8
W	16±0,6	12,0
Na	8,3±0,2	6,2
Ca	2,7±0,2	2,0

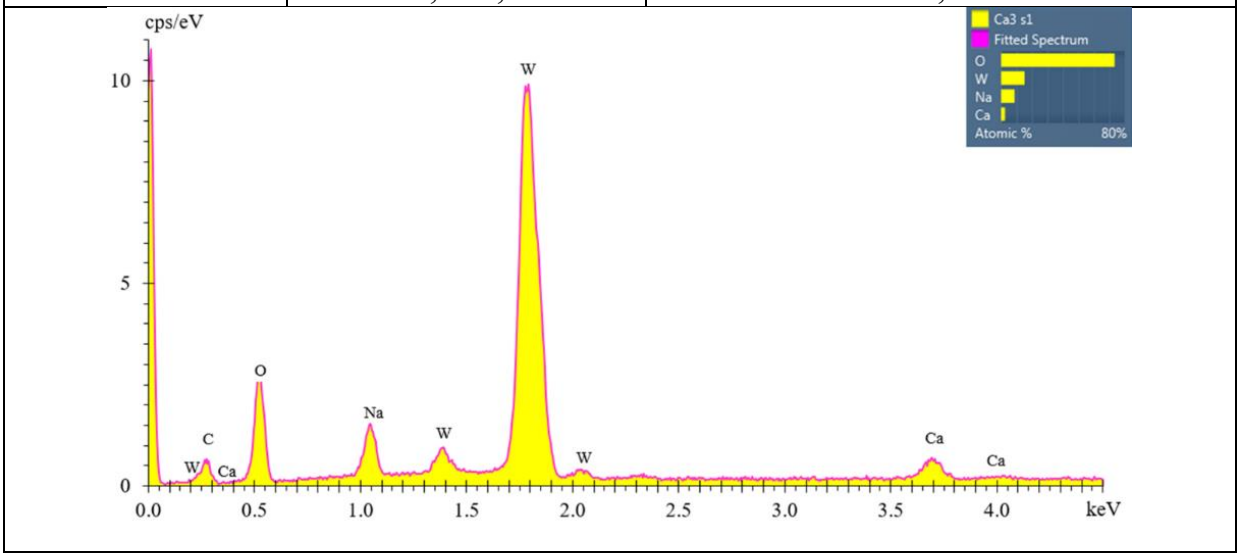

Рис. 5.17 – Результати EDX аналізу $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$.

На ІЧ та КР спектроскопічних спектрах (рис. 5.18) фіксуються характерні максимуми поглинання паравольфрамат Б аніона (табл. 5.14) [102, 142, 156].

Табл. 5.14. Вібраційний спектр $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$.

ІЧ	**КР**	**Група**
3476(сер, пл) 3325(сер, шир) 3089(сер, пл)	3423(сл) 3381(сл, шир) 3109(сл)	$\nu(H_2O)$
1618(сер, шир)	1626 (дсл)	$\delta(H_2O)$
962(сл)	963(дс)	$\nu(W=O)$
943(сл) 932(сл)	943(дс)	ν(цис-WO_2)
865(сер) 773(сер) 691(с)	887(сер) 874(сер) 840(сер) 682(сл) 644(сл)	$\nu(W-O-W)$
596(с) 573(с)	571 (сл)	Лібрації H_2O, OH
467(с) 434(с) 395(с) 374(с)	493(сл) 447(сл) 425(сл) 380(сер) 361(сер) 346(сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

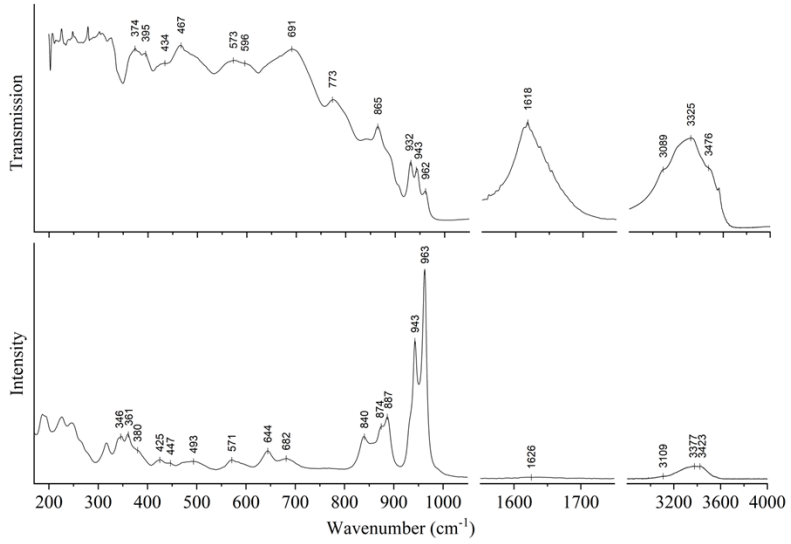

Рис. 5.18. ІЧ та КР спектри $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$.

Елемент	мол.%	Перераховано на 12 атомів W
O	73,8±0,6	57,5
W	15,4±0,3	12,0
Na	8,3±0,1	6,5
Ca	2,6±0,1	2,0

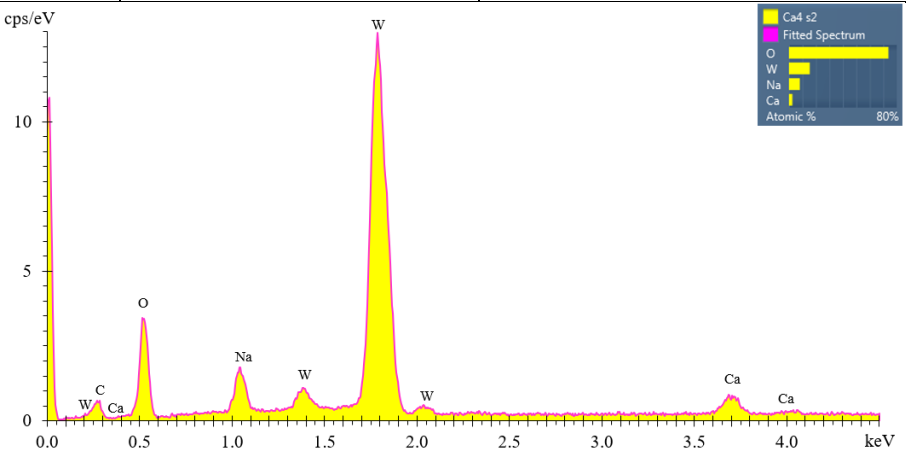

Рис. 5.17 – Результати EDX аналізу $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$.

EDX елеметний аналіз показав аналогічне співвідношення між кількістю натрію, кальцію та вольфраму, як і внаслідок хімічного аналізу (рис. 5.17). Цікавим результатом є те, що в діапазоні кислотності $1{,}17 \div 1{,}33$ було виділено солі $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2]$ з різною кількістю кристалічної води, при цьому збільшуючи кислотність, збільшується кількість води у кристалогідраті.

5.4 Синтез солей стронцію з ІПВА

Як вже показано, для катіонів кадмію та кальцію було представлено результати синтезу, які показали, що в заданих умовах було виділено виключно паравольфрамати Б різного складу, тоді як кислі солі не утворювалися. У випадку з барієм, все ж таки вдалось виділити кислу сіль. Тому цікаво було перевірити, як заміна катіона на стронцій вплине на результати синтезу і якого типу солі вдасться виділити з його водних розчинів. Як і для попередніх катіонів, для стронцію було проведено синтез солей з ІПВА за загальною методикою за $Z = 1{,}00; 1{,}17; 1{,}25; 1{,}33$. Об'єми розчинів представлені у табл. 5.15. Таким чином, із розчинів, які відрізнялися виключно значенням

кислотності було виділено кристалічні солі, які далі є сенс розглянути детальніше.

Табл. 5.15. Об'єми розчинів для синтезу при Z = 1,00; 1,17; 1,25; 1,33.

Z	Концентрація, моль · $л^{-1}$			Об'єм, мл			
	Na_2WO_4	HNO_3	$Sr(NO_3)_2$	Na_2WO_4	HNO_3	$Sr(NO_3)_2$	H_2O
1,00	0,293	0,735	0,037	34,13	13,61	22,58	29,68
1,17					15,92		27,37
1,25					17,01		26,28
1,33					18,09		25,19

За кислотності 1,00 за загальною методикою синтезу через 10 днів після злиття усіх компонентів, спостерігалось зародкоутворення. Ще через 1,5 місяці було отримано безбавний кристалічний осад кубічної форми. Після висихання на повітрі до сталої маси, кількість виділеної солі становила 0,433 г (вихід 61,03 мас.%). Було проведено хімічний аналіз отриманої сполуки, де знайдено (обчислено), мас. %: Na_2O – 0,51(0,40), SrO 12,33 (12,17), WO_3 72,34 (72,61), та H_2O 14,82 (14,81), або $Na_2O \cdot 18SrO \cdot 48WO_3 \cdot 126H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

Було також проведено дослідження елеметного складу синтезованих кристалів за допомогою методу EDX, проте одержані результати не дозволяють встановити жодних співвідношень між металами у сполуці, так як в першу чергу піки стронцію та вольфраму накладаються (рис. 5.18), крім цього кількість натрію також точно визначити неможливо, так як його кількість у межах похибки методу. Зважаючи на це, метод EDX не розглядався надалі як можливий для елеметного аналізу солей зі стронцієм у складі.

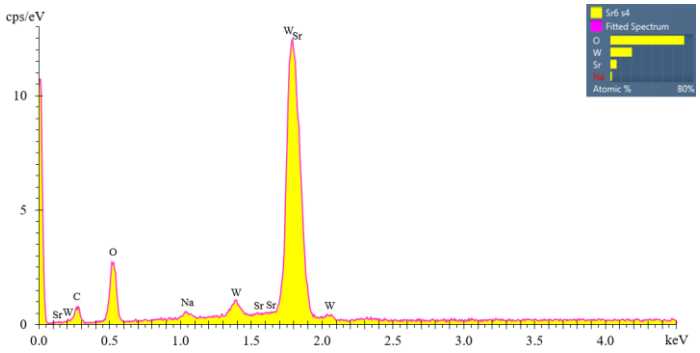

Рис. 5.18 – Результати EDX аналізу $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

Для синтезованих кристалів було проведо ІЧ та КР спектроскопічне дослідження. На спектрах (рис. 5.19) фіксуються характерні максимуми поглинання паравольфрамат Б аніона (табл. 5.16) [102, 142, 156].

Табл. 5.16. Вібраційний спектр $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

ІЧ	**КР**	**Група**
3513 (сл, пл) 3335 (сл, шир) 3213 (сл)	3384 (сл, шир) 3253 (сл)	$\nu(H_2O)$
1624 (с, шир)	1619 (дсл)	$\delta(H_2O)$
967 (сл)	977 (дс)	$\nu(W=O)$
950 (сл) 930 (сл)	957 (дс) 938 (сер)	ν(цис-WO_2)
879 (сер) 830 (сер) 788 (с) 696 (с)	888 (сер) 834 (сер) 761 (сл) 684 (сл) 644 (сл)	$\nu(W-O-W)$
603 (с) 563 (с)	572 (сл)	Лібрації H_2O, OH
522 (с) 482 (с) 434 (с) 391 (с) 364 (с)	505 (сл) 476 (сл) 426 (сл) 384 (сл) 357 (сер) 341 (сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

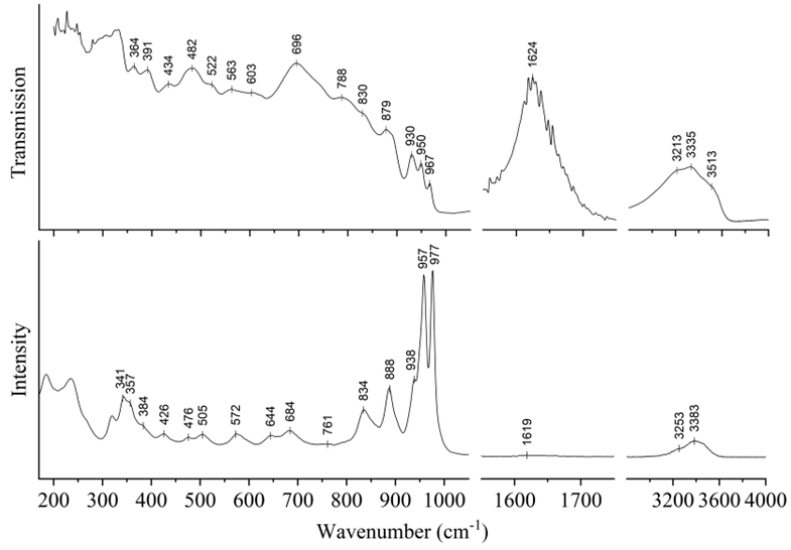

Рис. 5.19 – ІЧ та КР спектри $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

Зважаючи на результати хімічного аналізу, а також на зафіксований паравольфрамат Б аніон, запропоновано формулу солі $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$. В літературі не відома сполука з аналогічним складом, тому для дослідження її будови було проведено ренгеностуктурний аналіз, результати якого представлені нижче у вигляді зображення поліедричного зображення оточення катіонних поліедрів на рис. 5.20, та поліедричного зображення вздовж осі z на рис. 5.21. Детальні кристалографічні дані та результати уточнення представлені у вигляді таблиці 5.17.

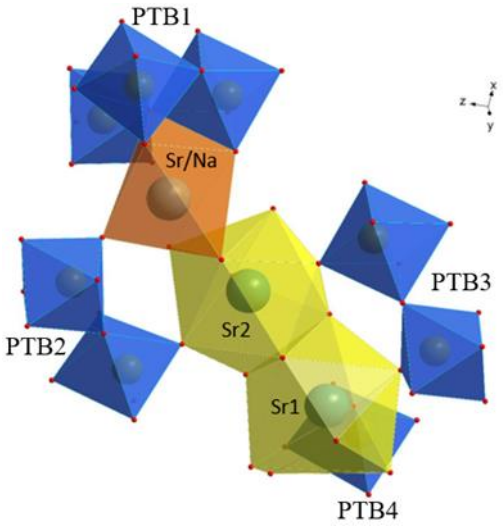

Рис. 5.20 – Поліедричне зображення оточення стронцієвих поліедрів в структурі $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$. Для наглядноті від паравольфрамат Б аніонів (PTBx), які оточують катіонні поліедри, приведено виключно ті поліедри, які напряму контактують з стронцієвими.

У структурі $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$ паравольфрамат аніони знаходиться в загальному положенні, а валентні кути і довжини звязків у них аналогічні подібним структурам, проте цікавіше виглядає їх оточнення. Так, спостерігається 2 типи координаційних поліедрів з стронцієм у центрі (рис. 5.20). Першим типом є Sr1 – дев'ятивершинники, які мають спільні вершини з кінцевими атомами оксигену двох паравольфрамат аніонів (PTB3 та PTB4), та поєднуються спільним ребром з наступним дев'ятивершинником

Sr2, який в свою чергу теж з'єднанується з кінцевими атомами оксигену паравольфрамат аніонів (РТВ2 та РТВ3). З іншої сторони Sr2 має спільне ребро з трохи викривленою тетрагональною біпірамідою Sr/Na, яка поєднана з кінцевим атомом оксигену одного паравольфрамат аніона (РТВ2), та з кінцевим та містковим атомом оксигену іншого паравольфрамат аніона (РТВ1). В центрі останнього поліедра може знаходитись як атом Sr (з зайнятістю 0,25), атом Na (з зайнятістю 0,5), і навіть атом H (з зайнятістю 0,5), проте достовірно відмоделювати атом гідрогену у цій позиції на жаль не вдалось. Всі інші позиції в стронцієвих поліедрах зайняті молекулами води. При упаковці в кристал аніони укладаються в шари через Sr1 та Sr2, які поєднуються в тривимірну структуру через Sr/Na, утворюючи візерунок щільної упаковки (рис.5.21).

Табл. 5.17. Кристалографічні дані та результати уточнення для $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

Емпірична формула	$\mathbf{H_{62,5}Na_{0,5}Sr_{4,5}O_{72.5}W_{12}}$
Молекулярна маса	3835,99
Кристалічна система	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/c$
Температура (K)	150(2)
a (Å)	11,3662(2)
b (Å)	23,6611(5)
c (Å)	12,4452(2)
α (^{0})	90
β (^{0})	110,672(1)
γ (^{0})	90
Z	2
Об'єм елементарної комірки (Å^3)	3 131,48(10)
Густина (g/cm^3)	4,000
Коефіцієнт поглинання, μ/mm^{-1}	25,867
F(000)	3 289
Кількість виміряних відображень	100 698
Кількість незалежних відображень	7 749
R(int)	0,0658
Кінцеві показники ($I>2\sigma(I)$)	R_1=0,0257, $wR_1(F^2)$=0,0642
Кінцеві показники (всі дані)	R_2=0,0269 $wR_2(F^2)$=0,0649

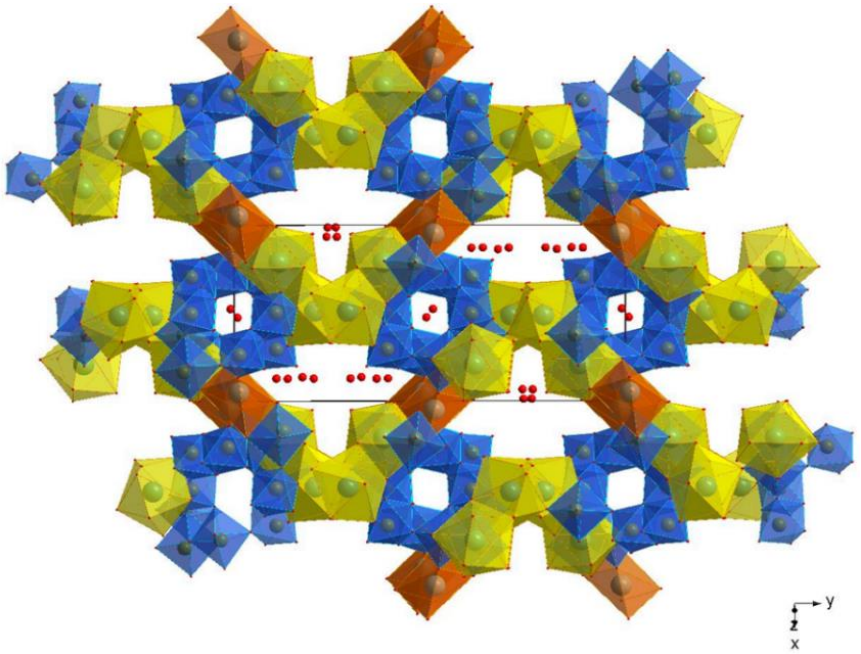

Рис. 5.21 – Поліедричне зображення $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$ вздовж осі z. Коди кольорів: $\{WO_6\}$, сині октаедри; $\{SrO_n\}$, жовті багатогранники; $\{Sr(Na;H)O_n\}$, помаранчеві многогранники; O (з некоординованих молекул H_2O), червоні кульки.

Збільшення кислотності під час синтезу до 1,17, яке теоретично відповідає утворенню непротонованого аніона $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, призвело до утворення кубічних безбарвних кристалів які витримувались у розчині протягом двох місяців за Т = 298 К. Виділені за цих умов 0,461 г (вихід 64,97 мас.%) солі були піддані хімічному аналізу, який показав аналогічне співвідношення масових часток оксидів, як і для кислотності 1,00. Так, знайдено (обчислено), мас. %: Na_2O – 0,56 (0,40), SrO 12,01 (12,17), WO_3 73,01 (72,61), та H_2O 14,42 (14,81), або $Na_2O \cdot 18SrO \cdot 48WO_3 \cdot 126H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

ІЧ та КР спектроскопічне дослідження (рис. 5.22) показало. характерні максимуми поглинання паравольфрамат Б аніона (табл. 5.18) [102, 142, 156].

З отриманих результатів можна зробити висновок, що за кислотності 1,17, як і за 1,00 отримано аналогічну кислу подвійну стронцій-натрієву сіль складом $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

Табл. 5.18. Вібраційний спектр $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

ІЧ	КР	Група
3517 (сер, пл) 3326 (сер, шир) 3206 (сер)	3388 (сл, шир) 3264 (сл)	$\nu(H_2O)$
1619 (с, шир)	1627 (дсл)	$\delta(H_2O)$
966 (сл)	975 (дс)	$\nu(W=O)$
949 (сл) 932 (сл)	958 (дс) 939 (сер)	ν(цис-WO_2)
879 (сер) 789 (с) 687 (с)	888 (сер) 834 (сер) 684 (сл) 645 (сл)	$\nu(W-O-W)$
606 (с) 560 (с)	575 (сл)	Лібрації H_2O, OH
515 (с) 477 (с) 436 (с) 391 (с) 363 (с)	508 (сл) 474 (сл) 426 (сл) 382 (сл) 355 (сер) 341 (сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

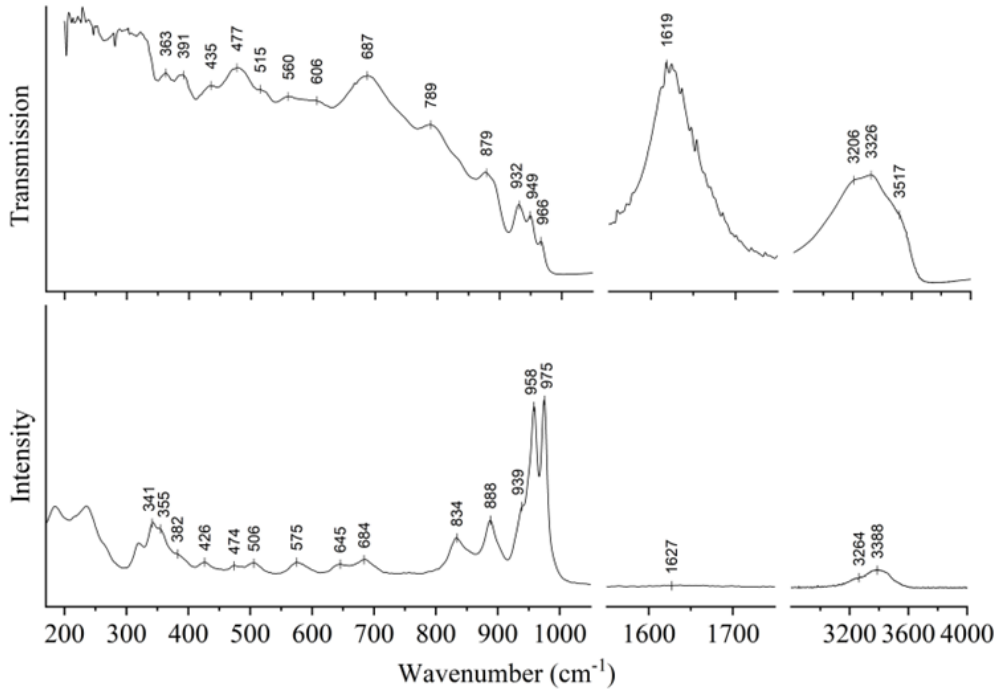

Рис. 5.22. ІЧ та КР спектри $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

Підвищення кислотності до 1,25 під час синтезу за загальною методикою дозволило отримати через 2 місяці крупні безбарвні кристали, маса яких, після висихання становила 0,547 г (вихід 68,79 мас.%). Хімічний аналіз дозволив встановити наступне співвідношення: знайдено (обчислено), мас. %: Na_2O – 1,81 (1,62), SrO 11,02 (10,86), WO_3 72,95 (72,89), та H_2O 14,42 (14,63), або $Na_2O \cdot 4SrO \cdot 12WO_3 \cdot 31H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

Як і в попередніх випадках ІЧ та КР спектроскопія (рис. 5.23) показала характеристичні максимуми поглинання для паравольфрамат Б аніона (табл. 5.19) [102, 142, 156].

Табл. 5.19. Вібраційний спектр $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$

ІЧ	**КР**	**Група**
3522 (сер, пл) 3326 (сер, шир) 3206 (сер)	3393 (сл, шир) 3249 (сл)	$\nu(H_2O)$
1619 (с, шир)	1619 (дсл)	$\delta(H_2O)$
966 (сл)	975 (дс)	$\nu(W=O)$
949 (сл) 930 (сл)	958 (дс) 939 (сер, пл)	ν(цис-WO_2)
890 (сер) 878 (сер) 786 (с) 691 (с)	885 (сер) 835 (сер) 755 (сл) 684 (сл) 644 (сл)	$\nu(W-O-W)$
606 (с) 560 (с)	575 (сл)	Лібрації H_2O, OH
515 (с) 479 (с) 435 (с) 388 (с) 362 (с)	505 (сл) 476 (сл) 426 (сл) 381 (сл) 355 (сер) 342 (сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

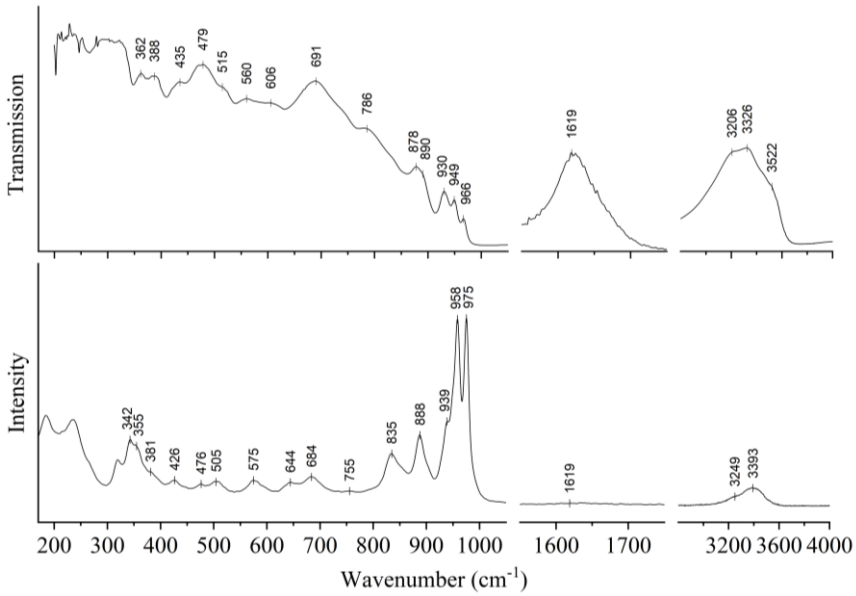

Рис. 5.23 – ІЧ та КР спектри $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

З отриманих результатів, можна запропонувати формулу сполуки як $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Сіль зі аналогічним складом вже була синтезована раніше [97] за інших умов, взаслідок реакції між $Na_{12}[Bi_2W_{22}O_{74}(OH)_2] \cdot 44H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ та $Na_9[BiW_9O_{33}] \cdot 16H_2O$ за 343 К та pH 6,5, значення якого підтримували розчином Na_2CO_3. Автори описали будову та структуру виділених кристалів (табл. 5.20). На рис. 5.24 показана схема одновимірних ланцюгів між паравольфрамат Б аніонами через атоми стронцію, які формують площини, як показано на рис. 5.25.

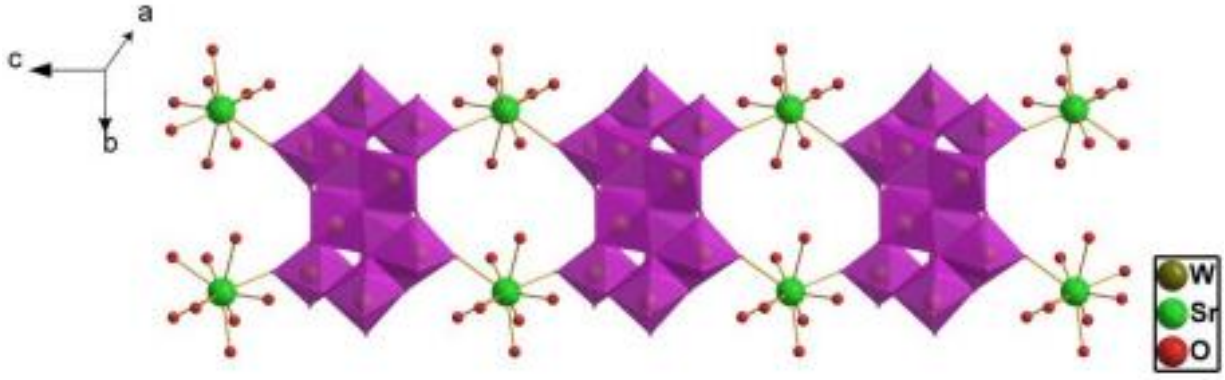

Рис. 5.24 – Схема ланцюга з аніонів паравольфрамату Б у $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, поєднаних через атоми стронцію. Молекули води опущені для наглядності. Коди: $\{WO_6\}$ – фіолетові октаедри, Sr – зелений, O – червоний [97].

Табл. 5.20. Кристалографічні дані та результати уточнення для $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ [97].

Емпірична формула	**$H_{62}Na_2Sr_4O_{72}W_{12}$**
Молекулярна маса	3817,16
Кристалічна система	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/c$
Температура (K)	293(2)
a (Å)	11,4169(12)
b (Å)	23,762(3)
c (Å)	12,4588(14)
α (^{0})	90
β (^{0})	110,5870(10)
γ (^{0})	90
Z	2
Об'єм елементарної комірки (Å^3)	3164,1(6)
Густина (g/cm^3)	4,007
Коефіцієнт поглинання, μ/mm^{-1}	25,196
F(000)	3400
Кількість виміряних відображень	15631
Кількість незалежних відображень	5556
R(int)	0,0658
Кінцеві показники ($I>2\sigma(I)$)	R_1=0,0582, $wR_1(F^2)$=0,1507
Кінцеві показники (всі дані)	R_2=0,0663 $wR_2(F^2)$=0,1574

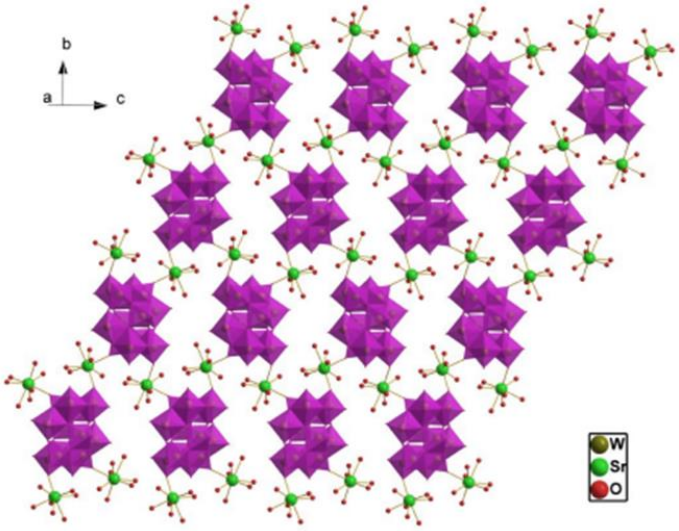

Рис. 5.25 – Двовимірна структура $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, сформована ланцюгами паравольфрамат Б аніонами через атоми стронцію. Молекули води опущені для наглядності. Коди: $\{WO_6\}$ – фіолетові октаедри, Sr – зелений, O – червоний [97].

В свою чергу такі двовимірні площини поєднуються через атоми натрію (рис. 5.26), утворюючи складну тривимірну структуру солі $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ (рис. 5.27).

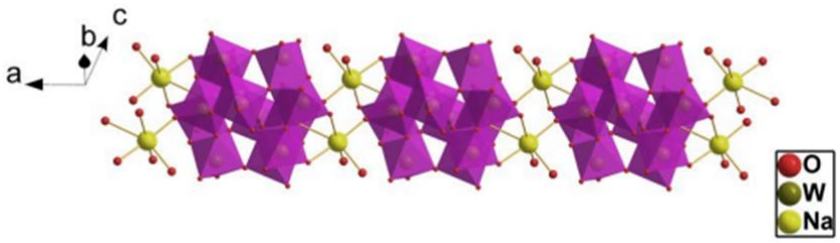

Рис. 5.26 – Схема ланцюга аніонів паравольфрамат Б у $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, поєднаних через атоми натрію. Молекули води опущені для наглядності. Коди: $\{WO_6\}$ – фіолетові октаедри, Na – жовтий, O – червоний [97].

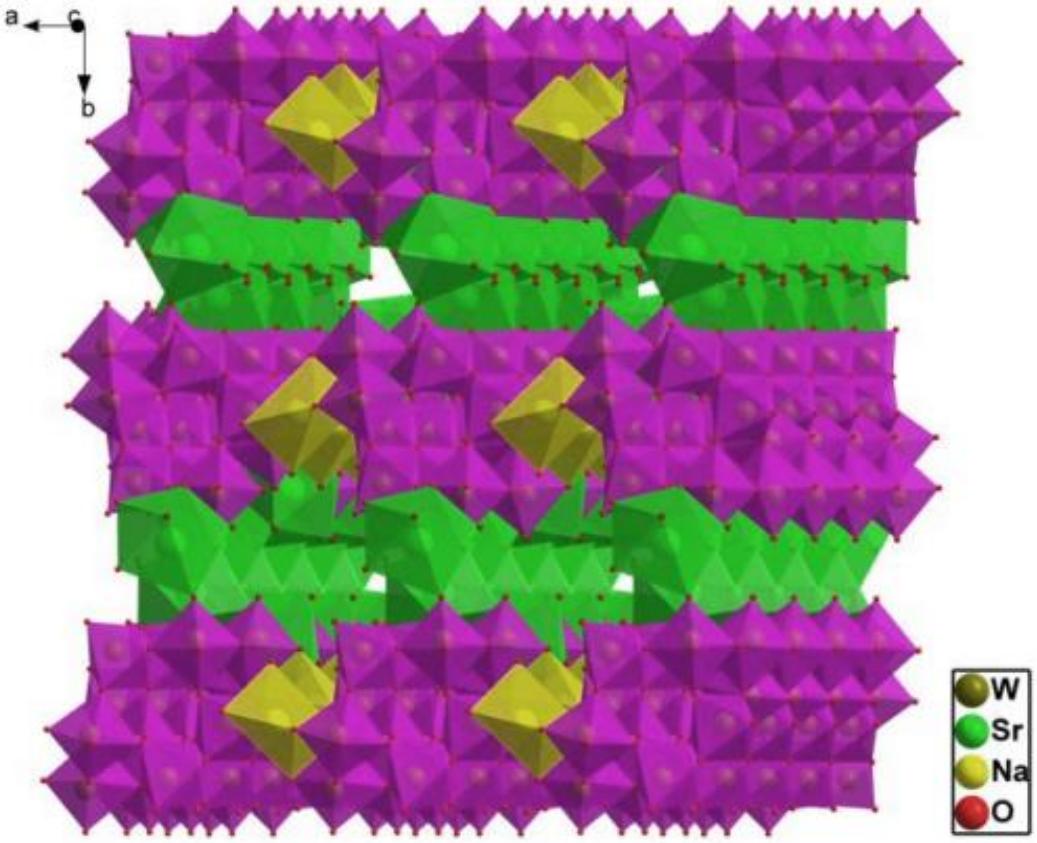

Рис. 5.27. Поліедрична репрезентація тривимірної структури солі $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Молекули води опущені для наглядності. Коди: $\{WO_6\}$ – фіолетові октаедри, SrO_n – зелені поліедри, NaO_n – жовті поліедри [97].

Ця сполука, як і інші полівольфрамати Б лужноземельних металів в роботі [97] показала перспективні фотохімічні та фотокаталічині властивості.

Як і для інших катіонів, було проведено синтез за загальною методикою та кислотністю 1,33. Через 2,5 місяці виділено безбарвні пластинчаті кристали, маса яких, після висихання становила 0,315 г (вихід 44,68 мас.%). За результатами хімічного аналізу знайдено (обчислено), мас. %: SrO 12,35 (12,25), WO_3 72,77 (73,08), та H_2O 14,88 (14,67), або $4{,}5SrO \cdot 12WO_3 \cdot 31H_2O$ у вигляді мольного співвідношення.

Як і в попередніх випадках ІЧ та КР спектроскопія (рис. 5.28) показала характеристичні максимуми поглинання для паравольфрамат Б аніона (табл. 5.21) [102, 142, 156].

Табл. 5.21. Вібраційний спектр $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

ІЧ	**КР**	**Група**
3517 (сер, пл) 3326 (сер, шир) 3221 (сер)	3383 (сл, шир) 3225 (сл)	$\nu(H_2O)$
1619 (с, шир)	1624 (дсл)	$\delta(H_2O)$
967 (сл)	975 (дс)	$\nu(W=O)$
949 (сл) 931 (сл)	957 (дс) 938 (сер, пл)	ν(цис-WO_2)
891 (сер) 878 (сер) 787 (с) 688 (с)	887 (сер) 835 (сер) 690 (сл) 644 (сл)	$\nu(W-O-W)$
604 (с) 559 (с)	 576 (сл)	Лібрації H_2O, OH
521 (с) 475 (с) 434 (с) 389 (с) 363 (с)	506 (сл) 475 (сл) 426 (сл) 383 (сл) 355 (сер) 342 (сер)	$\delta(W-O-W)$
< 300	< 300	Кристалічна решітка

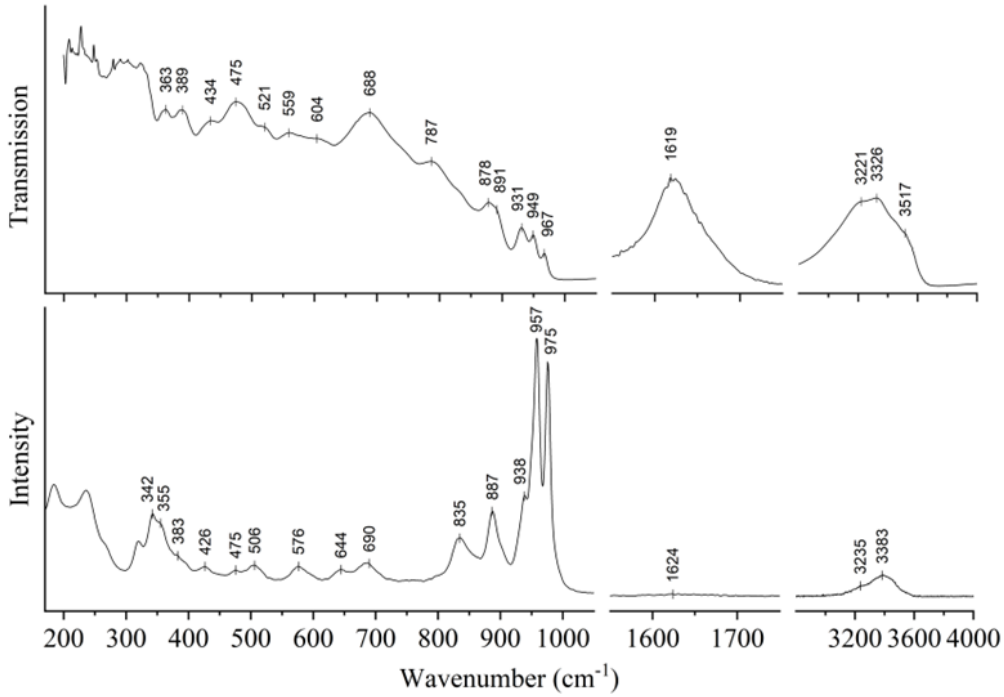

Рис. 5.28. ІЧ та КР спектри $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

Сполука аналогічного складу вже була отримана, проте за дещо інших умов синтезу (за співвідношення $n(Sr):n(W) = 1:20$ та кислотності 1,29), в роботі [98], де також було досліджено її кристалічну будову. Так, на рис. 5.29 представлено схему нумерації та еліпсоїди теплових коливань базисних атомів у сполуці $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, а на рис 5.30 поліедричне зображення тривимірної структури вздовж осі y.

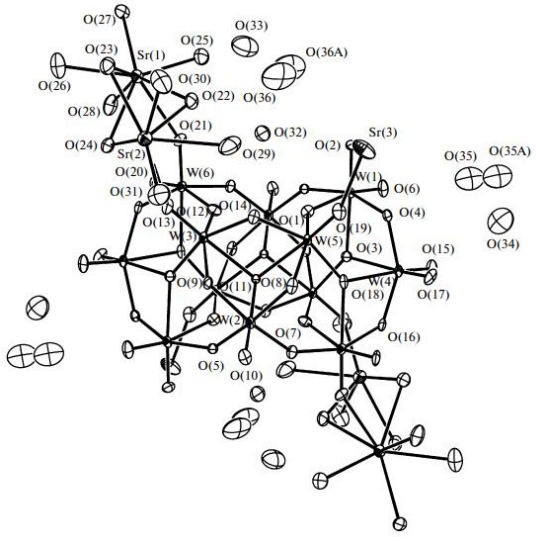

Рис. 5.29. Схема нумерації та еліпсоїди теплових коливань базисних атомів у $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ [98].

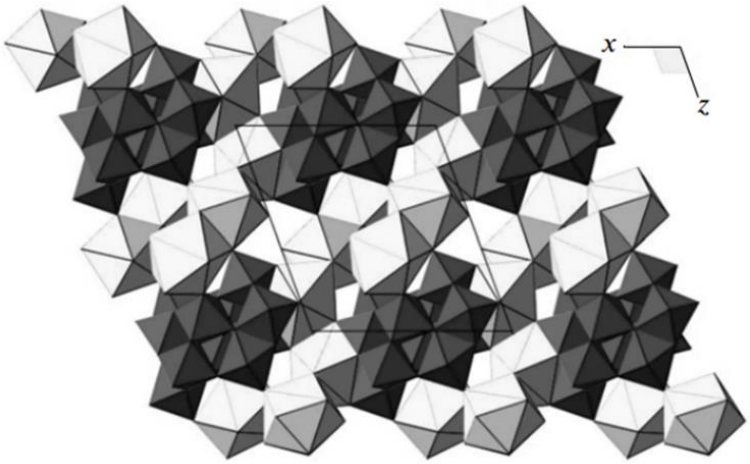

Рис. 5.30. Поліедрична схема тривимірної структури $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ вздовж осі y. Коди: $\{WO_6\}$ – темні октяаедри, SrO_n – світлі поліедри [98].

Висновки до розділу 4

1. Розроблено нові методики синтезу паравольфраматів барію, кадмію, стронцію та кальцію, в яких використано кислотність розчину замість pH, та нестехіометричні співвідношення $C(M^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1:12$.

2. За новими методиками синтезовано $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

3. Вперше синтезовано солі $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$, $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$, $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

4. Методом РСА вперше структурно охарактеризовано паравольфрамати $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ та $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$.

5. Синтезом сполук з паравольфрамат Б аніоном, в широкому інтервалі кислотності підтверджено стабілізацію аніона за рахунок утворення іонних асоціатів.

ВИСНОВКИ

У дисертації здійснено нове рішення наукової задачі, яке полягає в одержанні нових термодинамічних характеристик процесів поліконденсації у водних розчинах $W(VI)$ з утворенням іонних асоціатів між ізополівольфрамат аніонами $[H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}$та двозарядними катіонами s- та d-металів, що в свою чергу дозволило:

Запропонувати новий стан іонів $W(VI)$ у водному розчині в присутності катіонів s- та d-металів (Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}), в якому утворюються іонні пари $M^{2+}, H_a[W_{12}O_{40}(\mathrm{OH})_2]^{10-}$, де $a = 0 \div 3$, $M^{2+} = Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$; $M^{2+}, [W_4O_{16}(\mathrm{OH})_2]^{4-}$ та $M^{2+}, [W_6O_{20}(\mathrm{OH})_2]^{6-}$, де $M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}$; $M(OH)^+, H_a[W_{12}O_{40}(\mathrm{OH})_2]^{(10-a)-}$ та $M^{2+}, H_b[W_{12}O_{38}(\mathrm{OH})_2]^{(6-b)-}$, де $a = 0 \div 3$, $b = 0 \div 1$, $M^{2+} = Ba^{2+}, Cd^{2+}$;

Вперше розрахувати концентраційні і термодинамічні константи, стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $M(OH)_b^{(2-b)+}, [H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}$, де $b = 0 \div 1$, $m - 2k = 0 \div 3$, $n = 4; 6; 12$, $M = Ba, Cd, Ca, Sr$, які можуть поповнити базу даних «Standard Reference Data, NIST» і бути рекомендованими як довідникові дані для прогнозування та оцінки перебігу реакцій.

Запропоновати нові діаграми стану, що включають послідовно-паралельні процеси поліконденсації WO_4^{2-} в присутності катіонів s- та d-металів (Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}).

Використати результати моделювання при розробці нових простіших, менш енерговитратних, експресніших методик синтезу, і синтезувати чотири паравольфрамати $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

За розробленою методикою синтезувати сім нових паравольфраматів

$Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ba_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$,

$Ba_2Na_4H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$, $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$,

$Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$,

$Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$, вперше структурно охарактеризувати $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30{,}5H_2O$ і $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pope MT (1983) Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg

2. Termes SC, Pope MT (1978) Reduction of the decatungstate anion in nonaqueous solution and its confirmation as “polytungstate-Y.” Inorg Chem 17:500–501. https://doi.org/10.1021/ic50180a064

3. Pope MT, Müller A (2002) Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht

4. Tanielian C (1998) Decatungstate photocatalysis. Coord Chem Rev 178–180:1165–1181. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00160-X

5. Horn MR, Singh A, Alomari S, et al (2021) Polyoxometalates (POMs): from electroactive clusters to energy materials. Energy Environ Sci 14:1652–1700. https://doi.org/10.1039/D0EE03407J

6. Iijima J, Yamase T (2023) New synergistic antibacterial mechanism of bulky mixed Ti/w hetero-polyoxometalates composed of multi lacunary Keggin structure with oxacillin against vancomycin intermediate-resistant Staphylococcus aureus. J Microorg Control 28:101–107. https://doi.org/10.4265/jmc.28.3_101

7. Mathias L, Almeida J, Passoni L, et al (2020) Antifungal activity of silver salts of Keggin-type heteropolyacids against Sporothrix spp. J Microbiol Biotechnol 30:540–551. https://doi.org/10.4014/jmb.1907.07064

8. Yamase T (2013) Polyoxometalates active against tumors, viruses, and bacteria. Prog Mol Subcell Biol 54:65–116. https://doi.org/10.1007/978-3-642-41004-8_4

9. Enderle AG, Bosso M, Groß R, et al (2021) Increased in vitro Anti-HIV Activity of Caffeinium-Functionalized Polyoxometalates. ChemMedChem 16:2727–2730. https://doi.org/10.1002/cmdc.202100281

10. Mizuno N, Yamaguchi K (2006) Polyoxometalate catalysts: toward the development of green H2O2-based epoxidation systems. Chem Rec 6:12–22. https://doi.org/10.1002/TCR.20067

11. Piera J, Bäckvall JE (2008) Catalytic oxidation of organic substrates by

molecular oxygen and hydrogen peroxide by multistep electron transfer--a biomimetic approach. Angew Chem Int Ed Engl 47:3506–3523. https://doi.org/10.1002/ANIE.200700604

12. Carraro M, Sartorel A, Scorrano G, et al (2008) Catalytic strategies for sustainable oxidations. Synthesis (Stuttg) 1971–1978. https://doi.org/10.1055/S-2008-1067086

13. Geletii Y V., Botar B, Kögerler P, et al (2008) An all-inorganic, stable, and highly active tetraruthenium homogeneous catalyst for water oxidation. Angew Chem Int Ed Engl 47:3896–3899. https://doi.org/10.1002/ANIE.200705652

14. Vickers JW, Lv H, Sumliner JM, et al (2013) Differentiating homogeneous and heterogeneous water oxidation catalysis: confirmation that $[Co_4(H_2O)_2(\alpha\text{-}PW_9O_{34})_2]^{10-}$ is a molecular water oxidation catalyst. J Am Chem Soc 135:14110–14118. https://doi.org/10.1021/JA4024868

15. Ogata A, Yanagie H, Ishikawa E, et al (2008) Antitumour effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in in vitro and in vivo models. Br J Cancer 98:399–409. https://doi.org/10.1038/sj.bjc.6604133

16. Barba-Bon A, Gumerova NI, Tanuhadi E, et al (2024) All-Inorganic Polyoxometalates Act as Superchaotropic Membrane Carriers. Adv Mater 36:. https://doi.org/10.1002/ADMA.202309219

17. Sigmon GE, Unruh DK, Ling J, et al (2009) Symmetry versus minimal pentagonal adjacencies in uranium-based polyoxometalate fullerene topologies. Angew Chem Int Ed Engl 48:2737–2740. https://doi.org/10.1002/ANIE.200805870

18. Liu Q, Wang X (2020) Polyoxometalate Clusters: Sub-nanometer Building Blocks for Construction of Advanced Materials. Matter 2:816–841. https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.020

19. Kozhevnikov I (2002) Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Catalysis by Polyoxometalates. Wiley

20. Rausch B, Symes MD, Chisholm G, Cronin L (2014) Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting. Science (80-) 345:1326–1330. https://doi.org/10.1126/science.1257443

21. Zhang Y, Liu J, Li S-L, et al (2019) Polyoxometalate-based materials for sustainable and clean energy conversion and storage. EnergyChem 1:100021. https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100021

22. Čolović MB, Lacković M, Lalatović J, et al (2020) Polyoxometalates in Biomedicine: Update and Overview. Curr Med Chem 27:362–379. https://doi.org/10.2174/0929867326666190827153532

23. Samaraj E, Balaraman E, Manickam S (2021) Functional POM-catalyst for selective oxidative dehydrogenative couplings under aerobic conditions. Mol Catal 502:111396. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111396

24. Wei Z, Wang J, Yu H, et al (2022) Recent Advances of Anderson-Type Polyoxometalates as Catalysts Largely for Oxidative Transformations of Organic Molecules. Molecules 27:5212. https://doi.org/10.3390/molecules27165212

25. Hill CL (1998) Introduction: PolyoxometalatesMulticomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. Chem Rev 98:1–2. https://doi.org/10.1021/cr960395y

26. L. Cronin (2004) High Nuclearity Clusters: Iso and Heteropolyoxoanions and Relatives. In: J.A. McCleverty, T.J. Meyer (eds) Comprehensive Coordination Chemistry II, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, pp 1–56

27. Hasenknopf B (2005) Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications. Front Biosci 10:275. https://doi.org/10.2741/1527

28. Long D-L, Burkholder E, Cronin L (2007) Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices. Chem Soc Rev 36:105–121. https://doi.org/10.1039/B502666K

29. Long D, Tsunashima R, Cronin L (2010) Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. Angew Chemie Int Ed 49:1736–1758. https://doi.org/10.1002/anie.200902483

30. Gumerova NI, Rompel A (2020) Polyoxometalates in solution: speciation under spotlight. Chem Soc Rev 49:7568–7601. https://doi.org/10.1039/D0CS00392A

31. Lars Gunnar Sillén, Arthur E. Martell, Jannik Bjerrum (1964) Stability constants of metal-ion complexes, 2nd ed. Chemical Society, London

32. Jander G, Krüerke U (1951) Über Parawolframsäuren und Parawolframate. Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie 265:244–254. https://doi.org/10.1002/zaac.19512650408

33. Glemser O, Holznagel W (1960) Über Isopolywolframat-Ionen. Angew Chemie 72:918–919. https://doi.org/10.1002/ange.19600722312

34. Glemser O, Höltje W (1965) Notizen: Untersuchungen über Parawolframate. Zeitschrift für Naturforsch B 20:398–398. https://doi.org/10.1515/znb-1965-0431

35. Aveston J (1964) Hydrolysis of Tungsten(VI): Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polytungstates. Inorg Chem 3:981–986. https://doi.org/10.1021/ic50017a012

36. Tytko K.H., O. Glemser (1970) Nachweis von primären Aggregations-Produkten bei der Isopolywolframat-Bildung. Z Naturforsch 256B:429–430

37. Arnek R, Sasaki Y (1974) Equilibrium Studies of Polyanions. 20. A Recalculation of emf Data on the Reactions of H^+ and WO_4^{2-} in 3 M $Na(ClO_4)$ at 25 degrees C. Acta Chem Scand 28a:20–22

38. Розанцев ГМ (1979) О взаимодействии нитрата кадмия с вольфраматом натрия при разной степени кислотности растворов. Укрхимжурнал 45:397–403

39. Ng KYS, Gulari E (1984) Spectroscopic and scattering investigation of isopoly-molybdate and tungstate solutions. Polyhedron 3:1001–1011. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84659-8

40. Maksimovskaya RI, Burtseva KG (1985) ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions. Polyhedron 4:1559–1562. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)87227-7

41. Hastings JJ, Howarth OW (1992) A ^{183}W, ^{1}H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates. J Chem Soc Dalt Trans 209. https://doi.org/10.1039/dt9920000209

42. Errington RJ, Lax C, Richards DG, et al (1994) New Aspects of Non-Aqueous Polyoxometalate Chemistry. In: Pope MT, Müller A (eds) Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity. Springer Science+Business Media Dordrecht, pp 105–114

43. Smith BJ, Patrick VA (2000) Quantitative Determination of Sodium Metatungstate Speciation by 183W N.M.R. Spectroscopy. Aust J Chem 53:965. https://doi.org/10.1071/CH00140

44. Truebenbach CS, Hercules DM, Houalla M (2001) Characterization of isopoly tungstate using time-of-flight electrospray mass spectrometry. Fresenius J Anal Chem 369:335–341. https://doi.org/10.1007/s002160000645

45. Himeno S, Yoshihara M, Maekawa M (2001) Synthesis of a novel voltammetrically active isopolyoxotungstate anion, $[H_6W_{18}O_{60}]^{6-}$. Inorg Chem Commun 4:5–8. https://doi.org/10.1016/S1387-7003(00)00192-1

46. Himeno S, Kitazumi I (2003) Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous-CH_3CN media. Inorganica Chim Acta 355:81–86. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00313-X

47. Rozantsev GM, Sazonova OI (2005) Thermodynamic Parameters of Interconversions of Isopolyanions in Solutions of Tungsten(VI). Russ J Coord Chem 31:552–558. https://doi.org/10.1007/s11173-005-0135-x

48. Rozantsev GM, Radio SV, Belousova EE (2005) Changes of the isopoly tungstate anion state in aqueous solutions during the chemical equilibria achievement. Issues Chem Chem Technol 5:32–36

49. Г.М. Розанцев, С.В. Радіо, О.Г. Зав'ялова (2006) Дослідження взаємодій у системі WO_4^{2-} – H^+ – H_2O при різних температурах. Вісник Донецького університету Сер А Природничі науки 2:227–231

50. Rozantsev GM, Radio SV, Gumerova NI (2008) Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties. Polish J Chem 82:2067–2080

51. Радіо СВ (2011) Рівноваги в розчинах ізополівольфрамат-аніонів та їх солі з двозарядними катіонами: дис. на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук: 26.05.11. Донецький Національний Університет

52. Е. С. Дуванова (2023) Паравольфрамат-аніони в складі іонних пар з Mn^{2+}, Co^{2+} та Cu^{2+} в розчині з низькою кислотністю та в складі солей. Донецький Національний Університет імені В. Стуса

53. Bridgeman AJ, Cavigliasso G (2002) Structure and Bonding in $[M_6O_{19}]^{n-}$ Isopolyanions. Inorg Chem 41:1761–1770. https://doi.org/10.1021/ic011086f

54. Li J (2002) Electronic Structures, (d-p)π Conjugation Effects, and Spectroscopic Properties of Polyoxometalates: $M_6O_{19}^{2-}$ (M=Cr, Mo, W). J Clust Sci 13:137–163. https://doi.org/10.1023/A:1015147214755

55. Sarma M, Chatterjee T, Das SK (2011) Bringing an important macrocycle into a polyoxometalate matrix: synthesis, crystal structure, spectroscopy and electrochemistry of $[Co^{III}(transdiene)(Cl)_2]_2[Mo_6O_{19}]$, $[Ni^{II}(transdiene)][W_6O_{19}]\cdot DMSO\cdot DCM$ and $[Zn^{II}(transdsiene)(Cl)]_2[W_6O_{19}]$. Dalt Trans 40:2954. https://doi.org/10.1039/c0dt01208d

56. Davoodnia A, Khashi M, Tavakoli-Hoseini N (2013) Tetrabutylammonium hexatungstate $[TBA]_2[W_6O_{19}]$: Novel and reusable heterogeneous catalyst for rapid solvent-free synthesis of polyhydroquinoline via unsymmetrical Hantzsch reaction. Chinese J Catal 34:1173–1178. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60547-6

57. Ashrafi M, Davoodnia A, Tavakoli-Hoseini N (2013) A Fast, Highly Efficient and Green Protocol for One-Pot Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Imidazoles Catalyzed by $[TBA]_2[W_6O_{19}]$ as a Reusable Heterogeneous Catalyst. Bull Korean Chem Soc 34:1508–1512. https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.5.1508

58. Davoodnia A (2012) An Efficient Method for Knoevenagel Condensation Catalyzed by Tetrabutylammonium hexatungstate $[TBA]_2[W_6O_{19}]$ as Novel and Reusable Heterogeneous Catalyst. Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem 42:1022–1026. https://doi.org/10.1080/15533174.2012.680140

59. Davoodnia A, Zare-Bidaki A, Behmadi H (2012) A Rapid and Green Method for Solvent-Free Synthesis of 1,8-Dioxodecahydroacridines Using

Tetrabutylammonium Hexatungstate as a Reusable Heterogeneous Catalyst. Chinese J Catal 33:1797–1801. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60449-X

60. Guo Y, Li D, Hu C, et al (2001) Photocatalytic degradation of aqueous organocholorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion, $Mg_{12}Al_6(OH)_{36}(W_7O_{24})\cdot 4H_2O$. Appl Catal B Environ 30:337–349. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00246-0

61. Бурцева КГ, Черная Т., Сирота МИ (1978) Определение кристаллической и молекулярной структуры паравольфрамата натрия. Докл АН СССР 243:104–107

62. Fuchs J, Flindt EP (1979) Preparation and Structure Investigation of Polytungstates. Z Naturforsch 34b:412–422

63. Ikenoue S, Mikuriya M, Miyauchi O, et al (1994) Synthesis and Characterization of Tungstates Soluble in Nonaqueous Media. Bull Chem Soc Jpn 67:2590–2592. https://doi.org/10.1246/bcsj.67.2590

64. Kuratieva N V., Tereshkin IO, Khranenko SP, Gromilov SA (2013) Crystal structure of $[CoEn_3]_2(W_7O_{24})\cdot 6H_2O$. J Struct Chem 54:1133–1136. https://doi.org/10.1134/S0022476613060188

65. Wang X, Cao J, Huang K, et al (2013) 3D Coordination Polymer of $[HW_7O_{24}]^{5-}$ Stabilized by a Copper(II) Complex and Sodium Cations: Structure, Solid-State Stability, and Aqueous Solution Behavior. Eur J Inorg Chem 2013:1788–1792. https://doi.org/10.1002/ejic.201200810

66. Belai N, Sadakane M, Pope MT (2001) Formation of Unsymmetrical Polyoxotungstates via Transfer of Polyoxometalate Building Blocks. NMR Evidence Supports the Kinetic Stability of the Pentatungstate Anion, $[W_5O_{18}]^{6-}$, in Aqueous Solution. J Am Chem Soc 123:2087–2088. https://doi.org/10.1021/ja005578n

67. Chemseddine A, Sanchez C, Livage J, et al (1984) Electrochemical and photochemical reduction of decatungstate: a reinvestigation. Inorg Chem 23:2609–2613. https://doi.org/10.1021/ic00185a014

68. Shen P-P, Chi Y-N, Lin Z-G, Hu C-W (2013) A new supramolecular

assembly composed of decatungstate polyanion and Cu/O/W heterometallic cluster. Inorg Chem Commun 29:197–200. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.12.038

69. Glemser O, Hoeltje W (1965) Undersuchungen uber ψ-metawolframat. Z Naturforsch 20B:492–493

70. Boyer M (1971) Reduction polarographique et electrolytique des ψ metatungstates, polytungstates X et Y. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem 31:441–450. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80171-7

71. Chauveau F, Boyer M, LeMeur B (1969) Preparations et properties generales de deux isopolytungstates acides. C R Acad Sci Ser C 268:479–480

72. Souchay P, Chauveau F, Boyer M (1972) Advances in the solution chemistry of tungstates. Contrib to Coord Chem Solut 259:159

73. Santiago C, Arnaiz AR, Lorente L, et al (1986) Thermogravimetric study of DMF loss from $(C_8H_{11}NH)_4W_{10}O_{32}\cdot 2DMF$. J Therm Anal 31:343–350. https://doi.org/10.1007/BF01911066

74. Lorente L, Martinez MA, Arrieta JM, et al (1986) Synthesis and properties of the decatungstate ion. Thermochim Acta 98:89–97. https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)87078-2

75. Klemperer WG (1990) Tetrabutylammonium Isopolyoxometalates. pp 74–85

76. Wang S, Xing S, Shi Z, et al (2017) Electrostatic polypyridine–ruthenium(II)···decatungstate dyads: structures, characterizations and photodegradation of dye. RSC Adv 7:18024–18031. https://doi.org/10.1039/C7RA01342F

77. Himeno S, Yoshihara M, Maekawa M (2000) Formation of voltammetrically-active isopolyoxotungstate complexes in aqueous CH_3CN media. Inorganica Chim Acta 298:165–171. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00436-3

78. Hill CL (1995) Introduction of Functionality into Unactivated Carbon-Hydrogen Bonds. Catalytic Generation and Nonconventional Utilization of Organic Radicals. Synlett 1995:127–132. https://doi.org/10.1055/s-1995-4883

79. Tzirakis MD, Lykakis IN, Orfanopoulos M (2009) Decatungstate as an efficient photocatalyst in organic chemistry. Chem Soc Rev 38:2609. https://doi.org/10.1039/b812100c

80. Maldotti A, Molinari A, Bigi F (2008) Selective photooxidation of diols with silica bound $W_{10}O_{32}^{4-}$. J Catal 253:312–317. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2007.11.008

81. Nolan AL, Allen CC, Burns RC, et al (2000) X-Ray Structural Studies of $K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}]\cdot\sim16H_2O$ and $K_5[Co^{III}W_{12}O_{40}]\cdot\sim16H_2O$ and Structural Trends Along the $[XW_{12}O_{40}]$ - Series, where $X = P^V$, Si^{IV}, Co^{III} and Co^{II}. Aust J Chem 53:59. https://doi.org/10.1071/CH99092

82. Pang H, Chen Y, Meng F, Shi D (2008) Assembly of three novel 2D frameworks with helical chains based on $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ clusters and lanthanide – Organic complexes. Inorganica Chim Acta 361:2508–2514. https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.01.010

83. Asami M, Ichida H, Sasaki Y (1984) The structure of hexakis(tetramethylammonium) dihydrogendodecatungstate enneahydrate, $[(CH_3)_4N]_6[H_2W_{12}O_{40}]\cdot9H_2O$. Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun 40:35–37. https://doi.org/10.1107/S0108270184002924

84. Zhang CJ, Chen YG, Pang HJ, et al (2008) Synthesis and characterization of the highest connected 3D α-metatungstate POM/TMC hybrid with AgI···AgI interactions. Inorg Chem Commun 11:765–768. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2008.03.029

85. Sun P, Liu S, Feng D, et al (2010) A novel organic–inorganic hybrid based on a dinuclear copper (II)–oxalate complex, a α-metatungstate cluster $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ with catalytic activity in H_2O_2 decomposition. J Mol Struct 968:89–92. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.01.028

86. Chen H, Ding Y, Wang E, et al (2008) Structural characterization of two lanthanide complexes attached to $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. Transit Met Chem 33:341–346. https://doi.org/10.1007/s11243-007-9047-6

87. Himeno S, Nakajima K, Eda K (2010) Facile preparation of an α-

Keggin-type $[H_3W_{12}O_{40}]^{5-}$ complex: Does it exist in aqueous solution? Polyhedron 29:2595–2599. https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.06.002

88. Li B, Bi L, Li W, Wu L (2008) Synthesis, crystal structure, and property of one- and two-dimensional complexes based on paradodecatungstate-B cluster. J Solid State Chem 181:3337–3343. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.009

89. Duvanova ES, Popova AV, Rysich AV, et al (2021) Synthesis of Mn(II)-containing paratungstate B from aqueous solutions acidified by acetic acid. Issues Chem Chem Technol 39–48. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-39-48

90. Dutta D, Maity D, Ali M, et al (2008) A novel cation induced polymeric chain in $Na_8[\{Cu(gly)_2\}_2]\{H_2(H_2W_{12}O_{42})\}] \cdot 24H_2O$: hydrothermal synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structure analysis. Transit Met Chem 33:347–351. https://doi.org/10.1007/s11243-007-9049-4

91. He L-W, Lin B-Z, Liu X-Z, et al (2008) A novel layer formed by paradodecatungstate clusters and $\{Cu(en)_2\}^{2+}$ bridging groups: Synthesis and characterization of $[\{Cu(en)_2\}_4(H_4W_{12}O_{42})]\cdot 9H_2O$. Solid State Sci 10:237–243. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.09.002

92. Kong Q-J, Zhang C-J, Chen Y-G (2010) Synthesis, structure and characterization of three highly-connected 3D inorganic compounds based on paradodecatungstate-B. J Mol Struct 964:82–87. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.015

93. Sun C-Y, Liu S-X, Xie L-H, et al (2006) Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers. J Solid State Chem 179:2093–2100. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.048

94. Yuan L, Qin C, Wang X, et al (2009) ChemInform Abstract: Transition of Classic Decatungstate to Paratungstate: Synthesis, Structure and Luminescence Properties of Two Paratungstate-Based 3-D Compounds. ChemInform 40:. https://doi.org/10.1002/chin.200902021

95. Nolan AL, Wilkes EN, Hambley TW, et al (1999) Crystal Structure of

$Na_9[H_3W_{12}O_{42}]\cdot 24H_2O$, a Compound Containing the Protonated Paratungstate B Anion ('Acid Paratungstate'), and Cyclic Voltammetry of Acidified $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ Solutions. Aust J Chem 52:955. https://doi.org/10.1071/CH99070

96. Rozantsev GM, Radio SV, Yelyakina VO, et al (2007) Synthesis and properties of calcium isopolytungstates. Issues Chem Chem Technol 6:48–55

97. Cui K, Li F, Xu L, et al (2013) A 3D all-inorganic architecture based on the $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ building block with different alkaline-earth metal linkers: crystal structures, surface photovoltage and photoluminescent properties. CrystEngComm 15:4721. https://doi.org/10.1039/c3ce40222c

98. Rosantsev GM, Radio S V., Gumerova NI, et al (2010) Synthesis and crystal structure of hydrogen strontium paratungstate $Sr_{4.5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Russ J Inorg Chem 55:683–691. https://doi.org/10.1134/S0036023610050062

99. Radio SV, Gumerova NI, Baumer VN (2013) Crystal structure of sodium-strontium paratungstate B, $Na_6Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 24H_2O$. J Struct Chem 54:97–103. https://doi.org/10.1134/S0022476613010137

100. Blasco-Ahicart M, Soriano-López J, Carbó JJ, et al (2018) Polyoxometalate electrocatalysts based on earth-abundant metals for efficient water oxidation in acidic media. Nat Chem 10:24–30. https://doi.org/10.1038/nchem.2874

101. Radio SV, Yelyakina VO, Melnik NO, Rozantsev GM (2012) Synthesis of Barium Isopoly Tungstates. Issues Chem Chem Technol 5:127–132

102. Poimanova OY, Radio SV, Bilousova KY, et al (2015) Equilibria in the acidified aqueous dimethylformamide solutions of tungstate anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}]\cdot(C_3H_7NO)_2$. J Coord Chem 68:1–17. https://doi.org/10.1080/00958972.2014.987136

103. Radio SV, Ivantsova ES, Rozantsev GM, Shved OM (2018) Aquapolytungstates of d-metals in a solution with acidity Z=1.00. Issues Chem Chem Technol 34–41. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-34-41

104. Bjerrum N (1926) Untersuchungen über Ionenassoziation. A.F. Høst

105. Marcus Y (1985) Ion Solvation. Wiley

106. Eigen M, Tamm K (1962) Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemischer Relaxation I. Relaxationstheorie der mehrstufigen Dissoziation. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys Chemie 66:93–107. https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660205

107. Eigen M, Tamm UK (1962) Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemischer Relaxation II. Meßergebnisse und Relaxationsmechanismen für 2—2-wertige Elektrolyte. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys Chemie 66:107–121. https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660206

108. Buchner R (2008) What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association? Pure Appl Chem 80:1239–1252. https://doi.org/10.1351/pac200880061239

109. Marcus Y, Hefter G (2006) Ion Pairing. Chem Rev 106:4585–4621. https://doi.org/10.1021/cr040087x

110. Hefter G (2006) When spectroscopy fails: The measurement of ion pairing. Pure Appl Chem 78:1571–1586. https://doi.org/10.1351/pac200678081571

111. Ebeling W, Hilbert S, Krienke H (2002) On Bjerrum's mass action law for electrolytes and Onsager's bookkeeping rule. J Mol Liq 96–97:409–423. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00363-4

112. Qin Y, Prausnitz JM (2004) Phase behavior and critical properties of size-asymmetric, primitive-model electrolytes. J Chem Phys 121:3181–3183. https://doi.org/10.1063/1.1770651

113. Ebeling W, Justice JC (1996) Lars Onsager's contributions to electrolyte theory. In: Hemmer PC, Holder H, Kjelstrup S (eds) The collected works of Lars Onsager (with commentary). World Scientific Publishing Company, Singapore, pp 243–250

114. Thomas AS, Elcock AH (2004) Molecular Simulations Suggest Protein Salt Bridges Are Uniquely Suited to Life at High Temperatures. J Am Chem Soc 126:2208–2214. https://doi.org/10.1021/ja039159c

115. McQuarrie DA (1975) Statistical Mechanics. Harper \& Row

116. Leroy F, Miró P, Poblet JM, et al (2008) Keggin Polyoxoanions in Aqueous Solution: Ion Pairing and Its Effect on Dynamic Properties by Molecular Dynamics Simulations. J Phys Chem B 112:8591–8599. https://doi.org/10.1021/jp077098p

117. Ciccotti G, Ferrario M, Hynes JT, Kapral R (1989) Constrained molecular dynamics and the mean potential for an ion pair in a polar solvent. Chem Phys 129:241–251. https://doi.org/10.1016/0301-0104(89)80010-2

118. Justice M-C, Justice J-C (1977) Ionic interactions in solutions. II. The theoretical basis of the equilibrium between free and pairwise associated ions. J Solution Chem 6:819–826. https://doi.org/10.1007/BF00648071

119. Grigoriev VA, Hill CL, Weinstock IA (2000) Role of Cation Size in the Energy of Electron Transfer to 1:1 Polyoxometalate Ion Pairs $\{(M^+)(X^{n+}VW_{11}O_4)\}^{(8-n)-}$ (M = Li, Na, K). J Am Chem Soc 122:3544–3545. https://doi.org/10.1021/ja993862c

120. Grigoriev VA, Cheng D, Hill CL, Weinstock IA (2001) Role of Alkali Metal Cation Size in the Energy and Rate of Electron Transfer to Solvent-Separated 1:1 $[(M^+)(\text{Acceptor})]$ ($M^+ = Li^+$, Na^+ , K^+) Ion Pairs. J Am Chem Soc 123:5292–5307. https://doi.org/10.1021/ja010074q

121. Kaledin AL, Yin Q, Hill CL, et al (2020) Ion-pairing in polyoxometalate chemistry: impact of fully hydrated alkali metal cations on properties of the keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ anion. Dalt Trans 49:11170–11178. https://doi.org/10.1039/D0DT02239J

122. Misra A, Kozma K, Streb C, Nyman M (2020) Beyond Charge Balance: Counter-Cations in Polyoxometalate Chemistry. Angew Chemie Int Ed 59:596–612. https://doi.org/10.1002/anie.201905600

123. López X, Fernández JA, Poblet JM (2006) Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect. Dalt Trans 1162–1167. https://doi.org/10.1039/B507599H

124. Solé-Daura A, Goovaerts V, Stroobants K, et al (2016) Probing Polyoxometalate–Protein Interactions Using Molecular Dynamics Simulations.

Chem – A Eur J 22:15280–15289. https://doi.org/10.1002/chem.201602263

125. Herrmann S, Seliverstov A, Streb C (2014) Polyoxometalate-ionic liquids (pom-ils)–the ultimate soft polyoxometalates? A critical perspective. J Mol Eng Mater 02:1440001. https://doi.org/10.1142/S2251237314400012

126. Herrmann S, Kostrzewa M, Wierschem A, Streb C (2014) Polyoxometalate Ionic Liquids as Self-Repairing Acid-Resistant Corrosion Protection. Angew Chemie Int Ed 53:13596–13599. https://doi.org/10.1002/anie.201408171

127. Fullmer LB, Molina PI, Antonio MR, Nyman M (2014) Contrasting ion-association behaviour of Ta and Nb polyoxometalates. Dalt Trans 43:15295–15299. https://doi.org/10.1039/C4DT02394C

128. Nyman M (2011) Polyoxoniobate chemistry in the 21st century. Dalt Trans 40:8049. https://doi.org/10.1039/c1dt10435g

129. Hou Y, Nyman M, Rodriguez MA (2011) Soluble Heteropolyniobates from the Bottom of Group IA. Angew Chemie Int Ed 50:12514–12517. https://doi.org/10.1002/anie.201104478

130. Nyman M, Burns PC (2012) A comprehensive comparison of transition-metal and actinyl polyoxometalates. Chem Soc Rev 41:7354. https://doi.org/10.1039/c2cs35136f

131. Burns PC, Nyman M (2018) Captivation with encapsulation: a dozen years of exploring uranyl peroxide capsules. Dalt Trans 47:5916–5927. https://doi.org/10.1039/C7DT04245K

132. Fullmer LB, Mansergh RH, Zakharov LN, et al (2015) Nb_2O_5 and Ta_2O_5 Thin Films from Polyoxometalate Precursors: A Single Proton Makes a Difference. Cryst Growth Des 15:3885–3892. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00508

133. Chaumont A, Wipff G (2008) Ion aggregation in concentrated aqueous and methanol solutions of polyoxometallates Keggin anions: the effect of counterions investigated by molecular dynamics simulations. Phys Chem Chem Phys 10:6940. https://doi.org/10.1039/b810440a

134. Luo J, Ye S, Li T, et al (2019) Distinctive Trend of Metal Binding Affinity via Hydration Shell Breakage in Nanoconfined Cavity. J Phys Chem C 123:14825–14833. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.9B03004/SUPPL_FILE/JP9B03004_SI_001.PDF

135. Chen B, Neumann R (2016) On the effect of ion pairing of Keggin type polyanions with quaternary ammonium cations on redox potentials in organic solvents. Phys Chem Chem Phys 18:22487–22493. https://doi.org/10.1039/C6CP03315F

136. Chen J, Ma Y, Zhang D, et al (2020) Ion-pairs of structurally related polyoxotantalate clusters and divalent metal cations. J Coord Chem 73:2579–2589. https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1830073

137. Rahman T, Petrus E, Segado M, et al (2022) Predicting the Solubility of Inorganic Ion Pairs in Water. Angew Chemie Int Ed 61:e202117839. https://doi.org/10.1002/ANIE.202117839

138. Sures DJ, Serapian SA, Kozma K, et al (2017) Electronic and relativistic contributions to ion-pairing in polyoxometalate model systems. Phys Chem Chem Phys 19:8715–8725. https://doi.org/10.1039/C6CP08454K

139. Charlot G (1969) Methods of Analytical Chemistry. Quantitative Analysis of Inorganic Compound, 2nd ed. Chemistry, Moskow

140. Коростелев ПП (1964) Приготовление растворов для химико–аналитических работ. Наука

141. Schwarzenbach G, Flaschka HA (1969) Complexometric titrations. Methuen

142. Majzik E, Franguelli FP, Lendvay G, et al (2021) Deuteration and Vibrational Spectra of Dimethylammonium Paratungstate-B Hydrates. Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie 647:593–598. https://doi.org/10.1002/ZAAC.202000283

143. Sheldrick GM (2015) SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallogr Sect A Found Adv 71:3–8.

https://doi.org/10.1107/S2053273314026370

144. Sheldrick GM (2015) Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallogr Sect C Struct Chem 71:3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

145. Dolomanov O V., Bourhis LJ, Gildea RJ, et al (2009) OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. J Appl Crystallogr 42:339–341. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726

146. Kholin Y, Zaitsev V (2008) Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces. Pure Appl Chem 80:1561–1592. https://doi.org/10.1351/pac200880071561

147. Комарь НП (1983) Химическая метрология. 1. Гомогенные ионные равновесия. Вища школа, Харьков

148. Harned HS, Owen BB (1958) The physical chemistry of electrolytic solutions, 3rd ed. Reinhold Publishing Corp., New York

149. Bolshov LN, Smirnov NV (1983) Table of mathematical statistics. Nauka

150. Pitzer KS (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J Phys Chem 77:268–277. https://doi.org/10.1021/J100621A026/ASSET/J100621A026.FP.PNG_V03

151. Pitzer KS, Mayorga G (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J Phys Chem 77:2300–2308. https://doi.org/10.1021/J100638A009/SUPPL_FILE/J100638A009_SI_001.PDF

152. Bugaevskii AA, Kholin YV, Konyaev DS, Krasovitskii AV (1998) Approximation and Prediction by Pitzer's Method of Equilibrium Constants of Reactions in Solutions, as Influenced by the Composition and Concentration of Supporting Electrolyte. Russ J Gen Chem 68:710–714

153. Wilson GS, Buck RP, Rondinini S, et al (2002) Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures. Pure Appl Chem 74:2169–2200

154. Meinrath G (2002) Extended traceability of pH: An evaluation of the

role of Pitzer's equations. Anal Bioanal Chem 374:796–805. https://doi.org/10.1007/S00216-002-1547-9/METRICS

155. Glemser O, Tytko K.H. (1969) Nachweis eines Tetrawolframations $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$ als primäres Aggregationprodukt bei der Isopolywolframat-Bildung. Z Naturforsch 24b:648

156. Radio S V., Kryuchkov MA, Zavialova EG, et al (2010) Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 37H_2O$. J Coord Chem 63:1678–1689. https://doi.org/10.1080/00958972.2010.489947

157. Torres J, Tissot F, Santos P, et al (2016) Interactions of W(VI) and Mo(VI) Oxyanions with Metal Cations in Natural Waters. J Solution Chem 45:1598–1611. https://doi.org/10.1007/s10953-016-0522-6

158. Холин ЮВ (2000) Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Фолио, Харьков

159. Parker VB (1995) Thermodynamic Properties of the Aqueous Ba^{2+} Ion and the Key Compounds of Barium. J Phys Chem Ref Data 24:1023–1036. https://doi.org/10.1063/1.555973

160. Dellien I (1977) The Gibbs energy of formation and the entropy of aqueous tungstate ion from the activity coefficients of sodium tungstate in aqueous solution. J Chem Thermodyn 9:897–900. https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90174-4

161. Chaplin M (2021) Water Molecule Structure. In: London South Bank Univ. https://water.lsbu.ac.uk/water/water_molecule. Accessed 3 Apr 2024

162. Emsley J (1998) The elements / written and compiled by John Emsley. Elem

163. Fuoss RM, Kraus CA (1933) Properties of Electrolytic Solutions. III. The Dissociation Constant. J Am Chem Soc 55:1019–1028.

https://doi.org/10.1021/JA01330A023/ASSET/JA01330A023.FP.PNG_V03

164. Fuoss RM (1986) Association constants for ion pairs. J Solution Chem 15:231–235. https://doi.org/10.1007/BF00646690/METRICS

165. Electronic database ‘“Thermal Constants of Substances”’ (in Russian) (release version 2) [Project Heads: Iorish, V.S., Yungman, V.S.]. Institute of Thermal Physics of Extreme States of the Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences. http://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.pl

166. Нікольський БП (1965) Довідник хіміка: Том 3. Хімічна рівновага та кінетика. Властивості розчинів. Електродні процеси. Частина 2. Хімія, Ленінград

167. George BL, Aruldhas G, Botto IL (1992) Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate, Na10(H2W12O42)·26H2O. J Mater Sci Lett 11:1421–1423. https://doi.org/10.1007/BF00729648

168. Розанцев Г., Лысенко ОН, Белоусова ЕЕ (2000) Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде. Журнал неорганической химии 45:1761–1767

Додаток 1

Моделювання рівноваг за моделлю Ba1 в системі

$$\{Ba^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа "Results" програми CLINP 2.1

Criterion function

123.8984

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
51.87272	$[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$
118.3878	$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
112.6354	$[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
71.5725	$[HW_7O_{24}]^{6-}$
134.2127	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
127.4004	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
104.4892	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Matrix of covariations

3.32E-02	4.87E-02	4.95E-02	2.92E-02	4.93E-02	4.95E-02	4.13E-02
4.87E-02	8.28E-02	8.30E-02	4.82E-02	8.29E-02	8.29E-02	6.90E-02
4.95E-02	8.30E-02	2.38E+08	4.48E-02	9.34E-02	9.10E-02	7.54E-02
2.92E-02	4.82E-02	4.48E-02	3.30E-02	5.08E-02	5.20E-02	4.35E-02
4.93E-02	8.29E-02	9.34E-02	5.08E-02	9.34E-02	9.10E-02	7.53E-02
4.95E-02	8.29E-02	9.10E-02	5.20E-02	9.10E-02	3.48E+07	5.78E-02
4.13E-02	6.90E-02	7.54E-02	4.35E-02	7.53E-02	5.78E-02	3.69E+07

Residual/Huber Variance

1.837334 1.19841

Skewness

0.222243

Kurtosis

0.409062

Robust Person's Chi-square observed

117.5894 ***Не задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

83.67169

Singular values of Jacoby matrix

111.7657						
	96.15638					
		54.68857				
			1.511394			
				1.46E-09		
					9.96E-09	
						9.4E-09

Додаток 2

Моделювання рівноваг за моделлю Ba2 в системі

$$\{Ba^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function

243.874

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
17.90883	$[Ba(HWO_4)]^+$
64.07426	$[Ba(H_2W_6O_{22})]^{4-}$
71.85313	$[Ba(H_6W_6O_{22})]$
84.66444	$[Ba(HW_7O_{24})]^{3-}$
91.58476	$[Ba(H_3W_7O_{24})]^-$

Matrix of covariations

3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06
3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06
3.25E+06	3.25E+06	4.25E+07	3.25E+06	3.25E+06
3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06
3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06	3.25E+06

Residual/Huber Variance

6.06821 6.06821

Skewness

0.243197

Kurtosis

0.076052

Robust Person's Chi-square observed

400.5019 ***Не задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

85.96142

Singular values of Jacoby matrix

234.2088

21.83353

46.38223

9.84E-08

2.61E-08

Додаток 3

Моделювання рівноваг за моделлю Ba3 в системі

$$\{Ba^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function

23.55634

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
114.8244	$BaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
120.3867	$Ba^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
128.8057	$Ba^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$
131.4259	$Ba^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$
135.4167	$Ba^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
137.0217	$Ba^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

Matrix of covariations

2.45E-03	2.02E-03	2.13E-03	2.02E-03	2.14E-03	1.82E-03
2.02E-03	1.92E-03	1.93E-03	1.92E-03	1.93E-03	1.90E-03
2.13E-03	1.93E-03	2.39E-03	1.74E-03	2.46E-03	4.45E-04
2.02E-03	1.92E-03	1.74E-03	2.73E-03	1.43E-03	5.38E-03
2.14E-03	1.93E-03	2.46E-03	1.43E-03	3.59E-03	-4.27E-03
1.82E-03	1.90E-03	4.45E-04	5.38E-03	-4.27E-03	5.50E-02

Residual/Huber Variance

0.058372 0.058372

Skewness

0.013221

Kurtosis

5.160421

Robust Person's Chi-square observed

3.794197 ***Задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

84.81712

Singular values of Jacoby matrix

106.3363

53.63564

27.60865

12.71864

1.049933

0.196538

Додаток 4

Моделювання рівноваг за моделлю Cd1 в системі

$$\{Cd^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function

81.51739

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
51.57413	$[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$
117.5861	$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
112.78	$[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
71.69999	$[HW_7O_{24}]^{6-}$
134.5431	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
128.2743	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
105.3604	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Matrix of covariations

8.39E-02	1.24E-01	1.35E-01	7.78E-02	1.31E-01	1.38E-01	1.17E-01
1.24E-01	2.01E-01	2.08E-01	1.20E-01	2.05E-01	2.09E-01	1.75E-01
1.35E-01	2.08E-01	9.64E+07	1.29E-01	2.30E-01	2.08E-01	1.67E-01
7.78E-02	1.20E-01	1.29E-01	7.70E-02	1.29E-01	1.39E-01	1.19E-01
1.31E-01	2.05E-01	2.30E-01	1.29E-01	2.26E-01	2.01E-01	1.58E-01
1.38E-01	2.09E-01	2.08E-01	1.39E-01	2.01E-01	1.50E+08	-3.72E+00
1.17E-01	1.75E-01	1.67E-01	1.19E-01	1.58E-01	-3.72E+00	1.61E+08

Residual/Huber Variance

1.975964 1.009067

Skewness

0.111112

Kurtosis

-0.190144

Robust Person's Chi-square observed

81.01453 ***Не задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

56.93739

Degrees of Freedom

41

Singular values of Jacoby matrix

207.8593						
	70.88014					
		48.43558				
			0.65117			
				3.86E-09		
					2.49E-09	
						2.32E-09

Додаток 5

Моделювання рівноваг за моделлю Cd2 в системі

$$\{Cd^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function

27.39224

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
113.2803	$CdOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
119.2933	$Cd^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
123.5973	$Cd^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$
128.7871	$Cd^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$
135.5336	$Cd^{2+}, [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
137.7343	$Cd^{2+}, [HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

Matrix of covariations

2.81E-02	1.68E-02	2.61E-02	1.85E-02	1.94E-02	1.78E-02
1.68E-02	1.24E-02	1.47E-02	1.29E-02	1.31E-02	1.27E-02
2.61E-02	1.47E-02	3.43E-02	1.67E-02	1.90E-02	1.45E-02
1.85E-02	1.29E-02	1.67E-02	1.42E-02	1.44E-02	1.41E-02
1.94E-02	1.31E-02	1.90E-02	1.44E-02	1.62E-02	1.19E-02
1.78E-02	1.27E-02	1.45E-02	1.41E-02	1.19E-02	3.42E-02

Residual/Huber Variance

0.189049 0.189049

Skewness

0.12563

Kurtosis

-0.24282

Robust Person's Chi-square observed

7.940051 ***Задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

58.11913

Singular values of Jacoby matrix

125.4592

46.94564

17.60325

4.607613

0.333147

1.652976

Додаток 6

Моделювання рівноваг за моделлю Ca1 в системі

$$\{Ca^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+ (Z = 0,60)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function

22.983

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
111.1635	$CaOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ відбракована частинка
117.0146	$Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
126.0744	$Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$
129.8739	$Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$
130.3588	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$

Matrix of covariations

4.03E-03	2.48E-03	2.79E-03	2.54E-03	2.73E-03
2.48E-03	2.00E-03	2.06E-03	2.01E-03	2.04E-03
2.79E-03	2.06E-03	2.50E-03	2.01E-03	2.40E-03
2.54E-03	2.01E-03	2.01E-03	2.71E-03	1.99E-03
2.73E-03	2.04E-03	2.40E-03	1.99E-03	2.66E-03

Residual/Huber Variance

0.053894 0.053894

Skewness

0.528306

Kurtosis

-0.36928

Robust Person's Chi-square observed

3.557027 *Задовільняє глобальний критерій адекватності*

Robust Person's Chi-square theoretical

85.96142

Singular values of Jacoby matrix

79.14131

55.66782

17.11425

0.835759

12.29567

Додаток 7

Моделювання рівноваг за моделлю Ca2 в системі

$$\{Ca^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+(Z = 0,60)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function

4.881958

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
23.9342	$Ca^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$
54.78673	$Ca^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$
120.67	$Ca^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
124.6178	$Ca^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$
129.6168	$Ca^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$
133.7408	$Ca^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$
133.8509	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
136.1975	$[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

Matrix of covariations

1.66E-05	2.93E-06	2.66E-05	-2.42E-06	4.87E-06	1.32E-08	4.92E-06
2.93E-06	1.61E-05	9.66E-05	-5.93E-06	1.83E-05	2.61E-06	1.83E-05
2.66E-05	9.66E-05	1.29E-03	-1.59E-04	2.35E-04	-3.66E-05	2.41E-04
-2.42E-06	-5.93E-06	-1.59E-04	5.08E-05	-3.50E-05	3.41E-05	-4.03E-05
4.87E-06	1.83E-05	2.35E-04	-3.50E-05	6.81E-05	-2.12E-05	7.83E-05
1.32E-08	2.61E-06	-3.66E-05	3.41E-05	-2.12E-05	6.96E-05	-5.37E-05
4.92E-06	1.83E-05	2.41E-04	-4.03E-05	7.83E-05	-5.37E-05	2.23E-04

Residual/Huber Variance

0.002586 0.002586

Skewness

0.023212

Kurtosis

-0.34589

Robust Person's Chi-square observed

0.16551 ***Задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

83.67169

Singular values of Jacoby matrix

70.33123

34.74

30.17615

28.28414

7.241378

0.343403

2.508059

Додаток 8

Моделювання рівноваг за моделлю Sr1 в системі

$$\{Sr^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+ (Z = 0,60)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа "Results" програми CLINP 2.1

Criterion function

259.3477

Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
22.59385	$[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$
102.0108	$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
116.9456	$[HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
69.74747	$[HW_7O_{24}]^{6-}$
109.8334	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
131.4899	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
109.7495	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Matrix of covariations

0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
-2.13E-01	-2.56E+09	1.54E-01	1.12E-01	4.05E+08	1.90E-01	1.59E-01
1.28E-11	1.54E-01	-3.77E+00	1.51E-01	2.23E-01	2.45E-01	2.19E-01
9.26E-12	1.11E-01	1.51E-01	7.06E-02	1.01E-01	1.21E-01	1.01E-01
-2.55E-01	1.99E-01	2.47E-01	1.19E-01	5.43E+12	2.40E-01	2.18E-01
1.58E-11	1.90E-01	2.45E-01	1.21E-01	2.10E-01	2.27E-01	1.49E-01
1.33E-11	1.59E-01	2.19E-01	1.01E-01	1.94E-01	1.49E-01	1.82E+01

Residual/Huber Variance

5.565678 5.565678

Skewness

1.246701

Kurtosis

0.33095

Robust Person's Chi-square observed

356.2034 ***Не задовільняє глобальний критерій адекватності***

Robust Person's Chi-square theoretical

83.67169

Singular values of Jacoby matrix

1.22E-25
216.2179
3.377822
0.276611
0.057671
4.1E-10
1.93E-13

Додаток 9

Моделювання рівноваг за моделлю Sr2 в системі

$$\{Sr^{2+} - [WO_4^{2-} - H^+ (Z = 0,60)]\} - H^+ - H_2O$$

Вміст листа “Results” програми CLINP 2.1

Criterion function
5.527918
Logarithms of constants

0	
-13.9159	
0	
0	
23.83305	$Sr^{2+}, [W_4O_{14}(OH)_2]^{4-}$
54.55623	$Sr^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$
114.2177	$SrOH^{+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$
121.1624	$Sr^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$
129.8637	$Sr^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$
133.7497	$Sr^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$
133.8054	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$
136.1074	$[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

Matrix of covariations

1.19E-02	1.20E-02	2.34E-02	2.24E-02	2.26E-02	2.24E-02	2.26E-02	2.24E-02
1.20E-02	1.25E-02	2.30E-02	2.27E-02	2.29E-02	2.27E-02	2.29E-02	2.27E-02
2.34E-02	2.30E-02	4.66E-02	4.38E-02	4.43E-02	4.39E-02	4.43E-02	4.38E-02
2.24E-02	2.27E-02	4.38E-02	4.23E-02	4.26E-02	4.23E-02	4.26E-02	4.23E-02
2.26E-02	2.29E-02	4.43E-02	4.26E-02	4.30E-02	4.26E-02	4.30E-02	4.26E-02
2.24E-02	2.27E-02	4.39E-02	4.23E-02	4.26E-02	4.24E-02	4.26E-02	4.24E-02
2.26E-02	2.29E-02	4.43E-02	4.26E-02	4.30E-02	4.26E-02	4.31E-02	4.25E-02
2.24E-02	2.27E-02	4.38E-02	4.23E-02	4.26E-02	4.24E-02	4.25E-02	4.26E-02

Residual/Huber Variance
0.003422 0.003422
Skewness
0.006511
Kurtosis
0.08104
Robust Person's Chi-square observed
0.215576 ***Задовільняє глобальний критерій адекватності***
Robust Person's Chi-square theoretical
82.52511
Singular values of Jacoby matrix
88.92424
49.71092
40.45144
28.54023
11.40798
2.00441
0.002284
0.502521

Додаток 10

Довжини зв'язків (Å) в $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$

W1—Ca1	3.791 (2)	W6—O16	2.313 (4)
W1—O1	1.873 (4)	W6—O18	1.896 (4)
W1—O2	1.931 (4)	W6—O19	1.751 (4)
W1—O3	2.246 (4)	W6—O20	1.741 (4)
W1—O4	1.855 (4)	Ca1—Ca2	3.410 (4)
W1—O5	1.973 (4)	Ca1—Ca4	3.563 (3)
W1—O6	1.743 (4)	Ca1—O6	2.391 (5)
W2—Ca4^{i}	3.8303 (11)	Ca1—O7^{i}	2.451 (5)
W2—O5	1.856 (4)	Ca1—O23	2.354 (5)
W2—O7	1.761 (4)	Ca1—O24	2.381 (6)
W2—O8	1.748 (4)	Ca1—O25	2.333 (5)
W2—O9^{ii}	2.187 (4)	Ca1—O26	2.398 (5)
W2—O16^{ii}	2.214 (4)	Ca2—Ca3	3.411 (4)
W2—O18^{ii}	1.993 (4)	Ca2—O10^{iii}	2.423 (5)
W3—O3	2.264 (4)	Ca2—O25	2.376 (5)
W3—O4	2.095 (4)	Ca2—O26	2.370 (5)
W3—O9	1.809 (4)	Ca2—O27	2.529 (6)
W3—O10	1.718 (4)	Ca2—O28	2.355 (6)
W3—O12	1.928 (4)	Ca2—O29	2.398 (5)
W3—O17^{ii}	1.936 (4)	Ca3—Ca3^{iv}	3.556 (6)
W4—O2	1.891 (4)	Ca3—O28	2.319 (5)
W4—O11	1.752 (4)	Ca3—O29	2.451 (6)
W4—O12	2.187 (4)	Ca3—O30^{iv}	2.528 (6)
W4—O13	1.958 (4)	Ca3—O30	2.445 (6)
W4—O14	1.741 (4)	Ca3—O31	2.382 (5)
W4—O15	2.233 (4)	Ca3—O32	2.620 (6)
W5—O1^{ii}	2.074 (4)	Ca4—O7^{i}	2.431 (4)
W5—O3^{ii}	2.249 (4)	Ca4—O8	2.375 (4)
W5—O11	1.734 (4)	Ca4—O11^{v}	2.435 (4)
W5—O15	1.789 (4)	Ca4—O21	2.387 (5)
W5—O16	1.889 (4)	Ca4—O22	2.408 (5)
W5—O17	1.982 (4)	Ca4—O23	2.378 (4)
W6—O12	2.218 (4)	Ca4—O34^{i}	2.402 (4)
W6—O13	1.917 (4)		

* – операції симетрії, необхідні для отримання еквівалентних атомів: (i) −x+1, −y+1, −z+1; (ii) −x+1, −y, −z+1; (iii) x, y+1, z; (iv) −x+1, −y+2, −z+2; (v) x+1/2, −y+1/2, z+1/2; (vi) x, y−1, z; (vii) x−1/2, −y+1/2, z−1/2.

Валентні кути (°) в $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$

O1—W1—Ca1	76.48 (13)	O25—Ca1—O23	167.81 (19)
O1—W1—O2	156.15 (17)	O25—Ca1—O24	95.77 (19)
O1—W1—O3	75.53 (16)	O25—Ca1—O26	85.22 (17)
O1—W1—O5	86.63 (17)	O26—Ca1—W1	153.50 (14)
O2—W1—Ca1	124.77 (13)	O26—Ca1—Ca2	44.02 (12)
O2—W1—O3	81.21 (16)	O26—Ca1—Ca4	66.44 (12)
O2—W1—O5	84.08 (18)	O26—Ca1—O7^{i}	81.17 (16)
O3—W1—Ca1	149.68 (11)	Ca1—Ca2—Ca3	171.06 (11)
O4—W1—Ca1	114.94 (13)	O10^{iii}—Ca2—Ca1	94.87 (14)
O4—W1—O1	91.39 (18)	O10^{iii}—Ca2—Ca3	93.37 (14)
O4—W1—O2	88.57 (18)	O10^{iii}—Ca2—O27	170.67 (19)
O4—W1—O3	77.26 (16)	O25—Ca2—Ca1	43.12 (12)
O4—W1—O5	156.69 (17)	O25—Ca2—Ca3	135.78 (15)
O5—W1—Ca1	87.19 (13)	O25—Ca2—O10^{iii}	79.84 (17)
O5—W1—O3	79.76 (16)	O25—Ca2—O27	104.38 (19)
O6—W1—Ca1	27.77 (15)	O25—Ca2—O29	94.68 (18)
O6—W1—O1	102.03 (19)	O26—Ca2—Ca1	44.69 (12)
O6—W1—O2	101.14 (19)	O26—Ca2—Ca3	139.03 (15)
O6—W1—O3	177.44 (18)	O26—Ca2—O10^{iii}	89.28 (17)
O6—W1—O4	103.73 (19)	O26—Ca2—O25	84.91 (17)
O6—W1—O5	99.39 (18)	O26—Ca2—O27	82.88 (18)
O5—W2—Ca4^{i}	71.61 (13)	O26—Ca2—O29	162.0 (2)
O5—W2—O9^{ii}	84.02 (17)	O27—Ca2—Ca1	83.13 (15)
O5—W2—O16^{ii}	88.25 (16)	O27—Ca2—Ca3	89.28 (15)
O5—W2—O18^{ii}	157.00 (18)	O28—Ca2—Ca1	142.96 (16)
O7—W2—Ca4^{i}	28.43 (14)	O28—Ca2—Ca3	42.72 (13)
O7—W2—O5	99.96 (19)	O28—Ca2—O10^{iii}	78.76 (17)
O7—W2—O9^{ii}	90.92 (17)	O28—Ca2—O25	158.3 (2)
O7—W2—O16^{ii}	163.77 (17)	O28—Ca2—O26	98.42 (18)
O7—W2—O18^{ii}	94.05 (18)	O28—Ca2—O27	97.32 (19)
O8—W2—Ca4^{i}	109.73 (14)	O28—Ca2—O29	88.63 (18)
O8—W2—O5	99.88 (19)	O29—Ca2—Ca1	127.42 (15)
O8—W2—O7	103.3 (2)	O29—Ca2—Ca3	45.92 (13)
O8—W2—O9^{ii}	164.20 (18)	O29—Ca2—O10^{iii}	108.41 (18)
O8—W2—O16^{ii}	88.84 (18)	O29—Ca2—O27	79.77 (18)
O8—W2—O18^{ii}	94.44 (18)	Ca2—Ca3—Ca3^{iv}	114.87 (12)
O9^{ii}—W2—Ca4^{i}	86.05 (11)	O28—Ca3—Ca2	43.55 (14)
O9^{ii}—W2—O16^{ii}	75.93 (15)	O28—Ca3—Ca3^{iv}	77.44 (16)
O16^{ii}—W2—Ca4^{i}	154.34 (11)	O28—Ca3—O29	88.22 (19)
O18^{ii}—W2—Ca4^{i}	120.07 (12)	O28—Ca3—O30	83.50 (19)
O18^{ii}—W2—O9^{ii}	77.58 (16)	O28—Ca3—O30^{iv}	78.67 (19)
O18^{ii}—W2—O16^{ii}	74.08 (15)	O28—Ca3—O31	167.8 (2)
O4—W3—O3	72.42 (15)	O28—Ca3—O32	82.47 (18)
O9—W3—O3	88.69 (16)	O29—Ca3—Ca2	44.68 (13)
O9—W3—O4	161.05 (17)	O29—Ca3—Ca3^{iv}	145.05 (19)
O9—W3—O12	93.69 (18)	O29—Ca3—O30^{iv}	102.84 (19)
O9—W3—O17^{ii}	92.85 (18)	O29—Ca3—O32	80.34 (19)
O10—W3—O3	165.50 (18)	O30^{iv}—Ca3—Ca2	91.77 (15)
O10—W3—O4	95.47 (18)	O30—Ca3—Ca2	125.43 (16)

O10—W3—O9	103.44 (19)	O30—Ca3—Ca3^{iv}	45.30 (14)
O10—W3—O12	101.11 (19)	O30^{iv}—Ca3—Ca3^{iv}	43.43 (14)
O10—W3—O17^{ii}	99.95 (18)	O30—Ca3—O29	164.2 (2)
O12—W3—O3	85.78 (16)	O30—Ca3—O30^{iv}	88.73 (19)
O12—W3—O4	83.73 (17)	O30^{iv}—Ca3—O32	160.7 (2)
O12—W3—O17^{ii}	155.82 (17)	O30—Ca3—O32	85.2 (2)
O17^{ii}—W3—O3	71.12 (16)	O31—Ca3—Ca2	126.35 (16)
O17^{ii}—W3—O4	82.57 (17)	O31—Ca3—Ca3^{iv}	114.63 (18)
O2—W4—O12	88.73 (17)	O31—Ca3—O29	82.27 (18)
O2—W4—O13	158.21 (18)	O31—Ca3—O30^{iv}	110.8 (2)
O2—W4—O15	82.73 (16)	O31—Ca3—O30	103.9 (2)
O11—W4—O2	98.45 (19)	O31—Ca3—O32	88.47 (19)
O11—W4—O12	161.83 (18)	O32—Ca3—Ca2	77.05 (14)
O11—W4—O13	94.62 (19)	O32—Ca3—Ca3^{iv}	127.89 (19)
O11—W4—O15	87.90 (18)	Ca1—Ca4—W2^{i}	63.50 (5)
O12—W4—O15	76.40 (15)	O7^{i}—Ca4—W2^{i}	20.18 (10)
O13—W4—O12	73.99 (16)	O7^{i}—Ca4—Ca1	43.34 (11)
O13—W4—O15	80.39 (16)	O7^{i}—Ca4—O11^{v}	125.36 (15)
O14—W4—O2	97.44 (19)	O8—Ca4—W2^{i}	70.67 (11)
O14—W4—O11	102.1 (2)	O8—Ca4—Ca1	94.60 (12)
O14—W4—O12	93.44 (19)	O8—Ca4—O7^{i}	76.36 (15)
O14—W4—O13	96.77 (19)	O8—Ca4—O11^{v}	156.36 (15)
O14—W4—O15	169.85 (18)	O8—Ca4—O21	84.31 (17)
O1^{ii}—W5—O3^{ii}	71.82 (15)	O8—Ca4—O22	82.11 (15)
O11—W5—O1^{ii}	96.09 (18)	O8—Ca4—O23	90.92 (15)
O11—W5—O3^{ii}	162.69 (17)	O8—Ca4—O34^{i}	131.75 (16)
O11—W5—O15	102.87 (19)	O11^{v}—Ca4—W2^{i}	132.96 (10)
O11—W5—O16	103.69 (18)	O11^{v}—Ca4—Ca1	96.89 (11)
O11—W5—O17	95.67 (18)	O21—Ca4—W2^{i}	100.11 (13)
O15—W5—O1^{ii}	160.38 (17)	O21—Ca4—Ca1	162.69 (14)
O15—W5—O3^{ii}	88.57 (16)	O21—Ca4—O7^{i}	120.25 (17)
O15—W5—O16	95.65 (18)	O21—Ca4—O11^{v}	90.61 (17)
O15—W5—O17	91.98 (18)	O21—Ca4—O22	79.43 (17)
O16—W5—O1^{ii}	84.59 (16)	O21—Ca4—O34^{i}	78.49 (16)
O16—W5—O3^{ii}	87.81 (16)	O22—Ca4—W2^{i}	152.63 (11)
O16—W5—O17	157.00 (17)	O22—Ca4—Ca1	117.60 (13)
O17—W5—O1^{ii}	81.06 (16)	O22—Ca4—O7^{i}	148.54 (16)
O17—W5—O3^{ii}	70.69 (15)	O22—Ca4—O11^{v}	74.26 (15)
O12—W6—O16	77.28 (15)	O23—Ca4—W2^{i}	100.31 (11)
O13—W6—O12	74.03 (16)	O23—Ca4—Ca1	40.89 (12)
O13—W6—O16	84.02 (16)	O23—Ca4—O7^{i}	80.89 (15)
O18—W6—O12	87.24 (16)	O23—Ca4—O11^{v}	84.44 (15)
O18—W6—O13	153.49 (18)	O23—Ca4—O21	156.13 (17)
O18—W6—O16	73.49 (16)	O23—Ca4—O22	76.75 (16)
O19—W6—O12	163.10 (18)	O23—Ca4—O34^{i}	120.74 (16)
O19—W6—O13	95.19 (19)	O34^{i}—Ca4—W2^{i}	68.61 (11)
O19—W6—O16	88.84 (17)	O34^{i}—Ca4—Ca1	89.63 (13)
O19—W6—O18	98.13 (19)	O34^{i}—Ca4—O7^{i}	74.38 (15)
O20—W6—O12	92.95 (18)	O34^{i}—Ca4—O11^{v}	69.03 (15)
O20—W6—O13	100.9 (2)	O34^{i}—Ca4—O22	136.52 (16)

O20—W6—O16	167.55 (18)	W1—O1—W5^{ii}	116.1 (2)
O20—W6—O18	98.63 (19)	W4—O2—W1	146.3 (2)
O20—W6—O19	102.0 (2)	W1—O3—W3	95.32 (15)
Ca2—Ca1—W1	161.95 (9)	W1—O3—W5^{ii}	96.44 (15)
Ca2—Ca1—Ca4	107.42 (8)	W5^{ii}—O3—W3	97.24 (15)
Ca4—Ca1—W1	90.34 (6)	W1—O4—W3	114.96 (19)
O6—Ca1—W1	19.86 (10)	W2—O5—W1	148.3 (2)
O6—Ca1—Ca2	142.37 (15)	W1—O6—Ca1	132.4 (2)
O6—Ca1—Ca4	108.41 (13)	W2—O7—Ca1^{i}	134.8 (2)
O6—Ca1—O7^{i}	98.05 (17)	W2—O7—Ca4^{i}	131.4 (2)
O6—Ca1—O26	173.19 (19)	Ca4^{i}—O7—Ca1^{i}	93.77 (15)
O7^{i}—Ca1—W1	90.43 (12)	W2—O8—Ca4	159.5 (2)
O7^{i}—Ca1—Ca2	100.30 (13)	W3—O9—W2^{ii}	140.2 (2)
O7^{i}—Ca1—Ca4	42.89 (11)	W3—O10—Ca2^{vi}	158.8 (2)
O23—Ca1—W1	71.18 (12)	W5—O11—Ca4^{vii}	151.5 (2)
O23—Ca1—Ca2	124.59 (14)	W3—O12—W4	138.3 (2)
O23—Ca1—Ca4	41.40 (11)	W3—O12—W6	125.0 (2)
O23—Ca1—O6	90.54 (16)	W4—O12—W6	95.58 (16)
O23—Ca1—O7^{i}	80.95 (16)	W6—O13—W4	114.8 (2)
O23—Ca1—O24	85.48 (18)	W5—O15—W4	135.9 (2)
O23—Ca1—O26	82.66 (17)	W2^{ii}—O16—W6	94.22 (15)
O24—Ca1—W1	92.27 (15)	W5—O16—W2^{ii}	137.5 (2)
O24—Ca1—Ca2	81.27 (15)	W5—O16—W6	126.6 (2)
O24—Ca1—Ca4	121.79 (15)	W3^{ii}—O17—W5	119.6 (2)
O24—Ca1—O6	89.51 (18)	W6—O18—W2^{ii}	117.1 (2)
O24—Ca1—O7^{i}	164.49 (19)	Ca1—O23—Ca4	97.71 (17)
O24—Ca1—O26	89.73 (19)	Ca1—O25—Ca2	92.77 (18)
O25—Ca1—W1	120.79 (14)	Ca2—O26—Ca1	91.30 (17)
O25—Ca1—Ca2	44.11 (13)	Ca3—O28—Ca2	93.7 (2)
O25—Ca1—Ca4	130.97 (15)	Ca2—O29—Ca3	89.40 (18)
O25—Ca1—O6	101.58 (18)	Ca3—O30—Ca3^{iv}	91.28 (19)
O25—Ca1—O7^{i}	95.94 (17)		

Додаток 11

Довжини зв'язків (Å) в $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$

W1—O14	1.717 (4)	W6—O18	1.903 (4)
W1—O2	1.902 (4)	W6—O19	1.732 (4)
W1—O3	1.798 (4)	W6—O20	1.803 (4)
W1—O9^{i}	2.103 (4)	W6—O21	1.950 (4)
W1—O21	1.960 (4)	W6—O22	2.250 (4)
W1—O22	2.260 (4)	Sr3—Sr2	4.0350 (8)
W1—Sr1^{ii}	3.878 (2)	Sr3—O5^{v}	2.543 (4)
W1—Sr1^{iii}	3.734 (3)	Sr3—O19	2.508 (4)
W2—O3	2.217 (4)	Sr3—O23	2.658 (5)
W2—O4	1.739 (4)	Sr3—O24	2.651 (5)
W2—O5	1.753 (4)	Sr3—O25	2.548 (5)
W2—O6	1.900 (4)	Sr3—O25A	2.83 (4)
W2—O17^{i}	1.963 (4)	Sr3—O26	2.586 (4)
W2—O18^{i}	2.198 (4)	Sr3—O27	2.694 (4)
W3—O6	1.955 (4)	Sr3—O28	2.754 (5)
W3—O7	1.871 (4)	Sr2—O4^{ii}	2.573 (4)
W3—O8	1.740 (4)	Sr2—O12	2.704 (4)
W3—O9	1.853 (4)	Sr2—O26	2.575 (4)
W3—O10	1.935 (4)	Sr2—O27	2.777 (5)
W3—O22^{i}	2.238 (4)	Sr2—O28	2.690 (4)
W4—O2^{i}	2.264 (4)	Sr2—O29	2.531 (5)
W4—O10	1.887 (4)	Sr2—O30	2.620 (4)
W4—O11	1.756 (4)	Sr2—O31	2.695 (5)
W4—O12	1.734 (4)	Sr2—O32	2.637 (5)
W4—O13	1.960 (4)	Sr2—Sr1	3.941 (3)
W4—O20	2.161 (4)	Sr2—Na	3.941 (3)
W4—Sr1^{iv}	3.530 (2)	O14—Sr1^{ii}	2.270 (5)
W5—O2^{i}	2.280 (4)	O2—Sr1^{iii}	2.772 (5)
W5—O13	1.911 (4)	O11—Sr1^{iv}	2.366 (5)
W5—O15	1.743 (4)	O15—Sr1^{iv}	2.421 (5)
W5—O16	1.746 (4)	O30—Sr1	2.427 (5)
W5—O17	1.906 (4)	O30—Na	2.427 (5)
W5—O18	2.275 (4)	O31—Sr1	2.410 (5)
W5—Sr1^{iv}	3.565 (2)	O31—Na	2.410 (5)
W6—O7^{i}	2.065 (4)	O39—O40	1.81 (3)

* – операції симетрії, необхідні для отримання еквівалентних атомів: (i) −*x*+1, −*y*+1, −*z*+1; (ii) −*x*+1, −*y*+1, −*z*; (iii) *x*+1, *y*, *z*+1; (iv) −*x*, −*y*+1, −*z*; (v) −*x*+1, *y*−1/2, −*z*+1/2; (vi) −*x*+1, *y*+1/2, −*z*+1/2; (vii) *x*−1, *y*, *z*−1.

Валентні кути (°) в $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$

O14—W1—O2	101.97 (18)	O26—Sr2—O27	68.09 (13)
O14—W1—O3	104.28 (19)	O26—Sr2—O28	72.93 (14)
O14—W1—O9^{i}	93.90 (18)	O26—Sr2—O30	138.06 (13)
O14—W1—O21	97.19 (18)	O26—Sr2—O31	82.92 (14)
O14—W1—O22	162.50 (17)	O26—Sr2—O32	135.56 (14)
O14—W1—Sr1^{iii}	64.15 (14)	O26—Sr2—Sr1	119.07 (11)
O14—W1—Sr1^{ii}	15.46 (14)	O26—Sr2—Na	119.07 (11)
O2—W1—O9^{i}	83.25 (16)	O27—Sr2—Sr3	41.70 (9)
O2—W1—O21	156.00 (16)	O27—Sr2—Sr1	142.89 (10)
O2—W1—O22	86.93 (15)	O27—Sr2—Na	142.89 (10)
O2—W1—Sr1^{iii}	45.97 (13)	O28—Sr2—Sr3	42.77 (10)
O2—W1—Sr1^{ii}	114.42 (13)	O28—Sr2—O12	70.93 (13)
O3—W1—O2	95.95 (17)	O28—Sr2—O27	66.08 (13)
O3—W1—O9^{i}	161.52 (17)	O28—Sr2—O31	135.58 (13)
O3—W1—O21	93.15 (17)	O28—Sr2—Sr1	150.05 (10)
O3—W1—O22	89.53 (16)	O28—Sr2—Na	150.05 (10)
O3—W1—Sr1^{ii}	93.26 (13)	O29—Sr2—Sr3	126.59 (12)
O3—W1—Sr1^{iii}	128.55 (13)	O29—Sr2—O4^{ii}	146.13 (15)
O9^{i}—W1—O22	71.98 (14)	O29—Sr2—O12	67.99 (14)
O9^{i}—W1—Sr1^{iii}	62.72 (11)	O29—Sr2—O26	134.23 (14)
O9^{i}—W1—Sr1^{ii}	103.92 (11)	O29—Sr2—O27	136.78 (14)
O21—W1—O9^{i}	81.15 (16)	O29—Sr2—O28	84.71 (15)
O21—W1—O22	70.95 (15)	O29—Sr2—O30	76.75 (15)
O21—W1—Sr1^{ii}	87.08 (12)	O29—Sr2—O31	86.45 (15)
O21—W1—Sr1^{iii}	136.45 (12)	O29—Sr2—O32	72.86 (15)
O22—W1—Sr1^{ii}	157.99 (10)	O29—Sr2—Sr1	67.33 (12)
O22—W1—Sr1^{iii}	115.33 (10)	O29—Sr2—Na	67.33 (12)
Sr1^{iii}—W1—Sr1^{ii}	79.47 (6)	O30—Sr2—Sr3	151.90 (10)
O4—W2—O3	89.84 (17)	O30—Sr2—O12	123.67 (13)
O4—W2—O5	101.9 (2)	O30—Sr2—O27	111.32 (13)
O4—W2—O6	99.33 (18)	O30—Sr2—O28	147.61 (14)
O4—W2—O17^{i}	93.98 (18)	O30—Sr2—O31	70.04 (13)
O4—W2—O18^{i}	162.52 (17)	O30—Sr2—O32	72.24 (14)
O5—W2—O3	168.12 (18)	O30—Sr2—Sr1	36.96 (11)
O5—W2—O6	97.32 (18)	O30—Sr2—Na	36.96 (11)
O5—W2—O17^{i}	98.27 (18)	O31—Sr2—Sr3	121.39 (10)
O5—W2—O18^{i}	92.22 (18)	O31—Sr2—O12	65.41 (13)
O6—W2—O3	82.37 (16)	O31—Sr2—O27	136.72 (13)
O6—W2—O17^{i}	156.92 (16)	O31—Sr2—Sr1	36.92 (10)
O6—W2—O18^{i}	88.89 (16)	O31—Sr2—Na	36.92 (10)
O17^{i}—W2—O3	78.88 (15)	O32—Sr2—Sr3	98.04 (10)
O17^{i}—W2—O18^{i}	73.62 (15)	O32—Sr2—O12	130.83 (15)
O18^{i}—W2—O3	75.90 (14)	O32—Sr2—O27	70.09 (13)
O6—W3—O22^{i}	80.74 (15)	O32—Sr2—O28	77.05 (15)
O7—W3—O6	87.37 (17)	O32—Sr2—O31	140.17 (14)
O7—W3—O10	156.63 (17)	O32—Sr2—Sr1	103.27 (11)
O7—W3—O22^{i}	76.00 (15)	O32—Sr2—Na	103.27 (11)
O8—W3—O6	100.25 (18)	Sr1—Sr2—Sr3	157.66 (4)
O8—W3—O7	101.46 (18)	Na—Sr2—Sr3	157.66 (4)

O8—W3—O9	102.12 (18)	W1—O14—Sr1^{ii}	152.9 (2)
O8—W3—O10	101.31 (18)	W1—O2—W4^{i}	138.3 (2)
O8—W3—O22^{i}	177.26 (17)	W1—O2—W5^{i}	125.63 (19)
O9—W3—O6	157.36 (16)	W1—O2—Sr1^{iii}	104.48 (17)
O9—W3—O7	91.56 (17)	W4^{i}—O2—W5^{i}	93.46 (14)
O9—W3—O10	88.77 (17)	W4^{i}—O2—Sr1^{iii}	88.38 (13)
O9—W3—O22^{i}	77.07 (15)	W5^{i}—O2—Sr1^{iii}	89.19 (14)
O10—W3—O6	83.48 (16)	W1—O3—W2	138.0 (2)
O10—W3—O22^{i}	81.31 (15)	W2—O4—Sr2^{ii}	152.7 (2)
O2^{i}—W4—Sr1^{iv}	51.73 (11)	W2—O5—Sr3^{vi}	150.6 (2)
O10—W4—O2^{i}	86.39 (15)	W2—O6—W3	145.6 (2)
O10—W4—O13	156.44 (16)	W3—O7—W6^{i}	115.81 (19)
O10—W4—O20	84.81 (16)	W3—O9—W1^{i}	115.00 (19)
O10—W4—Sr1^{iv}	92.09 (13)	W4—O10—W3	148.5 (2)
O11—W4—O2^{i}	88.35 (16)	W4—O11—Sr1^{iv}	117.0 (2)
O11—W4—O10	97.33 (18)	W4—O12—Sr2	149.4 (2)
O11—W4—O13	94.41 (18)	W5—O13—W4	117.48 (19)
O11—W4—O20	164.61 (16)	W5—O15—Sr1^{iv}	116.8 (2)
O11—W4—Sr1^{iv}	36.66 (13)	W5—O17—W2^{i}	117.0 (2)
O12—W4—O2^{i}	165.34 (17)	W2^{i}—O18—W5	95.01 (14)
O12—W4—O10	101.43 (18)	W6—O18—W2^{i}	138.3 (2)
O12—W4—O11	102.74 (19)	W6—O18—W5	125.66 (19)
O12—W4—O13	95.77 (18)	W6—O19—Sr3	150.4 (2)
O12—W4—O20	91.70 (17)	W6—O20—W4	137.9 (2)
O12—W4—Sr1^{iv}	139.01 (14)	W6—O21—W1	119.35 (19)
O13—W4—O2^{i}	73.57 (15)	W3^{i}—O22—W1	95.86 (14)
O13—W4—O20	78.66 (16)	W3^{i}—O22—W6	96.01 (14)
O13—W4—Sr1^{iv}	85.23 (13)	W6—O22—W1	96.87 (14)
O20—W4—O2^{i}	76.55 (14)	Sr2—O26—Sr3	102.87 (15)
O20—W4—Sr1^{iv}	128.27 (11)	Sr3—O27—Sr2	95.01 (14)
O2^{i}—W5—Sr1^{iv}	51.04 (11)	Sr2—O28—Sr3	95.68 (14)
O13—W5—O2^{i}	74.06 (15)	Sr1—O30—Sr2	102.58 (16)
O13—W5—O18	83.63 (16)	Na—O30—Sr2	102.58 (16)
O13—W5—Sr1^{iv}	84.90 (12)	Sr1—O31—Sr2	100.88 (17)
O15—W5—O2^{i}	87.96 (17)	Na—O31—Sr2	100.88 (17)
O15—W5—O13	101.36 (19)	W1^{vii}—Sr1—W1^{ii}	100.53 (6)
O15—W5—O16	103.60 (19)	W1^{vii}—Sr1—Sr2	116.11 (7)
O15—W5—O17	97.14 (18)	W1^{ii}—Sr1—Sr2	97.21 (5)
O15—W5—O18	162.84 (17)	W4^{iv}—Sr1—W1^{ii}	160.90 (8)
O15—W5—Sr1^{iv}	37.31 (14)	W4^{iv}—Sr1—W1^{vii}	64.79 (5)
O16—W5—O2^{i}	166.82 (17)	W4^{iv}—Sr1—W5^{iv}	55.60 (4)
O16—W5—O13	97.12 (18)	W4^{iv}—Sr1—Sr2	100.31 (6)
O16—W5—O17	99.12 (18)	W5^{iv}—Sr1—W1^{ii}	107.36 (6)
O16—W5—O18	91.93 (17)	W5^{iv}—Sr1—W1^{vii}	61.31 (4)
O16—W5—Sr1^{iv}	139.33 (15)	W5^{iv}—Sr1—Sr2	155.40 (7)
O17—W5—O2^{i}	85.49 (15)	O14^{ii}—Sr1—W1^{ii}	11.64 (11)
O17—W5—O13	151.71 (17)	O14^{ii}—Sr1—W1^{vii}	88.99 (13)
O17—W5—O18	72.85 (15)	O14^{ii}—Sr1—W4^{iv}	150.31 (15)
O17—W5—Sr1^{iv}	97.41 (12)	O14^{ii}—Sr1—W5^{iv}	100.56 (13)
O18—W5—O2^{i}	77.56 (14)	O14^{ii}—Sr1—Sr2	103.89 (13)

O18—W5—Sr1^{iv}	128.51 (11)	O14^{ii}—Sr1—O2^{vii}	110.69 (16)
O7^{i}—W6—O22	72.17 (14)	O14^{ii}—Sr1—O11^{iv}	173.14 (19)
O18—W6—O7^{i}	83.85 (16)	O14^{ii}—Sr1—O15^{iv}	87.29 (17)
O18—W6—O21	156.66 (16)	O14^{ii}—Sr1—O30	82.65 (16)
O18—W6—O22	86.52 (15)	O14^{ii}—Sr1—O31	96.95 (17)
O19—W6—O7^{i}	95.34 (18)	O2^{vii}—Sr1—W1^{ii}	121.99 (11)
O19—W6—O18	101.83 (18)	O2^{vii}—Sr1—W1^{vii}	29.55 (8)
O19—W6—O20	104.21 (18)	O2^{vii}—Sr1—W4^{iv}	39.89 (9)
O19—W6—O21	98.19 (17)	O2^{vii}—Sr1—W5^{iv}	39.76 (8)
O19—W6—O22	164.34 (16)	O2^{vii}—Sr1—Sr2	125.54 (11)
O20—W6—O7^{i}	160.29 (16)	O11^{iv}—Sr1—W1^{ii}	168.20 (15)
O20—W6—O18	94.32 (17)	O11^{iv}—Sr1—W1^{vii}	90.04 (12)
O20—W6—O21	92.26 (17)	O11^{iv}—Sr1—W4^{iv}	26.30 (10)
O20—W6—O22	88.14 (16)	O11^{iv}—Sr1—W5^{iv}	73.07 (11)
O21—W6—O7^{i}	82.45 (16)	O11^{iv}—Sr1—Sr2	82.62 (12)
O21—W6—O22	71.32 (15)	O11^{iv}—Sr1—O2^{vii}	66.15 (14)
O5^{v}—Sr3—Sr2	105.54 (10)	O11^{iv}—Sr1—O15^{iv}	85.85 (16)
O5^{v}—Sr3—O23	78.45 (14)	O11^{iv}—Sr1—O30	103.94 (17)
O5^{v}—Sr3—O24	147.15 (16)	O11^{iv}—Sr1—O31	86.41 (17)
O5^{v}—Sr3—O25	104.38 (16)	O15^{iv}—Sr1—W1^{vii}	82.82 (12)
O5^{v}—Sr3—O25A	96.8 (8)	O15^{iv}—Sr1—W1^{ii}	90.24 (12)
O5^{v}—Sr3—O26	143.68 (14)	O15^{iv}—Sr1—W4^{iv}	76.32 (12)
O5^{v}—Sr3—O27	85.63 (13)	O15^{iv}—Sr1—W5^{iv}	25.87 (10)
O5^{v}—Sr3—O28	74.36 (13)	O15^{iv}—Sr1—Sr2	157.69 (14)
O19—Sr3—Sr2	96.06 (10)	O15^{iv}—Sr1—O2^{vii}	65.37 (14)
O19—Sr3—O5^{v}	93.17 (14)	O15^{iv}—Sr1—O30	161.84 (19)
O19—Sr3—O23	73.08 (14)	O30—Sr1—W1^{vii}	81.93 (12)
O19—Sr3—O24	75.97 (14)	O30—Sr1—W1^{ii}	82.93 (12)
O19—Sr3—O25	146.92 (19)	O30—Sr1—W4^{iv}	105.73 (13)
O19—Sr3—O25A	162.4 (10)	O30—Sr1—W5^{iv}	142.88 (14)
O19—Sr3—O26	87.89 (14)	O30—Sr1—Sr2	40.46 (11)
O19—Sr3—O27	136.11 (14)	O30—Sr1—O2^{vii}	104.23 (16)
O19—Sr3—O28	71.11 (13)	O31—Sr1—W1^{ii}	85.63 (12)
O23—Sr3—Sr2	168.77 (11)	O31—Sr1—W1^{vii}	158.30 (15)
O23—Sr3—O25A	94.8 (8)	O31—Sr1—W4^{iv}	112.57 (13)
O23—Sr3—O27	147.90 (14)	O31—Sr1—W5^{iv}	136.85 (15)
O23—Sr3—O28	133.10 (14)	O31—Sr1—Sr2	42.20 (12)
O24—Sr3—Sr2	106.38 (12)	O31—Sr1—O2^{vii}	152.36 (17)
O24—Sr3—O23	68.75 (16)	O31—Sr1—O15^{iv}	118.18 (18)
O24—Sr3—O25A	87.9 (9)	O31—Sr1—O30	78.19 (16)
O24—Sr3—O27	123.70 (15)	W4^{iv}—Na—W5^{iv}	55.60 (4)
O24—Sr3—O28	128.00 (15)	W4^{iv}—Na—Sr2	100.31 (6)
O25—Sr3—Sr2	105.63 (14)	W5^{iv}—Na—Sr2	155.40 (7)
O25—Sr3—O23	83.11 (18)	O14^{ii}—Na—W4^{iv}	150.31 (15)
O25—Sr3—O24	74.13 (19)	O14^{ii}—Na—W5^{iv}	100.56 (13)
O25—Sr3—O26	93.73 (15)	O14^{ii}—Na—Sr2	103.89 (13)
O25—Sr3—O27	74.02 (19)	O14^{ii}—Na—O2^{vii}	110.69 (16)
O25—Sr3—O28	140.36 (18)	O14^{ii}—Na—O11^{iv}	173.14 (19)
O25A—Sr3—Sr2	95.2 (8)	O14^{ii}—Na—O15^{iv}	87.29 (17)
O26—Sr3—Sr2	38.47 (9)	O14^{ii}—Na—O30	82.65 (16)

O26—Sr3—O23	135.68 (14)	O14^{ii}—Na—O31	96.95 (17)
O26—Sr3—O24	67.92 (15)	O2^{vii}—Na—W4^{iv}	39.89 (9)
O26—Sr3—O25A	92.5 (7)	O2^{vii}—Na—W5^{iv}	39.76 (8)
O26—Sr3—O27	69.25 (13)	O2^{vii}—Na—Sr2	125.54 (11)
O26—Sr3—O28	71.71 (13)	O11^{iv}—Na—W4^{iv}	26.30 (10)
O27—Sr3—Sr2	43.29 (10)	O11^{iv}—Na—W5^{iv}	73.07 (11)
O27—Sr3—O25A	59.4 (9)	O11^{iv}—Na—Sr2	82.62 (12)
O27—Sr3—O28	66.35 (13)	O11^{iv}—Na—O2^{vii}	66.15 (14)
O28—Sr3—Sr2	41.55 (9)	O11^{iv}—Na—O15^{iv}	85.85 (16)
O28—Sr3—O25A	125.6 (9)	O11^{iv}—Na—O30	103.94 (17)
O4^{ii}—Sr2—Sr3	87.28 (9)	O11^{iv}—Na—O31	86.41 (17)
O4^{ii}—Sr2—O12	123.57 (13)	O15^{iv}—Na—W4^{iv}	76.32 (12)
O4^{ii}—Sr2—O26	71.04 (13)	O15^{iv}—Na—W5^{iv}	25.87 (10)
O4^{ii}—Sr2—O27	67.09 (13)	O15^{iv}—Na—Sr2	157.69 (14)
O4^{ii}—Sr2—O28	128.61 (14)	O15^{iv}—Na—O2^{vii}	65.37 (14)
O4^{ii}—Sr2—O30	70.87 (13)	O15^{iv}—Na—O30	161.84 (19)
O4^{ii}—Sr2—O31	73.56 (13)	O30—Na—W4^{iv}	105.73 (13)
O4^{ii}—Sr2—O32	105.53 (15)	O30—Na—W5^{iv}	142.88 (14)
O4^{ii}—Sr2—Sr1	80.69 (10)	O30—Na—Sr2	40.46 (11)
O4^{ii}—Sr2—Na	80.69 (10)	O30—Na—O2^{vii}	104.23 (16)
O12—Sr2—Sr3	82.93 (9)	O31—Na—W4^{iv}	112.57 (13)
O12—Sr2—O27	124.60 (13)	O31—Na—W5^{iv}	136.85 (15)
O12—Sr2—Sr1	88.12 (10)	O31—Na—Sr2	42.20 (12)
O12—Sr2—Na	88.12 (10)	O31—Na—O2^{vii}	152.36 (17)
O26—Sr2—Sr3	38.66 (10)	O31—Na—O15^{iv}	118.18 (18)
O26—Sr2—O12	67.10 (13)	O31—Na—O30	78.19 (16)