

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

РОЗАНЦЕВ ГЕОРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ



УДК 546.881.5:882:786:41:42:43:562:6:732:742:817:544.341.2:544.15:546.05

**ПОЛЮКСОМЕТАЛАТ-АНІОНИ d-ЕЛЕМЕНТІВ V і VI ГРУП  
В РОЗЧИНІ ТА В СКЛАДІ СОЛЕЙ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

**КИЇВ – 2013**

**Дисертацією є рукопис.**

**Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Донецького національного університету Міністерства освіти і науки України.**

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
**Калібабчук Валентина Олександрівна**  
Національний медичний університет  
ім. О. О. Богомольця  
завідувач кафедри загальної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Штеменко Олександр Васильович**  
ДВНЗ УДХТУ, МОН України  
завідувач кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Шульгін Віктор Федорович**  
Таврійський національний університет  
ім. В. І. Вернадського  
завідувач кафедри загальної хімії

Захист дисертації відбудеться «27» травня 2013 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, Київ-601, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (01601, Київ-601, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розіслано «11» квітня 2013 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої  
ради, д.х.н., професор



О. В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Поліоксометалати (ПОМ) d-елементів V-VI груп викликають великий інтерес у дослідників, завдяки перспективам їх практичного використання у багатьох галузях науки, техніки та медицини, включаючи створення препаратів для противірусної хіміотерапії ВІЛ-СНІДу, раку та інфлюенції. Особливості будови цих сполук роблять їх привабливими для використання в екологічно безпечних гомогенних і гетерогенних каталізаторах, селективних, зокрема, при каталітичному окисненні вуглеводнів, та нових магнітних матеріалах. Серед змішаних ПОМА найбільш перспективними є селективні каталізatori, в яких ці аніони виступають лігандами у родієвих, рутенієвих, іридієвих, уранових комплексах. Комплекси змішаних ПОМА з d- та f-елементами перспективні як протонні та йонні провідники, а композиції, створені на їх основі та кремнію, використовуються як сорбенти. Наявність у гетерополівольфраматах (ГПВ) структурного типу Пікока-Віклі частково заповненого f-підрівня у іонів р.з.е. збільшує їх селективність у каталізаторах, і дає змогу використовувати продукти їх термолізу в нанотехнології, медицині та під час створення матеріалів для радіоелектроніки, як основу люмінесцентних композицій. В останні роки до таких матеріалів, особливо медичного призначення, висуваються підвищені вимоги до стехіометричності складу, виходу та чистоти. Тому реалізація задач їх синтезу зв'язана з низкою невирішених складностей, обумовлених існуванням великого числа йонних рівноваг, що залежать від рН, концентрації розчинів і природи фонового електроліту. Щоб розшифрувати ці рівноваги, слід провести систематичні дослідження, які дозволять відповісти на питання щодо складу частинок, поведінки їх у розчині та характеристик, що описують цю поведінку. Ці аспекти хімії ПОМА практично не розглянуті в науковій літературі, хоча М. Т. Поуп ще в 1983 році звертав увагу на необхідність переоцінки або уточнення експериментальних даних, що накопичилися на той час. Саме тому комплексне вивчення поведінки ПОМА фізико-хімічними методами в комбінації з математичним моделюванням, дасть можливість отримати якісні та кількісні характеристики процесів їх утворення, а у подальшому створити методики синтезу, що забезпечать відповідну якість сполук. Крім цього, визначені термодинамічні характеристики дадуть змогу прогнозувати деякі параметри для здійснення синтезу без проведення попереднього, часто трудомісткого та довготривалого експерименту.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії ДонНУ у рамках Міжвузівської науково-технічної програми «Наукові основи технології створення нових неорганічних речовин та матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки мінеральної сировини України» та в рамках держбюджетних тем: «Імплантаційні матеріали на основі гідроксилапатиту та кисневмісні сполуки елементів V та VI груп» (№ держреєстрації 0195U015953), «Сучасний внутрішньо-кістковий імплантаційний матеріал на основі модифікованого гідроксилапатиту і кисневмісні сполуки d- та f-елементів» (№ 0198U005547), «Поліоксометалати рідкісних елементів для модифікування біоактивного гідроксилапатиту медичного призначення» (№ 0101U005387), «Нові композиції на основі біоактивного гідроксиапатиту та

поліоксометалатів деяких d-елементів медичного призначення» (№ 0104U002154), «Біоактивний гідроксиапатит кальцію та поліоксометалати d- та f-елементів для створення медичних матеріалів» (№ 0107U001461), «Ізополі- та гетерополіполуки d- та f-елементів і модифікований біоактивний кальцію гідроксиапатит для медицини» (№ 0110U003465). Здобувач працював керівником зазначених тем.

**Мета та задачі дослідження.** Мета роботи: вивчення поведінки та розрахунок термодинамічних характеристик комплексоутворення у розчинах поліоксометалат-аніонів ванадію (V), ніобію (V) та вольфраму (VI), синтез, будова та властивості солей з цими аніонами.

Сформульована в роботі мета передбачає вирішення наступних задач:

- методом рН-потенціометрії вивчити комплексоутворення в розчинах індивідуальних ізополівольфрамат-(ІПВА), ізополіванадат-(ІПВА), ізополініобат-(ІПНА), змішаних з будовою Ліндквіста ізополініобовольфрамат-(ІПНВА), ізополіванадовольфрамат-(ІПВВА), гетерополівольфрамолантанідат-аніонів (ГПВА р.з.е.);
- створити моделі, що описують поведінку аніонів у розчині, вивчити вплив часу витримування та температури (ІПВА), природи фонового електроліту (ІПНА та ГПВА р.з.е.) та концентрації (ПОМА) на природу й склад аніонів у розчині;
- обчислити  $\lg K_c$ ;  $\lg K_i^0$  і  $\Delta G^0$  реакцій утворення ПОМА та стандартні термодинамічні функції утворення  $\Delta G_f^0$  (ПОМА),  $\Delta H_f^0$  і  $S^0$  (ІПВА);
- виявити наявність періодичності у зміні термодинамічних характеристик у залежності від природи та співвідношення компонентів, часу витримування та температури;
- побудувати діаграми розподілу, виявити області домінування ПОМА, розробити умови синтезу та синтезувати солі з цими аніонами;
- вивчити склад, будову та поведінку за термолізом виділених солей.

**Об'єкт дослідження:** реакції утворення ізополівольфраматів, ізополіванадатів, ізополініобатів; змішаних ніобовольфраматів і ванадовольфраматів; гетерополівольфрамолантанідатів з аніонами Пікока-Віклі.

**Предмет дослідження:** іонні рівноваги та термодинамічні характеристики утворення ПОМА; синтез, будова та властивості солей ПОМА з одно-, двох- та трьохзарядними катіонами.

**Методи дослідження.** Дослідження комплексоутворення у водних розчинах проведено методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР  $^{51}\text{V}$  спектроскопії, з подальшою обробкою результатів методом математичного моделювання. Концентраційні константи утворення розраховані за програмою CLINP 2.1, а термодинамічні – методом Пітцера. Склад і властивості синтезованих солей досліджено методами хімічного (гравіметрія, комплексонометрія, атомна абсорбція), рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного з Фур'є перетворенням, термогравіметричного, ПМР-спектроскопічного аналізів та скануючою (растровою) електронною спектроскопією. Структуру монокристалічних зразків визначено рентгеноструктурним аналізом (РСТА). Антимікробну дію солей вивчено методом мінімальної пригнічуючої концентрації.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Уперше проведені системні дослідження комплексоутворення у розчинах поліоксометалатів d-елементів V, VI груп дали змогу:

- запропонувати принципово нові моделі поведінки у розчині ПНВА, ППВА, ГПВА р.з.е., а для ПВА, ПІВА та ПІНА суттєво змінити існуючі;
- показати, що утворення лінійних і циклічних ПІВА відбувається за участю запропонованого нового аніона  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ;
- встановити, що утворення ПНВА з більшим вмістом вольфраму відбувається через стадію утворення аніонів з більшим вмістом ніобію;
- показати, що утворення  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  відбувається з водно-ДМФА середовищ за будь-якої концентрації розчину, а з водного – тільки за  $C > 10^{-2}$  М;  $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$  утворюється не лише з  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ , як вважалося раніше, але й з  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ;
- встановити, що з часом відбувається гідролітичний розклад  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$  з утворенням  $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$  ( $x=1\div 3$ ), що слід враховувати при синтезі солей;
- показати, що у розчинах ГПВА р.з.е. у кислому середовищі відбувається ступінчасте протонування з утворенням  $\text{H}_x\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-x)-}$  ( $x=1\div 5$ ), а у лужному – гідроліз з деполімеризацією до  $\text{H}_x\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-x)-}$  ( $x=1\div 2$ );
- розрахувати концентраційні константи реакцій утворення ПОМА та побудувати діаграми розподілу аніонів у широкому інтервалі кислотності, що дозволяє обрати оптимальні зони кислотності при синтезі солей з відповідними аніонами;
- методом Пітцера розрахувати термодинамічні константи реакцій утворення та стандартні енергії Гіббса утворення ПОМА, а для ПІВА за залежністю  $\lg K^0 = f(1/T)$  обчислити стандартні ентальпії та ентропії утворення;
- оцінити термодинамічну ймовірність реакцій, що використовувались у моделях, і запропонувати принципово нові послідовно-паралельні схеми перетворень ПОМА;
- показати та підтвердити синтезом солей присутність у розчині аніонів  $\text{H}_x\text{M}_5\text{WO}_{19}^{(7-x)-}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$ ), існування яких раніше заперечувалося;
- вказати на наявність вторинної періодичності з характерним гадолінієвим перегином у зміні термодинамічних характеристик ГПВА р.з.е. залежно від природи ГА та використати їх для прогнозів та уточнення  $\Delta G_f^0$ ;
- розробити методики синтезу, синтезувати та вивчити термоліз 140 неописаних у літературі солей, показати, що повна дегідратація призводить до руйнування аніона;
- з використанням РСТА охарактеризувати:  $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , що є третьою відомою сполукою з аніоном  $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$ ;  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ ; триклінний  $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ ; моноклінний  $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_9\text{ErW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ; уперше показано ізоструктурність нових кобальт та нікол пара вольфраматів Б  $\text{M}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ).

### **Практичне значення отриманих результатів**

- Отримані результати доповнюють і розширюють відомі нечисленні дані з хімії поліоксометалатів d-елементів V, VI груп і координаційних сполук f-елементів і можуть бути використані у базах даних «Термические константы веществ», «Standard Reference Data» NIST, у міжнародному банку даних ICSD Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, довідниках, монографіях, курсах лекцій

з неорганічної та координаційної хімії, моделювання рівноваг у розчині, неорганічного синтезу, хімії рідких і розсіяних елементів, кристалохімії.

- Діаграми розподілу дають можливість встановити умови домінування поліаніонів, що суттєво спрощує розробку методик синтезу солей як з новими, так і з катіонами, що вже використовувалися, економить час за рахунок відмови від проведення достатньо довготривалих попередніх досліджень.

- Знання умов існування ПОМА дало змогу розробити методики синтезу та синтезувати 140 нових сполук, що у перспективі дозволить використовувати їх як вихідні речовини в синтезі координаційних сполук із заданими властивостями, та матеріалів на їх основі.

- Отримані залежності термодинамічних характеристик ГПВА р.з.е. від природи ГА дозволяють розраховувати нові стандартні термодинамічні функції для сполук р.з.е.

- Солі ГПВА з катіонами купруму (+2) та талію (+1) можна застосувати як модифікуючі компоненти при створенні високоомних резисторів і каталізаторів реакцій окислення олефінів.

- Композиції на основі біоактивного  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , модифіковані  $\text{Ca}_5\text{H}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}$  та  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ . можна використовувати у клінічній стоматології.

**Особистий внесок автора.** Особистий внесок автора на всіх етапах виконання роботи є вирішальним і полягає у виборі наукового напрямку та об'єктів дослідження, визначенні мети та задач дослідження, стратегічному плануванні експерименту, інтерпретації отриманих результатів, узагальненні та формулюванні наукових висновків. Частину результатів одержано спільно з к.х.н. С. М. Вавіловою, О. І. Доценко, В. В. Ігнат'євою, С. В. Радіо та О. І. Сазоною, які підготували кандидатські дисертації під керівництвом автора. Здобувач висловлює подяку за участь у проведенні досліджень із ІЧ-спектроскопії к.х.н. В. В. Коваленку (Лабораторія Донбаської регіональної митниці), О.О. Горбань (ДонФТІ ім. О.О. Галкіна), із ДТА – інж. О.Л. Галушко (ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України), із РСТА – проф. О. В. Шишкину і ст.н.с. В. М. Баумеру (НТК «Інститут монокристалів» НАН України), із растрової мікроскопії – В. В. Бурховецькому (ДонФТІ ім. О.О. Галкіна), із ЯМР- та ПМР-спектроскопії – д.х.н. В. Ф. Чуваєву (ІФХ РАН м. Москва), к.х.н. В. В. Трачевському (ТЦ НАНУ м. Київ), із мікробіологічних досліджень – к.м.н., доц. Н. Ю. Лебедевій та к.м.н. О. М. Піддубній (ДонНМУ ім. М. Горького).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи було представлено у вигляді усних доповідей на The XV-th International Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry: The XVII-th Reading in memory of Acad. A. Ablov (Chisinau, Moldova, 2006), X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in solutions (Suzdal, 2007), XXII та XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Chisinau, Moldova, 2005; м. Одеса, ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2007), Українській конференції з неорганічної хімії з участю закордонних вчених (м. Ужгород, 2004; м. Київ, 1996 та 2001; м. Львів, 2008; м. Харків, 2011), Міжнародній науковій конференції «Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов» (до 100-річчя проф.

Кравченко В.М.) (м. Донецьк, ДонНТУ, 2010), II-V Міжнародних конференціях «Сучасні проблеми фізичної хімії» (м. Донецьк, 2002, 2004, 2009, 2011), II та III Міжнародних конференціях «Благородні та рідкі метали» (м. Донецьк, 1997 та 2000).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 38 статей у міжнародних і в наукових фахових журналах України, 16 тез доповідей наукових конференцій, одержано 1 патент.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертацію (вступ, 8 розділів, загальні висновки, перелік посилань із 555 літературних джерел) викладено на 367 сторінках (206 рисунків та 89 таблиць) і 67 сторінках додатків (1 рисунок та 30 таблиць).

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано обґрунтування актуальності роботи, сформульовано мету, зазначено наукову новизну та практичну значущість дослідження.

У **Розділі 1** наведено **огляд літератури**, у якому зібрано та критично проаналізовано матеріали публікацій, присвячених комплексоутворенню у водному розчині ізо- та гетерополіметалатів елементів V-VI груп. Показано, що дані про поведінку та термодинамічні характеристики утворення ПВА, ПІВА та ПІНА доволі обмежені, а поведінка ПІІВА, ПІІІВА та ГІВА р.з.е. взагалі не досліджувалася. Відомостей про термодинамічні функції утворення ( $\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta_r S^0$ ) для ПОМА в літературних джерелах не знайдено, якщо не брати до уваги  $\Delta G_f^0$   $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , існування якого у розчині в публікаціях останніх років спростовано. Проаналізовано та узагальнено відомості про методи добування та будову солей ПОМА і показано їх нечисельний та несистематизований характер. З'ясовано, що відсутня єдина думка про положення активних реакційних центрів в аніонах, що важливо для прогнозування їх можливостей як лігандів у синтезі координаційних сполук. Такий стан проблеми дав змогу сформулювати мету роботи, обґрунтувати напрямки проведення експерименту та обрати потрібні методи дослідження.

У **Розділі 2** описано **методи експерименту та методи дослідження**, які були використані в роботі для реалізації її мети. Вимірювання значень рН (похибка 0,04 од. рН) проводили на іономері лабораторному «И-160» в інтервалі 293,15–333,15 К ( $\pm 0,5$  К) з подальшим математичним моделюванням рівноваг у розчині за програмою *CLINP 2.1*, розрахунком логарифмів концентраційних  $\lg K_C$  та  $\lg K_{m|n}$  (метод quasi-Newton) і термодинамічних  $\lg K^0$  (метод Пітцера, рекомендований IUPAC для таких розрахунків) констант утворення ПОМА, побудовою діаграм розподілу ПОМА. Достовірність отриманих даних контролювали за різницею розрахованих та експериментальних значень рН ( $\Delta \text{pH} \leq 0,15$  од. рН), за величиною середньоквадратичних відхилень (S), значеннями залишкової дисперсії ( $S_0^2$ ), глобальним критерієм адекватності  $\chi_{\text{експ}}^2 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2$ , а надлишковість моделей за матрицею Якобі. Склад синтезованих солей встановлювали методами хімічного, атомно-абсорбційного (спектрометр «Сатурн-3»,  $\delta = \pm 2$  %), ІЧ-спектроскопічного (ІЧ-спектрометр із Фур'є перетворенням Spectrum BXII («Perkin-Elmer»),  $\Delta = \pm 0,8 \text{ см}^{-1}$ , FTIR Thermo Nicolet IR 300), ЯМР  $^{51}\text{V}$ -спектроскопічного (ЯМР СХР-200 «Bruker»), ПМР-спектроскопічного (Varian WL-112); рентгеноспектрального

мікроаналізу та скануючої (растрової) мікроскопії (аналітичний комплекс скануючого електронного мікроскопа JSM 6490 LV), диференційно-термічного (дериватограф Q 1500 D,  $\Delta = \pm 10^0 \text{C}$ ), рентгенофазового (рентгендіфрактометр «ДРОН-3»,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр) і рентгеноструктурного (монокристалний дифрактометр «Xcalibur-3» («Oxford Diffraction»),  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор, CCD-детектор «Sapphire-3») аналізів. Розшифрування та уточнення кристалічної структури сполук здійснювали за програмою *SHELX-97*.

При дослідженнях у розчині та синтезі солей кислотність і лужність розчинів задавали як  $Z_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{W}}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{V}}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Nb}}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{W+Nb}}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{W+V}}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}}$ ;  $Z_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}}$ .

У Розділі 3 «Ізополівольфрамат-аніони» наведено дослідження присвячені поведінці ПВА в широкому інтервалі концентрацій  $C_{\text{W}} = 10^{-3} \div 0,1 \text{ M}$  (іонна сила  $I = 0,1 \div 0,5 \text{ M}$ ) і температур  $T = 293,15 \div 313,15 \text{ K}$ ; створено моделі, що описують цю поведінку; розраховано концентраційні та термодинамічні константи і термодинамічні характеристики реакцій утворення ( $\lg K_{\text{C}}$ ,  $\lg K^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ); визначено термодинамічні функції утворення ( $\Delta G^0_{\text{f}}$ ,  $\Delta H^0_{\text{f}}$ ,  $S^0$ ) цих аніонів. За результатами рН-потенціометричних досліджень створено модель, що містить  $\text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ ,  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$  ( $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ,  $x=1-3$ ),  $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$  при  $C_{\text{W}} \leq 10^{-2} \text{ M}$  та додатково  $\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$  при  $C_{\text{W}} > 10^{-2} \text{ M}$ , яка адекватно описує поведінку іонів у розчині ( $\Delta \text{pH} < 0,12$ ;  $\chi_{\text{експ}}^2 = 34,3 < \chi_{\text{f}, \alpha=0.05}^2 = 47,4$ ). Ще з робіт, виконаних у 50–60-ті роки минулого століття під керівництвом академіка В.І. Спіцина, дискутується питання про час встановлення рівноваги в розчинах

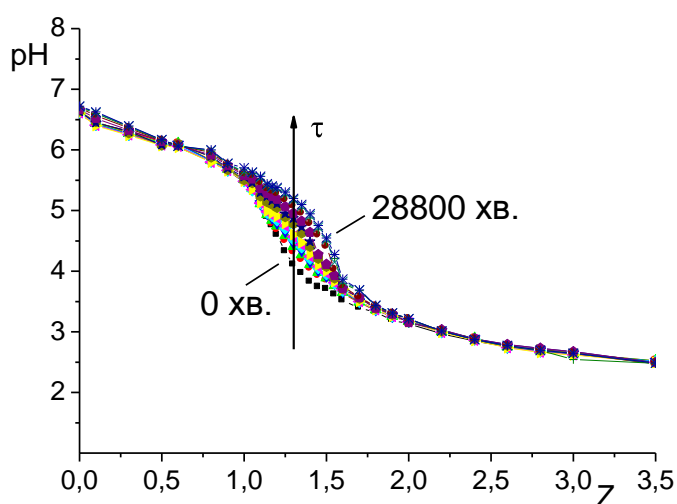


Рис.1. Залежності  $\text{pH} = f(Z)$  ( $C_{\text{W}} = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $I = 0,15 \text{ M}$ ) для різних проміжків часу: точки – експеримент, лінії – уточнення за програмою CLINP 2.1

ПВА та про перетворення, які в ньому за цей час відбуваються. Для того, щоб з'ясувати останнє, було одержано залежності  $\text{pH} = f(Z)$  для різних проміжків часу від початку взаємодії (рис. 1). У всіх випадках на залежностях  $\text{pH} = f(Z)$  із збільшенням часу витримування спостерігається зростання рН в області  $Z = 1,0-1,6$ , у той час, як за  $Z < 1,0$  та  $Z > 1,6$  така зміна майже відсутня. Це може свідчити про те, що рівновага утворення ПВА з  $\text{WO}_4^{2-}$  та  $\text{H}^+$  встановлюється дуже швидко, у той час, як рівновага взаємоперетворення між деякими ПВА встановлюється повільно. Щоб підтвердити цю гіпотезу з довірчою ймовірністю 95 %, було розраховано концентраційні константи  $\lg K_{\text{C}}$  для ПВА і показано, що ці величини майже не змінюються з часом, а залежності

$\lg K_C = f(t)$  описуються рівняннями  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-} - \lg K = 51,66 \pm 1,29$ ;  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} - \lg K = 119,45 \pm 2,99$ ;  $HW_7O_{24}^{5-} - \lg K = 72,31 \pm 1,81$ ;  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} - \lg K = 136,98 \pm 3,42$ ;  $H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} - \lg K = 129,01 \pm 3,23$ ;  $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} - \lg K = 133,30 \pm 3,34$ . З використанням  $\lg K_C$  розраховано концентрації ПВА та побудовано діаграми розподілу, які свідчать про суттєві зміни з часом вмісту окремих іонів, особливо в області Z утворення паравольфраматів ( $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ,  $HW_7O_{24}^{5-}$ ,  $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$   $x=1-3$ ) (рис. 2).

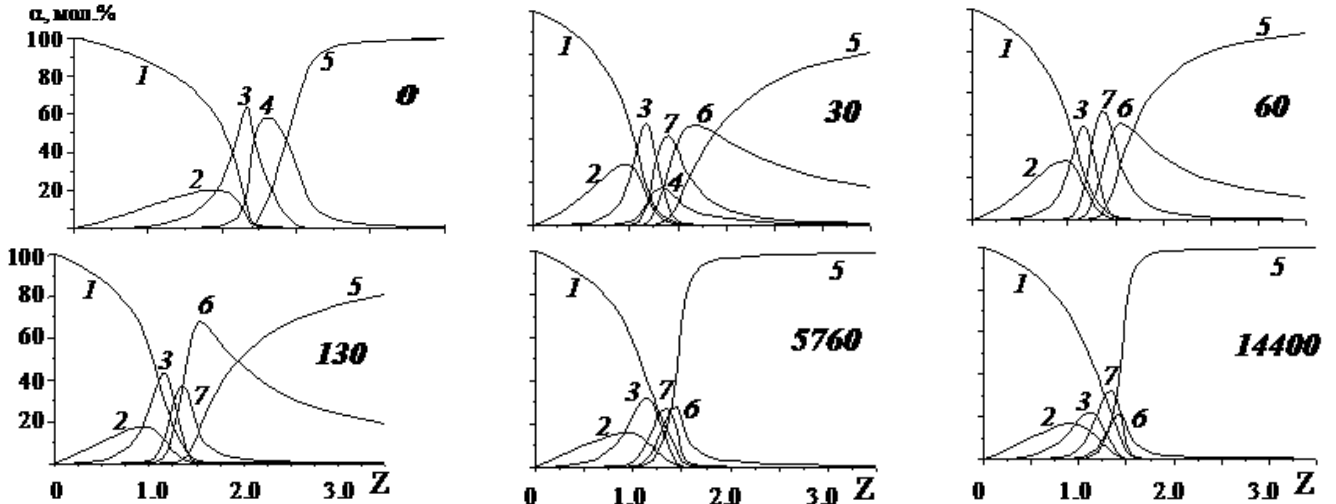


Рис. 2. Діаграми розподілу ПВА ( $C_W = 10^{-3}$  М,  $I = 0,15$  М) (час взаємодії – 0-14400 хв; 1 –  $WO_4^{2-}$ ; 2 –  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ; 3 –  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ ; 4 –  $HW_7O_{24}^{5-}$ ; 5 –  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ ; 6 –  $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$ ; 7 –  $H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$ )

Для пояснення цих змін слід зупинитися на особливостях поведінки ПВА, яким раніше майже не приділялося уваги. Вважалось, що з часом у результаті зміщення рівноваг залишаться тільки  $WO_4^{2-}$  та  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$  або  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , а інші іони зникають з розчину. Виявилось, що про таке глобальне диспропорціонування в процесі витримування розчинів мова не йде. Справді, вміст  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$  з часом незначно збільшується, тоді як сумарний вміст різних паравольфраматів майже не змінюється, але змінюється їх співвідношення. Проведені дослідження дають змогу пояснити цю зміну гідролітичним перетворенням:

$$12/7HW_7O_{24}^{5-} + (x-4/7)H_2O \rightleftharpoons H_x[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-x)-} + (x-10/7)OH^-$$

яке пояснює значне зменшення вмісту  $HW_7O_{24}^{5-}$  та росту  $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ . Таку ситуацію слід враховувати під час синтезу солей: гептавольфрамати можна одержувати зі свіжопідкислених (нерівноважних (н.р.)), а паравольфрамат-Б – з витриманих (рівноважних (р.р.)) розчинів.

Розраховані за програмою CLINP 2.1  $\lg K_C$  за різних  $I$  було використано для розрахунку термодинамічних констант  $\lg K^0$  реакцій утворення ПВА методом Пітцера, шляхом апроксимації залежності  $\lg K_C = f(I)$  на значення  $I=0$ . Залежність  $\lg K^0$  від  $1/T$  для інтервалу  $T=293,15 \div 333,15$  К (табл. 1) дозволила за відомими рівняннями  $\lg K^0 = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT$  та  $\lg K^0 = -\Delta G^0/RT$  розрахувати зміну термодинамічних функцій реакцій утворення ПВА:  $nWO_4^{2-} + mH^+ \rightleftharpoons H_{m-2k}W_nO_{4n-k}^{(2n-m)-} + kH_2O$ , а далі за рівнянням  $\Delta Td_f^0(\text{ПВА}) = \Delta Td^0 - k\Delta Td_f^0(H_2O) + n\Delta Td_f^0(WO_4^{2-})$ , де  $\Delta Td$  –  $\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $S^0$ , розраховано стандартні ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення ПВА (табл. 2). Останні доповнюють дані з термодинамічних характеристик аніонів, серед

яких дотепер у довідниках були відомі лише  $\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $S^0$  для  $WO_4^{2-}$  та  $\Delta G_f^0$  для спростованого сучасними дослідженнями  $HW_6O_{21}^{5-}$ , і можуть бути рекомендовані до внесення у склад термодинамічних баз даних.

Таблиця 1

Математичні закони  $\lg K^0 = f(1/T)$  для реакцій утворення ПВА

$(nWO_4^{2-} + mH^+ \rightleftharpoons H_{m-2k} W_n O_{4n-k}^{(2n-m)-} + kH_2O)$  за  $T = 293.15-333.15$  К

Частинка	Закон $\lg K = \frac{a}{T} + b$
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	$\lg K^0(W_6O_{20}(OH)_2^{6-}) = \frac{(14369 \pm 67)}{T} + (5.46 \pm 0.22) R^2 = 0.9998$
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	$\lg K^0(W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}) = \frac{(27072 \pm 446)}{T} + (32.53 \pm 1.44) R^2 = 0.9988$
$HW_7O_{24}^{5-}$	$\lg K^0(HW_7O_{24}^{5-}) = \frac{(17893 \pm 225)}{T} + (16.55 \pm 0.73) R^2 = 0.9994$
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	$\lg K^0(W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}) = \frac{(28555 \pm 418)}{T} + (53.76 \pm 1.35) R^2 = 0.9991$
$R^2$ – коефіцієнт детермінації	

Таблиця 2

Стандартні термодинамічні функції утворення ПВА

Аніон	$\Delta H_{f,298,15}^0$ , кДж/моль	$S_{f,298,15}^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298,15}^0$ , кДж/моль	$\lg K^0$
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	-6143	550	-5420	53,53
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	-11682	1373	-10457	123,32
$HW_7O_{24}^{5-}$	-6712	719	-6008	76,58
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	-11138	1639	-10132	149,15
$W_{10}O_{32}^{4-}$	–	–	-8153	129,16
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	–	–	-10495	130,02

Наявність величин  $\Delta G_f^0$  дала змогу оцінити термодинамічну ймовірність можливих взаємних переходів між ПВА та вирішити низку проблем, що виникають з цього питання. Показано, що  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$  утворюється не через  $HW_6O_{21}^{5-}$  або  $W_7O_{24}^{6-}$ , як вважалося раніше, а через  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ; що  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$  утворюється не тільки з  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ , а й за паралельною реакцією з  $HW_7O_{24}^{5-}$ , який і може бути неописаним полівольфраматом- $\Psi$  ( $12/7 HW_7O_{24}^{5-} + 18/7 H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8/7 H_2O$ ,  $\Delta G_{H}^0 = -40,6$  кДж/моль,  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 4H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 2H_2O$ ,  $\Delta G_{H}^0 = -37,4$  кДж/моль); що  $W_{10}O_{32}^{4-}$  утворюється з  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$  та  $HW_7O_{24}^{5-}$  тільки у водних розчинах з  $C_w > 10^{-2}$  М, а у водно-ДМФА за будь-якої  $C_w$ . Для розчинів ПВА у водно-ДМФА середовищі показано, що з ростом об'ємної частки ДМФА ( $\phi$ ) вміст  $H_x W_{10}O_{32}^{(4-x)-}$  зростає, а вміст  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$  зменшується настільки, що при  $\phi = 0,55$  цей іон на діаграмі розподілу вже не фіксується (рис. 3).

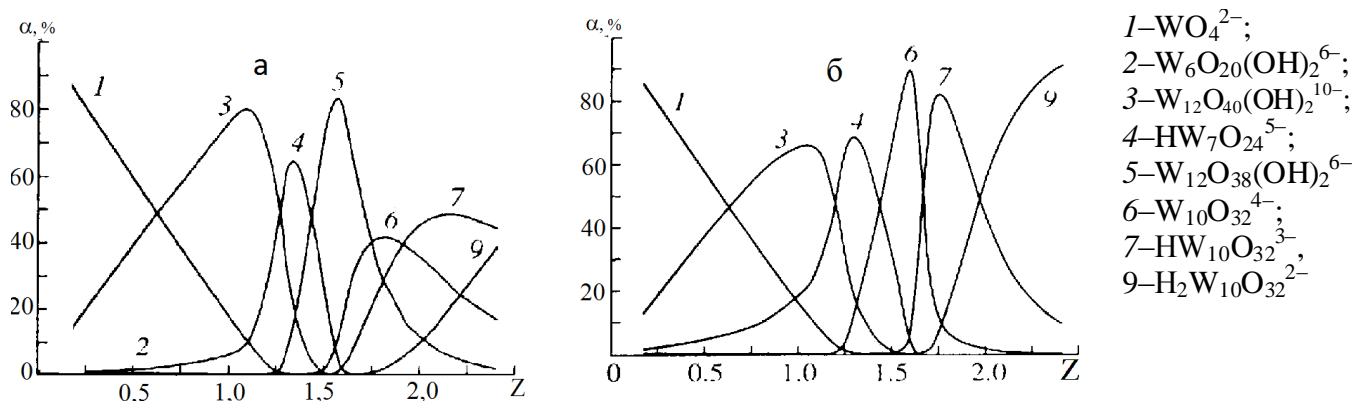


Рис. 3. Діаграми розподілу ПВА ( $C_W = 10^{-2}$  М,  $I = 0,2$  М (NaCl)), а –  $\varphi=0,33$ , б –  $\varphi=0,55$

Вивчення впливу  $C_W$  на вміст ПВА показало, що всі аніони мають достатню зону домінування, з накопиченням до 70 %, для синтезу солей, крім  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$  (рис. 4).

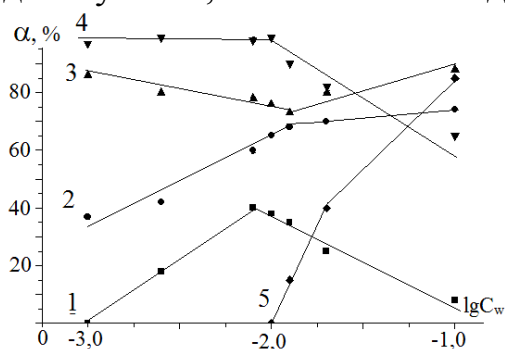


Рис. 4. Максимальний вміст ПВА: 1 –  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ , 2 –  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ , 3 –  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ , 4 –  $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ , 5 –  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$

Цікавим було співставлення вкладу угруповань  $\text{WO}$ ,  $\text{W}_2\text{O}$ ,  $\text{W}_3\text{O}$ ,  $\text{W}_4\text{O}$ ,  $\text{W}_5\text{O}$ , комбінацією яких можна створити ПВА (наприклад,  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  має  $10\text{WO}+20\text{W}_2\text{O}+2\text{W}_5\text{O}$ ), у величину  $\Delta G_f^0$ . Отримані вклади  $\Delta G_{\text{WO}}^0 = -221$ ;  $\Delta G_{\text{W}_2\text{O}}^0 = -262$ ;  $\Delta G_{\text{W}_3\text{O}}^0 = -287$ ;  $\Delta G_{\text{W}_4\text{O}}^0 = -333$ ;  $\Delta G_{\text{W}_5\text{O}}^0 = -352$  кДж/моль дають змогу передбачити будову невивчених ПВА. Так, для структурно неохарактеризованого  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$  з 15-ти теоретично можливих запропонованих Порай-Кошицем будов, експериментальному значенню  $\Delta G_f^0 = -5420$  кДж/моль відповідає тільки одна, у якої  $\Delta G_f^0 = 12 \cdot \Delta G_{\text{WO}}^0 + 7 \cdot \Delta G_{\text{W}_2\text{O}}^0 + 2 \cdot \Delta G_{\text{W}_3\text{O}}^0 + \Delta G_{\text{W}_4\text{O}}^0 + 2\Delta G_{\text{OH}}^0 = -5433$  кДж/моль і розбіжність 0,24 %. Крім того, можна прогнозувати значення  $\lg K^0$ , що буває корисним у процесі моделювання, і суттєво економить час на їх підбір.

З'ясовані в результаті моделювання зони домінування ПВА (рис. 3; 4) та їх зміна з часом (рис. 2) дали змогу створити методики синтезу та синтезувати 56 нових ізополівольфраматів із двох- і трьохзарядними катіонами:  $\text{M}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , переважну більшість солей отримано за  $Z=1,17$  (р.р.));  $\text{M}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ , солі отримано за  $Z=1,17$  (н.р.), за  $25^\circ\text{C}$  – аморфні, за  $8^\circ\text{C}$  – кристалічні солі з меншим вмістом води);  $(\text{M}_2\text{OH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ , солі отримано за  $Z=1,17$  (н.р.), надлишок  $\text{M}^{3+}$ );  $\text{M}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , солі отримано за  $Z=1,17$  (н.р.));  $\text{M}_{(10-x)}[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , переважну більшість солей отримано за  $Z=1,29$  (р.р.));  $\text{M}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ba}^{2+}$  солі отримано за  $Z=1,50$  (н.р.) та  $Z=1,60$  (р.р.));  $(\text{MOH})_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ , солі отримано за  $Z=1,60$  (р.р.));  $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (сіль отримано за  $Z=1,00$  (н.р.));  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (сіль отримано за  $Z=1,00$  (р.р.)). Синтез гептавольфраматів у нерівноважних умовах, а кислих паравольфраматів-Б у рівноважних при  $Z=1,29$  підтверджує гідролітичне перетворення гептавольфрамату з

часом ( $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 1/12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3/8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-} + 5/24\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-} \Delta G^0 = -4,8 \text{ кДж/моль}$ ), яке вперше запропоновано при моделюванні поведінки ІПВА. Смуги поглинання в ІЧ-спектрах (рис. 5) в області валентних і деформаційних коливань груп  $\text{W}=\text{O}$  та кутових  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  за своїм положенням і частотою підтверджують наявність у синтезованих ізополівольфраматах відповідного ІПВА і не відрізняються від літературних аналогів для солей катіонів лужних металів або органічних катіонів типу тетрабутиламоній.

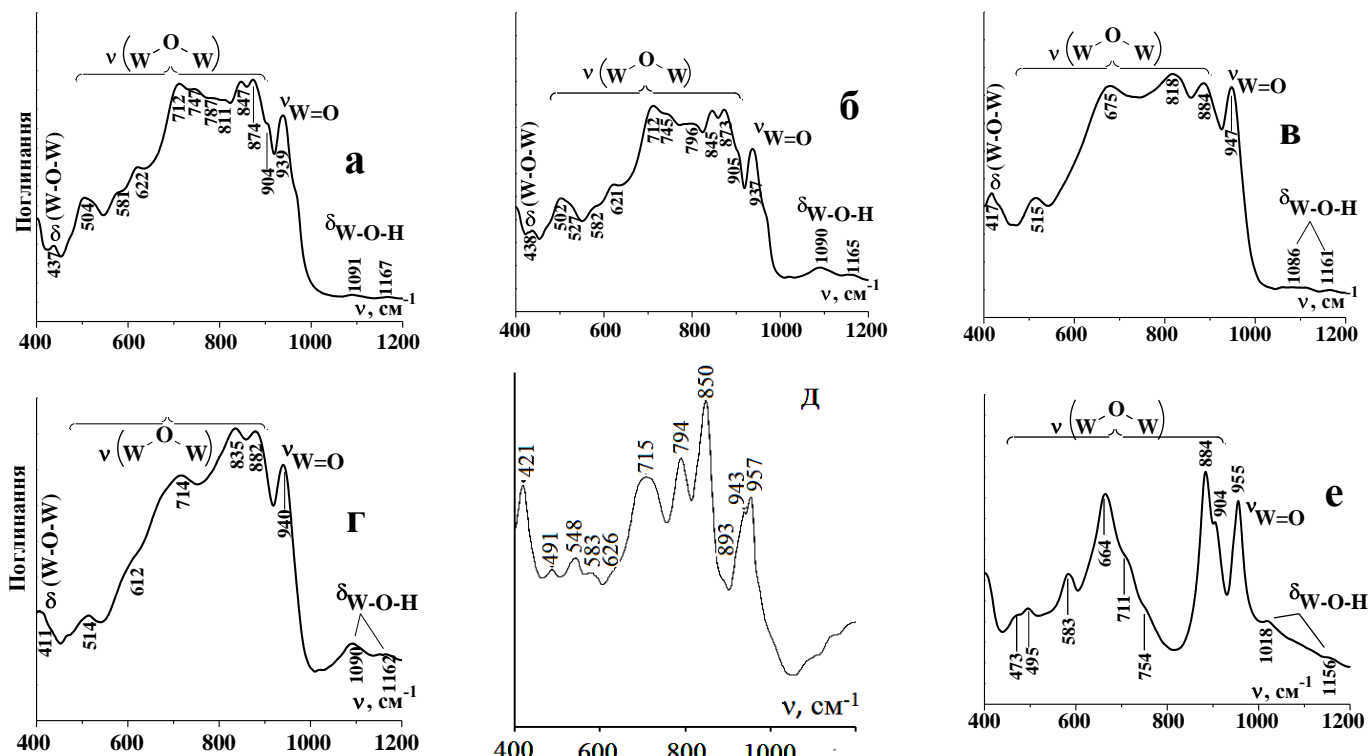


Рис. 5. ІЧ-спектри:

в)  $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ;

е)  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

а)  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ;

г)  $\text{Ba}_5[(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ;

б)  $\text{Ca}_{4.6}\text{H}_{0.8}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ;

д)  $(\text{HoOH})_2\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;

Число та характер гідроксогруп у складі ізополівольфраматів встановлювали за результатами хімічного, ІЧ-, ПМР-спектроскопічного та термогравіметричного аналізів. Наявність у складі ІПВА таких груп фіксується в ІЧ-спектрі при  $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ , а на дериватограмах їм відповідає ендотермічний ефект при найвищій температурі ( $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Спектри ПМР гідратів декавольфраматів Y, Sc і Gd мають дублети молекул води та вузькі компоненти груп  $\text{OH}^-$  (рис. 6), а по мірі зневоднення відносна інтенсивність вузьких ліній зростає, наприклад, у  $(\text{YOH})_2\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ .

Повна дегідратація солей призводить до їх руйнування та кристалізації продуктів розкладу, якими за даними РФА у випадку ІПС є ортовольфрамат відповідного металу й оксид вольфраму (VI) та  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ , у випадку ГПС нікола. Слід зазначити, що в ряду лужноземельних катіонів з ростом іонного радіуса температура розкладу паравольфраматів трохи збільшується:  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  (Ca),  $475 \text{ }^\circ\text{C}$  (Sr),  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  (Ba).

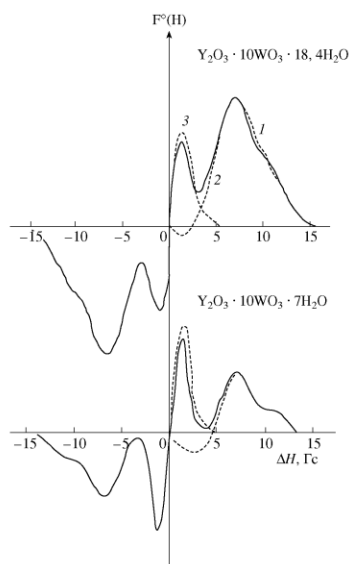


Рис. 6. Спектри ПМР  $(\text{YOH})_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$  ( $80^\circ\text{K}$ ): 1 – експериментальний; теоретичні: 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{OH}$

Для синтезованих монокристалічних зразків будову вивчено методом РСТА. У моноклінного  $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , який є всього третім відомим на сьогоднішній день гідропаравольфраматом, пр.гр.  $\text{P}2_1/c$ ,  $a = 11.41270 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.7575 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4392 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.476^\circ$ , аніон виявився центросиметричним (рис. 7 а), що нехарактерно для ПВА. У будові спостерігаються шари (площина  $(0\ 1\ 0)$ ), у яких містяться ПВА, а простір між ними займають поліедри стронцію (рис. 7 б). Сусідні шари зв'язані через спільні атоми  $\text{O}$  (6), яких чотири на комірку, а порожнини між шарами займає некоординувана  $\text{H}_2\text{O}$ , що утворює водневі зв'язки (рис. 7 в). Структуру такого типу, як за параметрами комірки, так і за складом та характером упаковки, в літературі раніше не було описано.

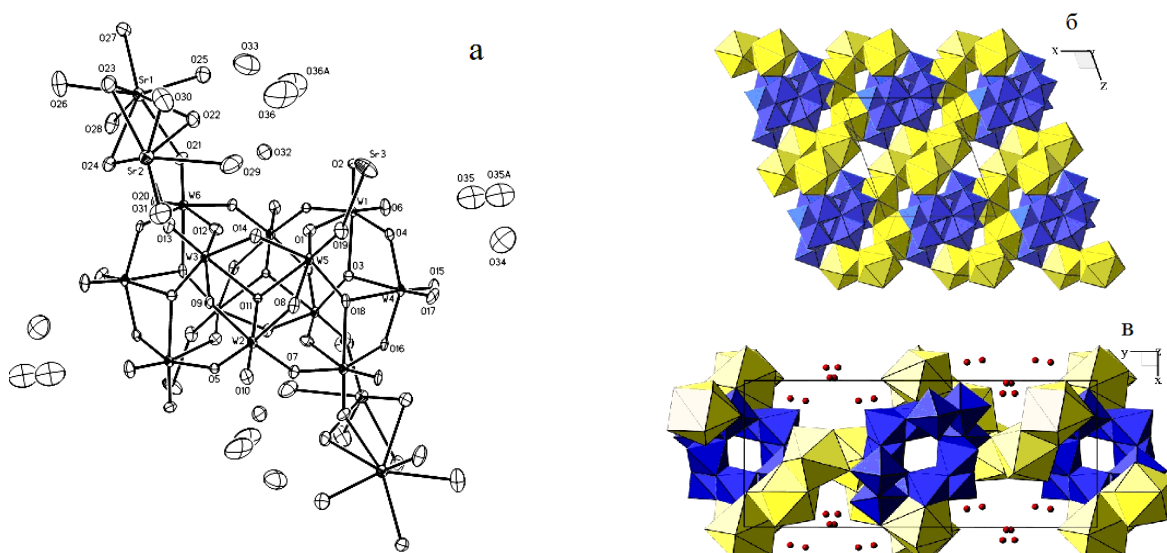


Рис. 7. Структура  $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ . а) схема нумерації атомів та еліпсоїди теплових коливань; б) шар координаційних поліедрів; в) проекція уздовж осі  $z$ , що показує розміщення молекул води в порожнинах між шарами

Розшифровка будови показала, що  $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ , добутий при  $Z=1,17$  із нерівноважного розчину, виявився ізоструктурним із  $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ , виділеним за  $Z=1,29$  з рівноважного розчину: моноклінні пр.гр.  $\text{P}2_1/c$ ;  $a=21,9473(21,9061)$ ,  $b=14,9505(14,9297)$ ,  $c=22,2149(22,1391) \text{ \AA}$ ,  $\beta=107,396(107,609)^\circ$ , для  $\text{Co}$  ( $\text{Ni}$ ). У структурі сполук усі атоми металу мають октаедричне оточення за  $\text{O}$  (рис. 8 а), тоді як аніони  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$  «зшиті» за допомогою  $\text{MO}_6$  у тривимірну будову (рис. 8 б), а в порожнинах уздовж напрямку  $(1\ 0\ 0)$  містяться молекули  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8 в), частина з яких невпорядкована. Слід зазначити, що ізоструктурність серед паравольфраматів зафіксована вперше.

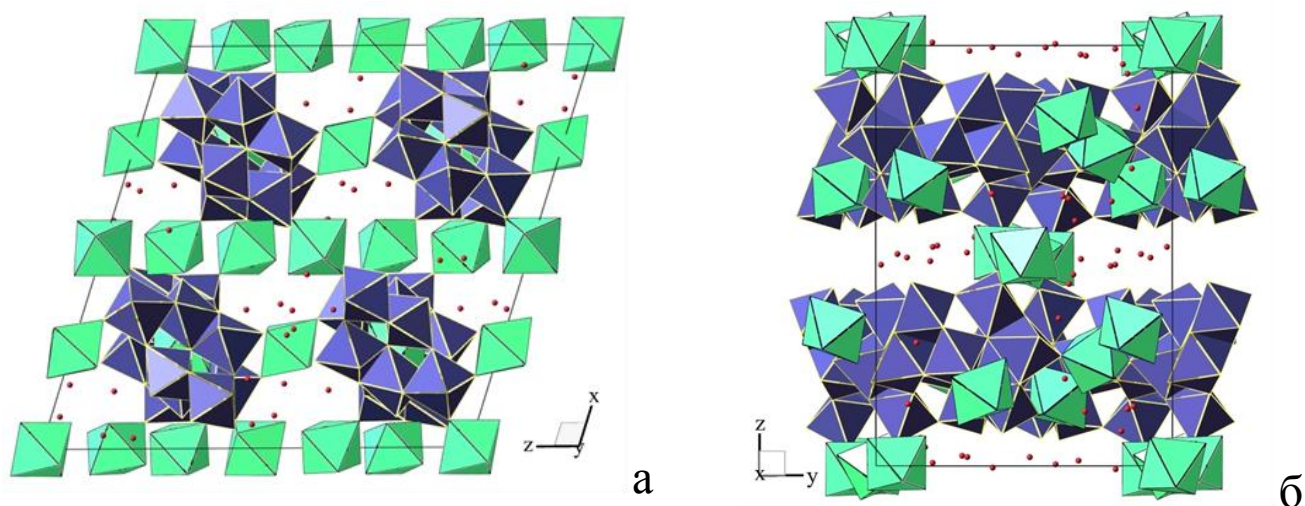


Рис. 8. Структура  $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ . а) проєкція уздовж осі  $Y$ ; б) вздовж  $-X$

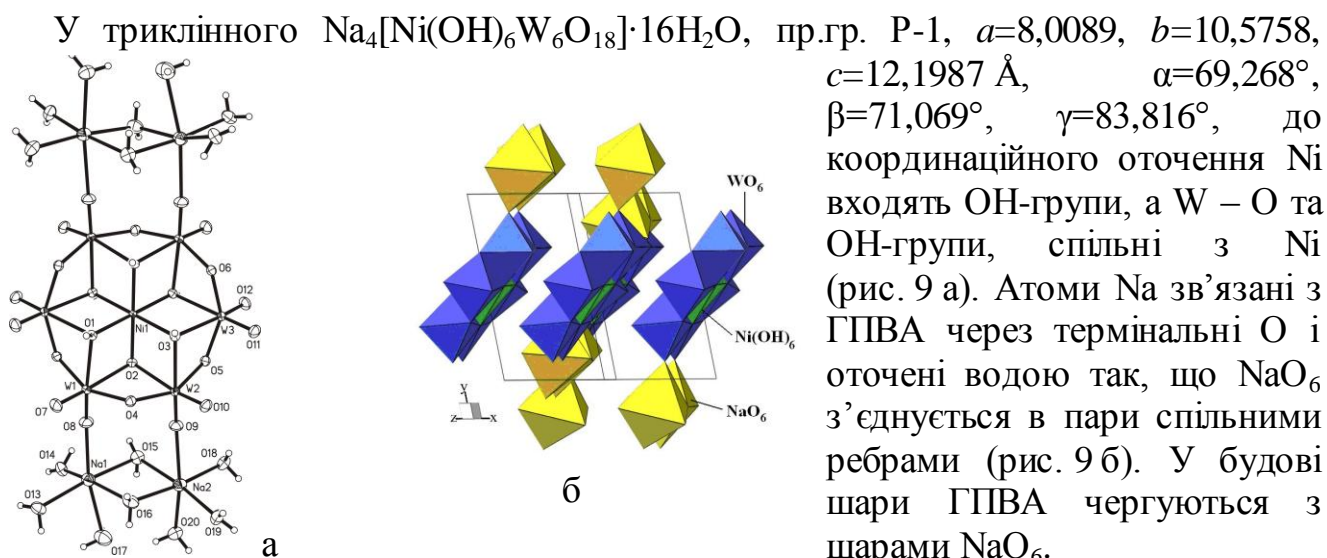
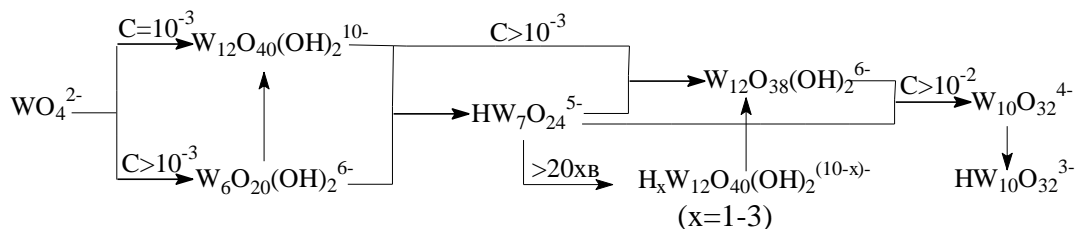


Рис. 9. Структура  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ : а) схема нумерації атомів та еліпсоїди теплових коливань; б) шар координаційних полієдрів.

У результаті проведених досліджень запропоновано принципово нову послідовно-

паралельну схему поведінки ППВА при підкисленні розчину.



**Розділ 4 «Ізополіванадат-аніони»** присвячений вивченню поведінки ППВА в розчинах з  $C_V=10^{-3}-0,5$  М ( $I=0,1-1,0$  М), створенню моделей, що адекватно описують цю поведінку, розрахунку концентраційних і термодинамічних констант утворення ( $\lg K_C$  та  $\lg K^0$ ), аналізу за допомогою стандартних енергій Гіббса утворення можливих реакцій взаємопереходів між аніонами, побудові діаграм розподілу та синтезу солей. У результаті моделювання поведінки ППВА було підібрано модель, що включала  $\text{HW}_2\text{O}_8^{5-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ,  $\text{HW}_4\text{O}_{13}^{5-}$ ,

$V_3O_9^{3-}$ ,  $HV_4O_{12}^{3-}$ ,  $H_aV_{10}O_{28}^{(6-a)-}$  ( $a=0\div 4$ ), відповідала статистичним вимогам ( $\Delta pH < 0,12$ ;  $\chi_{експ}^2 = 82,3 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 103,5$ ). ЯМР  $^{51}V$  дослідження показали наявність

хімічних зсувів, що відповідають тим аніонним формам, які були вибрані у моделі. Цікаво відзначити, що навіть при невисоких  $Z$  у розчині спочатку є сигнали від більшості з цих форм, а з часом частина з них зникає і залишаються тільки ті, що відповідають вибраному  $Z$ . Така поведінка свідчить про швидке встановлення рівноважних станів утворення іонів і повільний перехід між ними, про що вже йшла мова у попередньому розділі. З довірчою ймовірністю 95 % розраховано  $\lg K_C$  та побудовано діаграми розподілу ПІВА (рис. 10), які ілюструють зміну мольних часток аніонів залежно від  $Z$  та  $C_V$ .

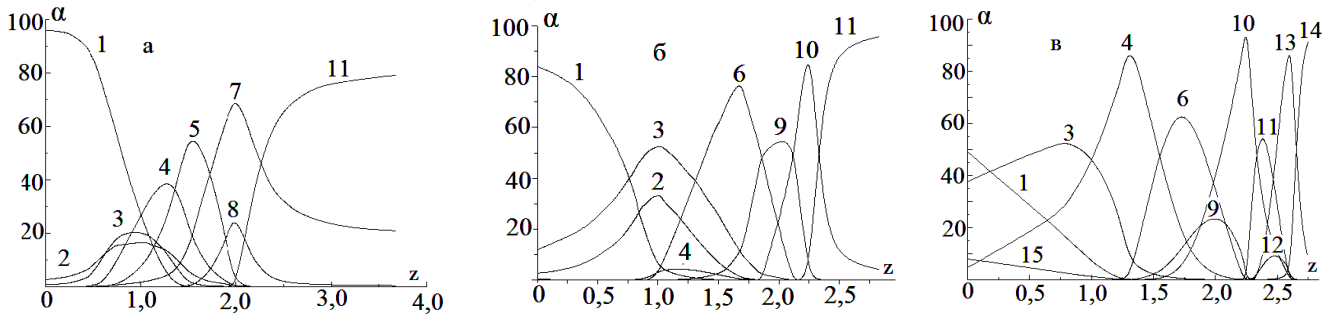


Рис. 10. Діаграми розподілу ПІВА. а)  $C_V=1 \cdot 10^{-3}$  М; б)  $C_V=0,1$  М; в)  $C_V=0,25$  М; 1– $HV_2O_8^{5-}$ , 2– $HVO_4^{2-}$ , 3– $V_2O_7^{4-}$ , 4– $V_3O_{10}^{5-}$ , 5– $V_4O_{13}^{6-}$ , 6– $HV_4O_{13}^{5-}$ , 7– $H_2VO_4^-$ , 8– $V_3O_9^{3-}$ , 9– $V_4O_{12}^{4-}$ , 10– $HV_4O_{12}^{3-}$ , 11– $V_{10}O_{28}^{6-}$ , 12– $HV_{10}O_{28}^{5-}$ , 13– $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ , 14– $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$ , 15– $VO_4^{3-}$

Виходячи з таких  $\lg K_C$  для  $bVO_4^{3-} + (88+a-2c)H^+ \rightleftharpoons H_aV_bO_c^{(2c-5b-a)-} + (4b-c)H_2O$  ( $C_V=1 \cdot 10^{-3}-0,1$  М,  $I=0,1\div 1,0$ ), методом Пітцера (апроксимація  $\lg K_C$  на  $I=0$ ) визначено термодинамічні константи  $\lg K_i^0$  для кожної з концентрацій, а з них і середнє значення  $\lg K^0$  (табл. 3). Виходячи з рівнянь  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$  та  $\Delta G_f^0(\text{ПІВА}) = b \Delta G_f^0(VO_4^{3-}) - (4b-c) \Delta G_f^0(H_2O) + \Delta G^0$ , розраховано енергії Гіббса утворення ПІВА ( $\Delta G_f^0$ ), що наведено в табл. 3. Аналіз діаграм разом з величинами  $\lg K^0$  ( $\Delta G_f^0$ ) дає можливість розв'язати деякі питання, що дискутуються в літературі.

Насамперед, цікаво було оцінити поведінку ПІВА у вихідному розчині та при  $Z \leq 0,50$ , про яку у літературі зазвичай не згадують. При цьому несподіваною виявилася відсутність у розчині з  $C_V \leq 0,1$  М та  $Z=0$  аніону  $VO_4^{3-}$ , який, мабуть, повністю піддається гідролізу та частково димеризується до  $HVO_4^{2-}$ ,  $V_2O_7^{4-}$  та запропонованого, неописаного у літературі,  $HV_2O_8^{5-}$ . Відсутність у загальновідомих схемах  $HV_2O_8^{5-}$ , мабуть, і є причиною того, що у більшості публікацій не наведено результатів вивчення поведінки ПІВА при високих рН, яким відповідає  $Z \sim 0\div 0,40$ . Автори цих публікацій постулювали наявність у розчині рівноважної суміші  $HVO_4^{2-}$  і  $VO_4^{3-}$ , що не відповідає поведінці ПІВА, і було спростовано під час моделювання. У вихідних розчинах з  $C_V > 0,1$  М  $HVO_4^{2-}$  майже повністю переходить у  $V_2O_7^{4-}$ , що відповідає теоретичному положенню про збільшення ступеня поліконденсації зі зростанням  $C_V$ . Паралельно з цим зменшується вміст  $HV_2O_8^{5-}$  та з'являється суміш  $VO_4^{3-}$  і  $V_3O_{10}^{5-}$ , що відсутня при низьких концентраціях. Використання трьох паралельних реакцій:  $2HVO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2O + V_2O_7^{4-}$ ,  $\lg K^0 = 30,67 - 2 \cdot 12,95 = 4,77$ ,

( $\Delta G^0 = -27,2 \text{ кДж/моль}$ )  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-} + (4d+1)\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons d\text{VO}_4^{3-} + (d+1)\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} + 2d\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ ,  
 $\lg K^0 = 5,81d - 4,8$ ; ( $\Delta G^0 < 0$ , якщо  $d > 0,83$ ),  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-} \rightleftharpoons x\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + (2-2x)\text{VO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O} + (1-2x)\text{H}^+$ ,  
 ( $x < 0,50$ )  $\lg K^0 = 30,67x - 21,46$ , ( $\Delta G^0 < 0$ , якщо  $x > 0,70$ ) пояснює зникнення з розчину  $\text{HVO}_4^{2-}$ , суттєве зменшення вмісту  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ , помітне зростання вмісту  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  та появу невеликої кількості  $\text{VO}_4^{3-}$  і  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$  при  $C_V > 0,1 \text{ М}$  (рис. 11). Таким чином, завдяки постулюванню в розчині  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ , можна дати відповіді на ці суперечливі питання.

Таблиця 3

## Енергії Гіббса утворення ПІВА

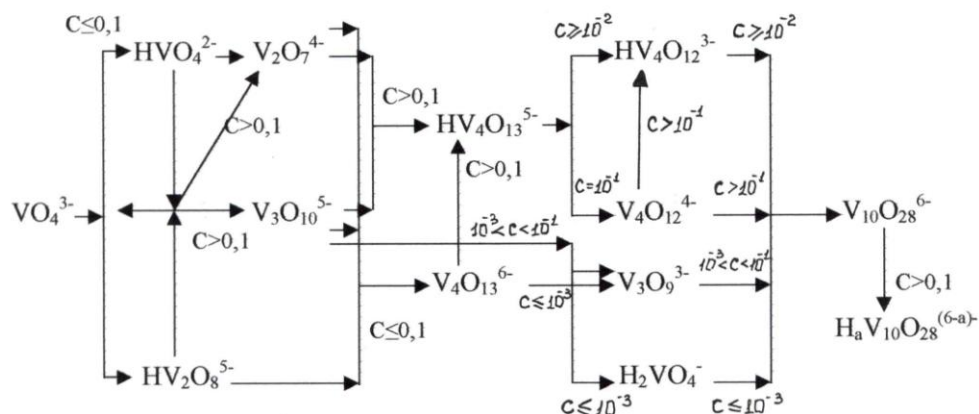
Аніон	$\Delta G^0$	$\Delta G^0_f$	$\lg K^0$	Аніон	$\Delta G^0$	$\Delta G^0_f$	$\lg K^0$
$\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$	-122,3	-1928,3	21,46	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ *	-626,5	-3290,6	109,90
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	-174,8	-1743,8	30,67	$\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$	-640,0	-3304,1	112,32
$\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$	-328,3	-2563,3	57,61	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	-1674,9	-7860,9	293,93
$\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$	-488,1	-3389,1	85,65	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	-1709,4	-7895,4	299,97
$\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$	-533,0	-3434,0	93,53	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	-1739,4	-7925,4	305,24
$\text{H}_2\text{VO}_4^-$	-117,5	-1020,5	20,62	$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$	-1780,3	-7966,2	312,41
$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	-436,3	-2434,3	76,57	$\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{2-}$	-1808,2	-7994,2	317,32

\* Розраховано за значеннями  $\Delta G^0_f$  зв'язків.

Другим питанням, що дискутується, є утворення, співіснування та взаємні переходи лінійних ізополіванадатів  $\text{V}_b\text{O}_{3b+1}^{(b+2)-}$  у розчинах з  $Z=0,5 \div 1,75$ . Вважалося, що такі ПІВА з  $b=2, 3$  та  $4$  утворюються за послідовною схемою з  $\text{HVO}_4^{2-}$  ( $\text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{V}_3\text{O}_7^{5-} \rightarrow \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ), але проведене моделювання показало, що утворення  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$  йде за паралельними схемами:  $3\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $C \leq 0,1 \text{ М}$ )  $\lg K^0 = 57,61 - 3 \cdot 12,95 = 18,76$  ( $\Delta G^0 = -107,1 \text{ кДж}$ ) та  $3/2\text{HV}_2\text{O}_8^{5-} + 5/2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} + 2\text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 57,61 - 3/2 \cdot 21,46 = 25,42$  ( $\Delta G^0 = -144,9 \text{ кДж}$ ), а  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$  утворюється як з  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ :  $2\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} + \text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 85,65 - 2 \cdot 30,67 = 24,31$  ( $\Delta G^0 = -138,5 \text{ кДж}$ ), так і з  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$  в концентрованих розчинах  $2\text{HV}_2\text{O}_8^{5-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 85,68 - 2 \cdot 21,46 = 42,73$  ( $\Delta G^0 = -243,5 \text{ кДж}$ ). Накопичення  $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$  відбувається за паралельними реакціями:  $3\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 93,53 - 3 \cdot 30,67 = 32,19$  ( $\Delta G^0 = -183,4 \text{ кДж}$ ) та  $4/3\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} + 5/3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-} + 3\text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 93,53 - 4/3 \cdot 57,61 = 16,72$  ( $\Delta G^0 = -95,43 \text{ кДж}$ )  $C > 0,1 \text{ М}$ . Таким чином, про послідовні реакції утворення  $\text{V}_b\text{O}_{3b+1}^{(b+2)-}$  мова не йде, вони утворюються в послідовно-паралельних реакціях за участю  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ .

В області утворення циклічних  $(\text{VO}_3)_n^{n-}$  ( $Z=1,75-2,25$ ) в останні роки перевага віддавалася утворенню  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ , а в деяких роботах – навіть  $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$  та  $\text{V}_6\text{O}_{18}^{6-}$ . Моделювання рівноваг у цьому інтервалі  $Z$  показало, що при  $C_V \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  у розчині існує  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ , а в концентрованих –  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  та  $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$ . Метаванадати утворюються за послідовною схемою, у якій  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$  переважно переходить у  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ , а  $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$  – у  $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$ :  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + \text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 76,57 - 57,61 = 18,96$  ( $\Delta G^0 = 108,0 \text{ кДж}$ ),  $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 109,9 - 93,53 = 16,37$  ( $\Delta G^0 = -93,3 \text{ кДж}$ ),  $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$   $\lg K^0 = 112,32 - 93,53 = 18,79$  ( $\Delta G^0 = -107,1 \text{ кДж}$ ). Аналіз величин  $\Delta G^0$  свідчить про те, що для процесу циклізації ПІВА вони практично не

залежать від числа членів циклу: для переходів  $V_3O_{10}^{5-} \rightarrow V_3O_9^{3-}$  ( $-108,0$  кДж/моль), а  $V_4O_{13}^{6-} \rightarrow V_4O_{12}^{4-}$  ( $-107,8$  кДж/моль). Присутність метаванадатів з  $n > 4$  не знайдено ні за якої  $C_V$ . Метаванадати переходять у декаванадати за послідовною схемою, що



відповідає як даним літературним, так і даним моделювання (рис. 11). Декаванадати далі протонуються, при цьому, ступінь протонування зростає з зростанням  $C_V$ . Таким чином поведінку ПІВА можна описати послідовно-паралельною схемою.

Було встановлено, що для  $H_aV_{10}O_{28}^{(6-a)-}$  залежності  $\lg K^0 = f(a)$  відповідає лінійне рівняння  $\lg K_a = \lg K_0 + b \cdot a$  ( $\lg K_0 = 293,93 \pm 0,82$ ;  $b = 5,92 + 0,30$ ;  $R^2 = 0,994$ ). Виходячи з цього рівняння знайдено для  $V_{10}O_{28}^{6-}$  нерозрахований при моделюванні  $\lg K^0 = 293,93$ , що може бути використаним у подальших розрахунках. Як і у випадку з ПІВА, значення  $\Delta G_f^0$  (ПІВА) можна оцінити, використовуючи вклади в неї від  $\Delta G^0$  зв'язків:  $\Delta G_{VO}^0 = -229,8$  кДж/моль та  $\Delta G_{V_2O}^0 = -363,1$  кДж/моль. Так, для  $V_4O_{12}^{4-}$   $\Delta G_f^0 = -(8 \cdot 229,8 + 4 \cdot 363,1) = -3290,6$  кДж/моль і відповідно  $\lg K^0 = 109,9$ . Такі прогнози з відхиленнями до 2 % можливі тільки у випадку ПІВА з тетраедричним оточенням V і не підходять для декааніонів.

Аналіз діаграм розподілу ПІВА (рис. 10) та залежності максимального вмісту їх від  $C_V$  (рис. 11) дав змогу розробити методи синтезу та синтезувати солі з такими аніонами, існування яких у розчині є суперечливим і потребує додаткового доказу.

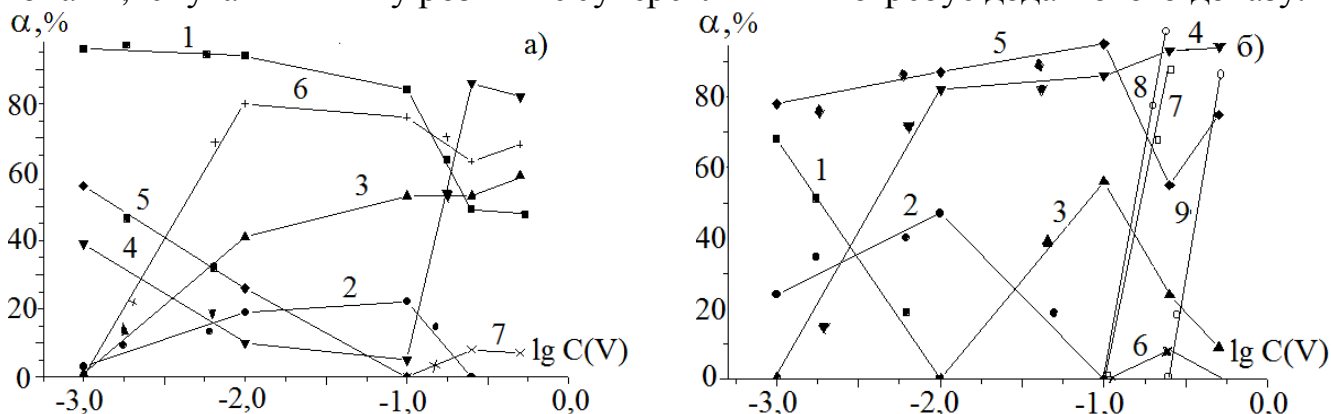
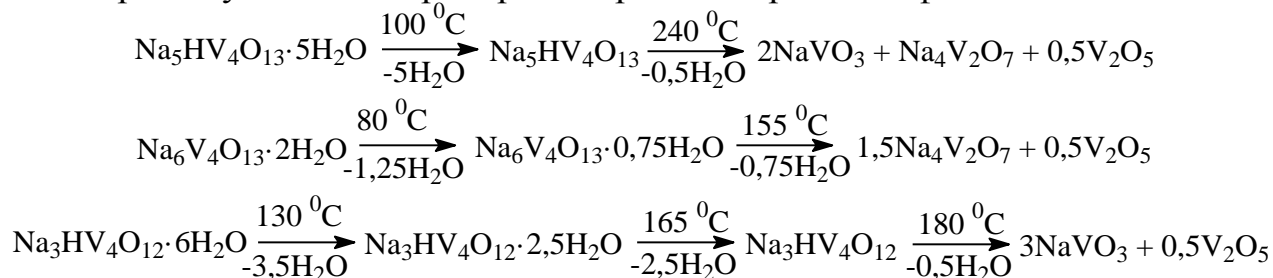


Рис. 11. Максимальний вміст ПІВА при різних концентраціях розчину: а) 1 –  $HV_2O_8^{5-}$ , 2 –  $HVO_4^{2-}$ , 3 –  $V_2O_7^{4-}$ , 4 –  $V_3O_{10}^{5-}$ , 5 –  $V_4O_{13}^{6-}$ , 6 –  $HV_4O_{13}^{5-}$ , 7 –  $VO_4^{3-}$ ; б) 1 –  $H_2VO_4^-$ , 2 –  $V_3O_9^{3-}$ , 3 –  $V_4O_{12}^{4-}$ , 4 –  $HV_4O_{12}^{3-}$ , 5 –  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , 6 –  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ , 7 –  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ , 8 –  $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$ , 9 –  $H_4V_{10}O_{28}^{2-}$

До таких солей належать п'ять неописаних у літературі ізополіванадатів натрію:  $Na_4V_2O_7 \cdot 12,5H_2O$  ( $Z=1,03$ ;  $C_V=0,25M$ ;  $6^\circ C$ );  $Na_6V_4O_{13} \cdot 2H_2O$  ( $Z=1,5-1,7$ ;  $C_V=0,1M$ ;  $3^\circ C$ );  $Na_5HV_4O_{13} \cdot 5H_2O$  ( $Z=1,5-1,8$ ;  $C_V=0,25M$ ; ацетон);  $Na_3HV_4O_{12} \cdot 5H_2O$  ( $Z=2,0-2,2$ ;

$C_V=0,25$  M; ацетон;  $10\text{ }^\circ\text{C}$ );  $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=2,2-2,3$ ;  $C_V=0,25$  M;  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Наявність у складі солей відповідних аніонів підтверджено ІЧ-спектроскопією, а процес термолізу вивчено термогравіметричним і рентгенофазовим аналізами:



Як і у випадку ізополівольфраматів, дегідратація ізополіванадатів призводить до руйнування аніона та кристалізації продуктів розкладу солі за винятком аніонів

$\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$  та  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ . У

монокристалів

триклинного

$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ :

пр.гр. P-1;  $a=7,0946$ ;

$b=12,0715$ ;  $c=12,8637\text{ \AA}$ ;

$\alpha=67,396^\circ$ ;  $\beta=76,788^\circ$ ;

$\gamma=86,618^\circ$ . У структурі

тетраедри  $\text{VO}_4$

об'єднані за рахунок

спільного O (рис. 12).

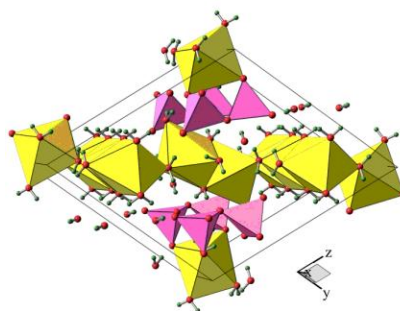
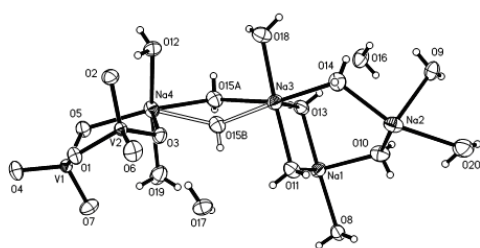


Рис. 12. Структура  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$

Два типи октаєдрів натрію утворюють шари, а між шарами розташовані аніони  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  та молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , які не входять до координаційної сфери V та Na (рис. 12).

У Розділі 5 «Ізополініобат-аніони» показано, що S-подібна крива рН-потенціометричного титрування може бути задовільно описана при математичному моделюванні трьома моделями. Перша містила тільки гексамери  $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$

( $x=1\div 6$ ) ( $\Delta\text{pH}<0,12$   $\chi_{\text{експ}}^2=15,26 \ll \chi_{f, \alpha=0.05}^2=83,67$ ) і була забракована тому, що про

ПНА з  $x>3$  у літературі не згадується. Друга містила лише додекамери  $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{(12-x)-}$

( $x=0\div 12$ ) ( $\Delta\text{pH}<0,12$   $\chi_{\text{експ}}^2=22,23 \ll \chi_{f, \alpha=0.05}^2=85,96$ ), але високі заряди аніонів з

$x<4$  і схильність до гідролізу робить їх існування малоімовірними. Найбільш відповідною, як із статистичної, так і з хімічної точок зору, була третя модель, що

містила як гекса- ( $x=0\div 3$ ), так і додекамери ( $x=4\div 10$ ) ( $\Delta\text{pH}<0,12$   $\chi_{\text{експ}}^2=15,06$

$\ll \chi_{f, \alpha=0.05}^2=84,27$ ). Розрахунки за цією моделлю, склад якої не залежить від

природи фонового електроліту, дали змогу отримати набір  $\lg K_C$  для  $C_{\text{Nb}}=1\cdot 10^{-4}-1\cdot 10^{-2}$

M та  $I=1\cdot 10^{-3}-0,1\text{ M}$  ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) і побудувати діаграми розподілу

ПНА (рис. 13). Методом електронної спектроскопії виявлено, що при додаванні

лугу відбувається деполімеризація  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  спочатку до  $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$  ( $Z_{\text{OH}^-}=1,67$

$\lg K_C=82,1$ ), а потім до  $\text{NbO}_6^{7-}$  ( $Z_{\text{OH}^-}=4,00$   $\lg K_C=118,1$ ). Обробкою масиву даних  $\lg K_C$

методом Пітцера обчислено термодинамічні константи  $\langle \lg K^0 \rangle$  для фонових

електролітів  $KCl$ ,  $KNO_3$ ,  $NaCl$  (табл. 4). Отримані  $\langle \lg K^0 \rangle$  для реакцій  $Nb_6O_{19}^{8-} + xH^+ \rightleftharpoons H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$  і  $2Nb_6O_{19}^{8-} + xH^+ \rightleftharpoons H_xNb_{12}O_{36}^{(12-x)-} + 2H_2O$  та рівняння  $\Delta G^0 = -RT \ln \langle K^0 \rangle$ ,  $\Delta G_f^0 = \Delta G^0 + \Delta G_{f, Nb_6O_{19}^{8-}}^0$  та  $\Delta G_f^0 (ПНА) = \Delta G^0 + 2\Delta G_{f, Nb_6O_{19}^{8-}}^0 - 2\Delta G_{H_2O}^0$  дозволили б розрахувати енергії Гіббса утворення ( $\Delta G_f^0$ ) ПНА за умови наявності  $\Delta G_f^0$  для  $Nb_6O_{19}^{8-}$ . На жаль, у довідниках ця енергія Гіббса утворення відсутня, а єдиною  $\Delta G_f^0$

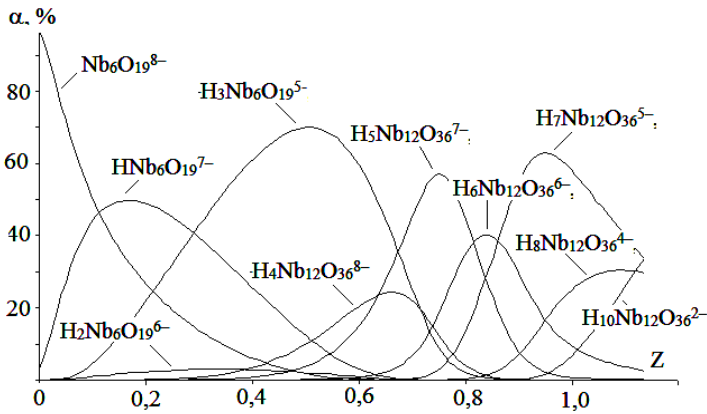


Рис. 13. Діаграма розподілу ПНА  $C_{Nb} = 1 \cdot 10^{-4} M$ ,  $I = 0,03 M$

для кисневмісних сполук  $Nb(V)$  є величина  $\Delta G_f^0 (NbO_2^+) = -748,517 \text{ кДж/моль}$ . Щоб залучити останню величину до розрахунків  $\Delta G_f^0 (ПНА)$  було проведено моделювання в більш широкому інтервалі  $Z = 0 \div 2,5$  ( $C_{Nb} = 1 \cdot 10^{-4} M$ ,  $I = 1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} M$ ). До описаної вище моделі додали  $NbO_2^+$  та розраховали для  $Nb_6O_{19}^{8-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6NbO_2^+ + 7H_2O$   $\lg K^0 = 8,80 \pm 0,16$  і  $\Delta G_f^0 (Nb_6O_{19}^{8-}) = 6\Delta G_f^0 (NbO_2^+) + 7\Delta G_f^0 (H_2O) - \Delta G^0 = 6 \cdot (-748,517) + 7 \cdot (-237,245) - (-2,303 \cdot 298,15 \cdot 8,80) = -6101,58$  (кДж/моль). Маючи цю величину, було розраховано енергії Гіббса утворення ПНА (табл. 4).

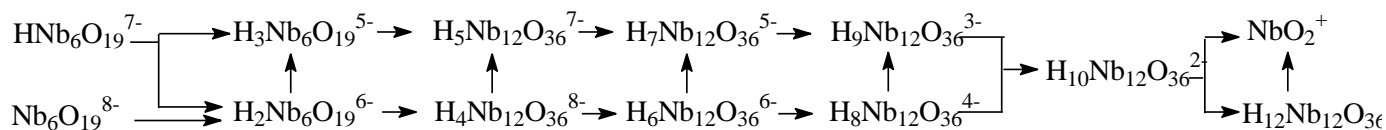
Таблиця 4.

Термодинамічні константи та стандартні енергії Гіббса утворення ПНА

Аніон	$\langle \lg K^0 \rangle$	$\Delta G_f^0$ , кДж/моль	Аніон	$\langle \lg K^0 \rangle$	$\Delta G_f^0$ , кДж/моль
$Nb_6O_{19}^{8-}$		-6101,6	$H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$	55,68	-12046,5
$HNb_6O_{19}^{7-}$	9,44	-6155,5	$H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$	59,48	-12068,6
$H_2Nb_6O_{19}^{6-}$	15,95	-6192,6	$H_5Nb_{12}O_{36}^{7-}$	68,71	-12120,9
$H_3Nb_6O_{19}^{5-}$	22,12	-6228,9	$H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$	73,38	-12147,6
			$H_7Nb_{12}O_{36}^{5-}$	79,70	-12183,7
			$H_8Nb_{12}O_{36}^{4-}$	84,94	-12213,6
			$H_9Nb_{12}O_{36}^{3-}$	89,48	-12239,5
			$H_{10}Nb_{12}O_{36}^{2-}$	91,96	-12255,3
			$H_{12}Nb_{12}O_{36}$	96,85	-12281,6

Аналіз діаграм розподілу (рис. 13) та величини  $\Delta G_f^0$  дають можливість вибрати найбільш імовірні реакції, що описують поведінку ПНА в розчині. У вихідному розчині в основному присутні іони  $Nb_6O_{19}^{8-}$  з невеликою домішкою  $HNb_6O_{19}^{7-}$ , що утворився в результаті гідролізу. Далі за паралельною схемою відбувається протонування вихідних гексамерів до  $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$  та  $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$  (переважно), з яких і утворюються додекамери. Накопичення сусідніх додекамерів відбувається паралельно, на що вказує хід кривих на діаграмах розподілу для  $H_xNb_{12}O_{36}^{(12-x)-}$  ( $x \geq 4$ ). Таке паралельне утворення можна пояснити тим, що ПНА з парним числом  $H^+$  утворюються з парних, а з непарним – з непарних з близькими значеннями  $\Delta G^0$  відповідних реакцій:  $H_2Nb_6O_{19}^{6-} + 2H^+ \rightleftharpoons 0,5H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$  ( $\Delta G^0 = -78,9$ ) і  $H_3Nb_6O_{19}^{5-} + 1,5H^+ \rightleftharpoons 0,5H_5Nb_{12}O_{36}^{7-}$  ( $\Delta G^0 = -68,8 \text{ кДж/моль}$ );  $H_4Nb_{12}O_{36}^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$

( $\Delta G^0 = -79,0$  кДж/моль) і  $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_7\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{5-}$  ( $\Delta G^0 = -62,8$  кДж/моль). Таким чином, утворення  $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$  та  $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{(12-x)-}$  можна описати паралельно-послідовною схемою.



Умови утворення солей гексаніобатів р.з.е. вивчали в двох серіях при  $C_{\text{Nb}}=0,1980\text{M}$ : А – змінні  $n=C_{\text{Nb}}/C_{\text{Ln}}=2\div 6$  та  $Z=0\div 2$ ; Б – змінні  $n=2\div 4$  та сталі значення  $Z_{\text{H}^+}=0; 0,4; 0,7$ . Аналіз «залишкових концентрацій», рН та складу осадів свідчить про

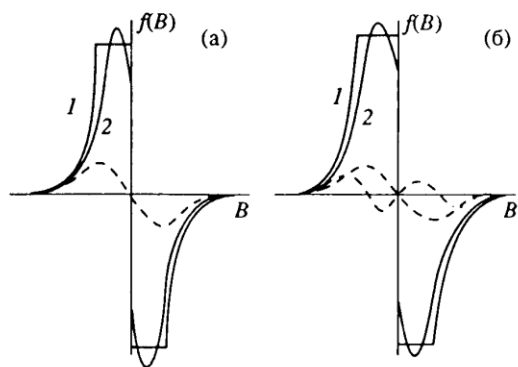
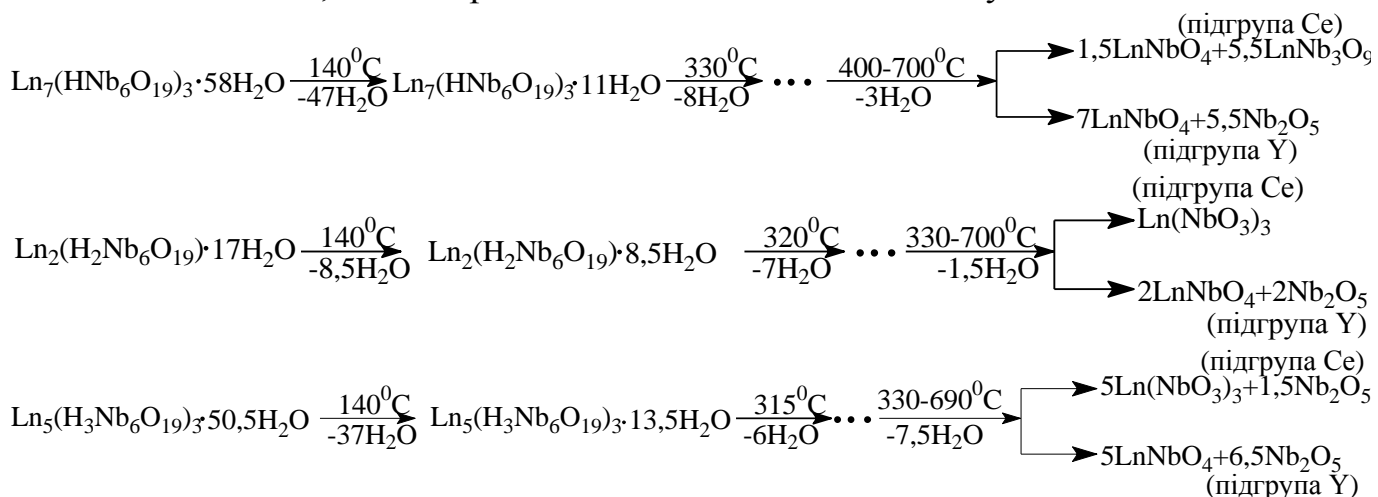


Рис. 14. Спектри ПМР  
а) –  $\text{Er}_7(\text{HNb}_6\text{O}_{19})_3 \cdot 65\text{H}_2\text{O}$ ,  
б) –  $\text{Er}_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ :  
1 – 25 °C, 2 – 120 °C

утворення  $\text{Ln}_7(\text{HNb}_6\text{O}_{19})_3 \cdot (58-65)\text{H}_2\text{O}$  ( $Z_{\text{H}^+}=0$   $n \leq 2,6$ );  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  ( $Z_{\text{H}^+}=0,4$   $n=2,8$ );  $\text{Ln}_5(\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19})_3 \cdot 50,5\text{H}_2\text{O}$  ( $Z_{\text{H}^+}=0,7$   $n=3,25$ ). У синтезованих за цих умов солях віднесення аніона до структурного типу Ліндквіста зроблено за даними ІЧ-спектроскопії, а характер  $\text{H}_2\text{O}$  вивчено методами термогравіметрії та ПМР-спектроскопії. В ІЧ-спектрах адсорбційна  $\text{H}_2\text{O}$  має смугу поглинання  $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ , а в спектрі ПМР (рис. 14) їй відповідає смуга ( $\Delta B=0,08\text{мТл}$ ); кристалогідратна  $\text{H}_2\text{O}$  має смуги  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  та  $\Delta B=0,03\text{мТл}$ ; конституційна –  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  та  $\Delta B=1,1\text{мТл}$ . Термоліз синтезованих солей описується схемами:



У Розділі 6 «Ізоплоїніобовольфрамат-аніони» вперше запропоновано модель, що описує поведінку  $\text{H}_x\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n-x)-}$  при всіх значеннях  $n$ , розраховано термодинамічні характеристики ( $\lg K_c$ ,  $\lg K^0$ ,  $\Delta G^0$ ) реакцій та стандартну енергію Гіббса ( $\Delta G_f^0$ ) утворення ПНВА, запропоновано схеми взаємних переходів аніонів, а їх існування в розчині підтверджено синтезом солей. Результати рН-метричного титрування розчинів з  $\text{Nb}:\text{W}=1:5$ ;  $2:4$  та  $3:3$  ( $C_{\text{Nb+W}}=10^{-2}\div 10^{-3}\text{M}$ ) і  $\text{Nb}:\text{W}=4:2$  та  $5:1$  ( $C_{\text{Nb+W}}=10^{-3}\div 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) в інтервалі  $I=10^{-2}\div 1,0\text{M}$  ( $\text{NaCl}$ ) було використано для підбору

моделей, що адекватно описують експеримент ( $\Delta pH < 0,12$ ):  $Nb:W=1:5$   $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ ,  $W_7O_{24}^{5-}$ ,  $HNb_5WO_{19}^{(7-x)-}$ ,  $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$ ,  $H_xNbW_5O_{19}^{(3-x)-}$ ;  $Nb:W=2:4$   $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ,  $HW_7O_{24}^{5-}$ ,  $Nb_3W_3O_{19}^{5-}$ ,  $H_xNb_2W_4O_{19}^{(4-x)-}$ ;  $Nb:W=3:3$   $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ,  $HW_7O_{24}^{5-}$ ,  $H_xNb_3W_3O_{19}^{(5-x)-}$ ;  $Nb:W=4:2$   $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ,  $HW_7O_{24}^{5-}$ ,  $H_xNb_2W_4O_{19}^{(6-x)-}$ ;  $Nb:W=5:1$   $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ,  $HW_7O_{24}^{5-}$ ,  $H_xNb_5WO_{19}^{(7-x)-}$   
 $(\chi^2_{експ}=(6,2 \div 48,9) > \chi^2_{f, \alpha=0.05}=(90,5 \div 129,9))$ .

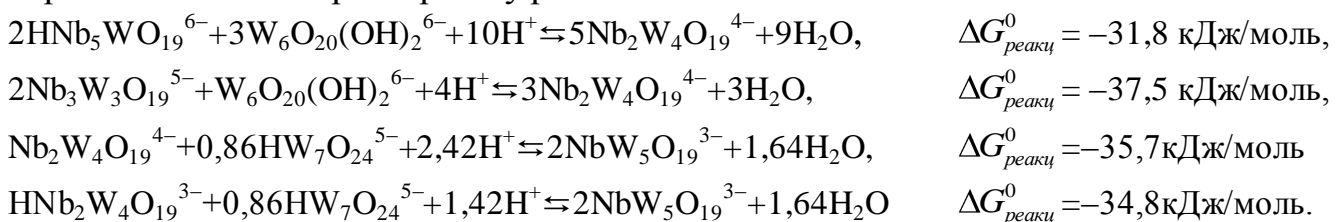
Величини  $\lg K_C$  для ПІВА та ПІНА в моделі були зафіксовані, а  $\lg K_C$  для ПІНВА – розраховані й використані для визначення  $\lg K^0$  методом Пітцера. Для реакції  $n/6 Nb_6O_{19}^{8-} + (6-n)WO_4^{2-} + (30-5n+3x)/3H^+ \rightleftharpoons H_xNb_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n-x)-} + (30-5n)/6H_2O$  були обчислені  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$ , а потім  $\Delta G^0_f$  (табл. 5).

Таблиця 5

Термодинамічні константи реакцій та стандартні енергії Гіббса утворення ПІНВА

Аніон	$\lg K^0$	$\Delta G^0_f$ , кДж/моль	Аніон	$\lg K^0$	$\Delta G^0_f$ , кДж/моль
$W_6O_{19}^{2-}$		-4897,0	$Nb_4W_2O_{19}^{6-}$	31,63±0,16	-5681,15
			$HNb_4W_2O_{19}^{5-}$	37,65±0,24	-5715,52
$NbW_5O_{19}^{3-}$	67,67±0,39	-5062,90	$H_2Nb_4W_2O_{19}^{4-}$	43,47±0,72	-5748,74
$HNbW_5O_{19}^{2-}$	73,95±0,81	-5098,75	$H_3Nb_4W_2O_{19}^{3-}$	51,09±0,06	-5792,24
			$H_4Nb_4W_2O_{19}^{2-}$	57,16±0,35	-5826,90
$Nb_2W_4O_{19}^{4-}$	54,39±0,24	-5261,75			
$HNb_2W_4O_{19}^{3-}$	60,83±0,68	-5298,52	$Nb_5WO_{19}^{7-}$	22,26±0,11	-5902,33
$H_2Nb_2W_4O_{19}^{2-}$	67,04±0,67	-5333,97	$HNb_5WO_{19}^{6-}$	27,63±0,18	-5932,98
			$H_2Nb_5WO_{19}^{5-}$	36,50±0,13	-5983,62
$Nb_3W_3O_{19}^{5-}$	41,62±0,11	-5463,52	$H_3Nb_5WO_{19}^{4-}$	44,59±0,23	-6029,80
$HNb_3W_3O_{19}^{4-}$	48,05±0,67	-5500,22	$H_4Nb_5WO_{19}^{3-}$	51,77±0,18	-6070,79
$H_2Nb_3W_3O_{19}^{3-}$	54,28±0,48	-5535,79			
$H_3Nb_3W_3O_{19}^{2-}$	60,47±0,95	-5571,13	$Nb_6O_{19}^{8-}$		-6049,92

Діаграми розподілу (рис. 15-19) свідчать про те, що при  $n=1$  та 2 очікувані аніони утворюються із ПІНВА з більшим вмістом Nb ( $n=3 \div 5$ ). Це пояснюється тим, що  $H^+$  спочатку витрачається на утворення активної форми  $HNb_6O_{19}^{7-}$  і тільки потім на утворення ПІВА з октаедричним оточенням W. У результаті при низьких  $Z$  є надлишок  $HNb_6O_{19}^{7-}$  по відношенню до ПІВА, що і обумовлює утворення ПІНВА з більшим, ніж чекалося, вмістом Nb. Починаючи з  $Nb:W=3:3$ , така ситуація вже не виникає, і очікувані за стехіометрією аніони утворюються одразу, а ПІВА відразу витрачаються на реакцію з  $Nb_6O_{19}^{8-}$  і при  $C_{Nb+W} < 2,5 \cdot 10^{-3}$  М навіть не фіксуються на діаграмах розподілу. Низка реакцій має досить близькі  $\Delta G^0_{реакц}$  (на моль  $H^+$ ), що вказує на можливість їх одночасного перебігу і пояснює паралельний хід кривих мольних часток на діаграмах розподілу та дає змогу запропонувати послідовно-паралельні схеми перетворень у розчинах ПІНВА:



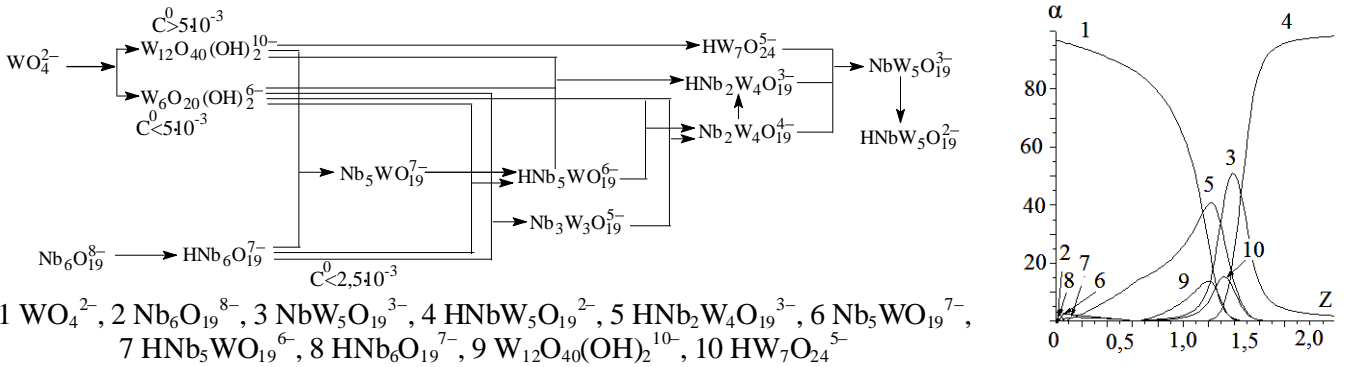


Рис. 15. Схема перетворень і діаграма розподілу ПНВА (Nb:W=1:5,  $C_{Nb+W}^0=0,01$ ,  $I=0,5M$ )

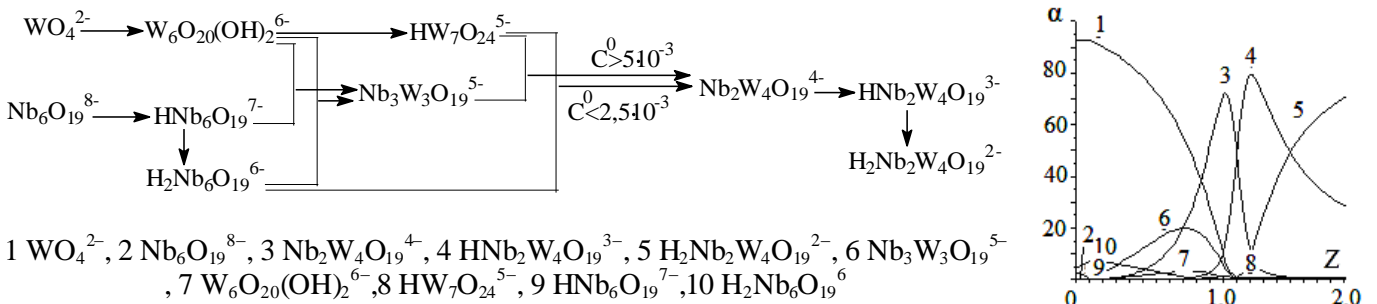
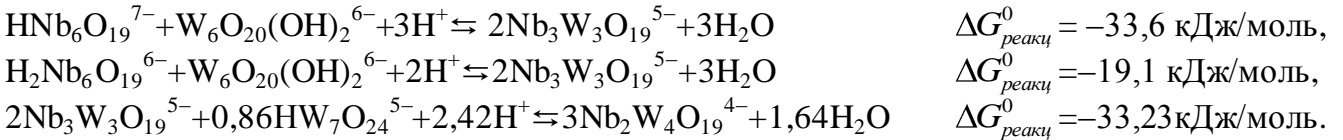


Рис. 16. Схема перетворень і діаграма розподілу ПНВА (Nb:W=2:4,  $C_{Nb+W}^0=0,01$ ,  $I=0,5M$ )

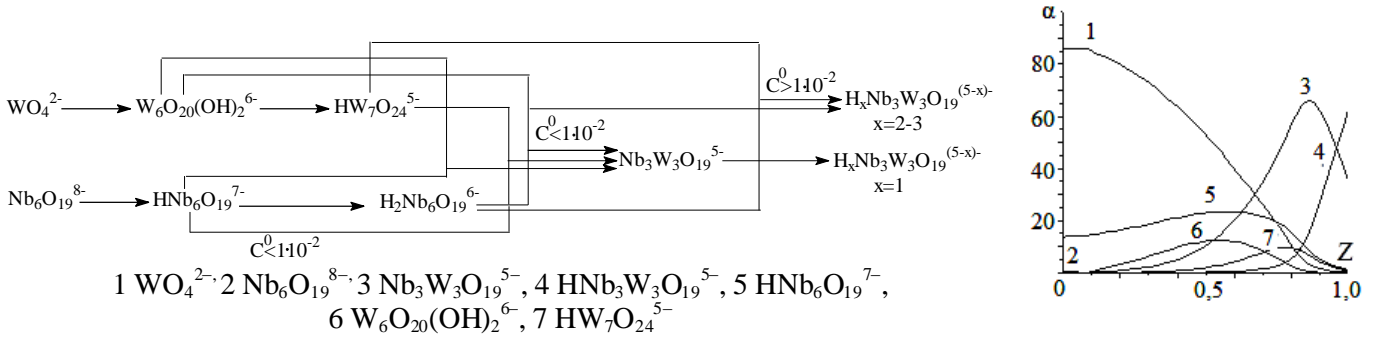
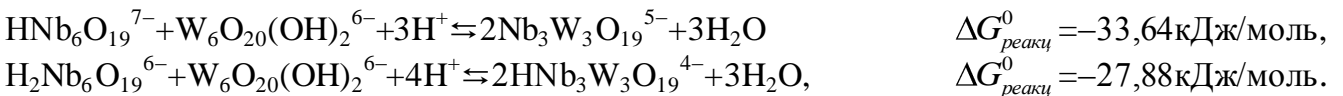


Рис. 17. Схема перетворень і діаграма розподілу ПНВА (Nb:W=3:3,  $C_{Nb+W}^0=0,01$ ,  $I=0,5M$ )

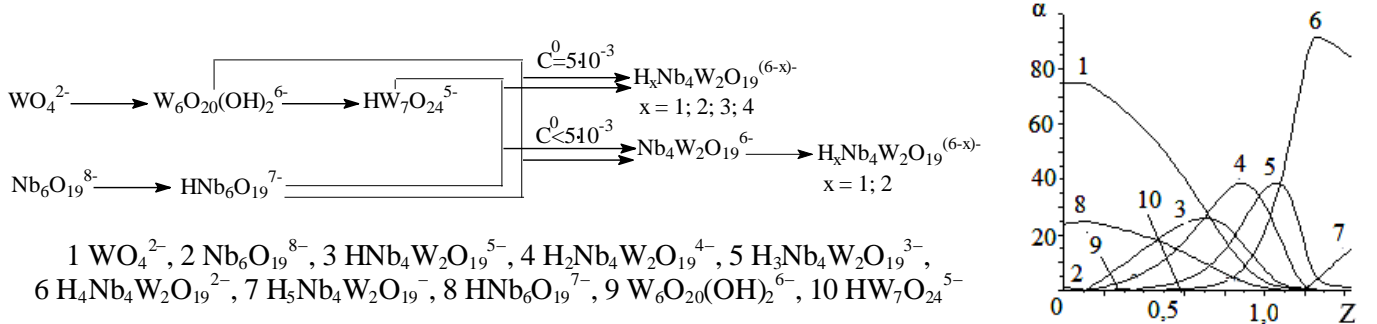
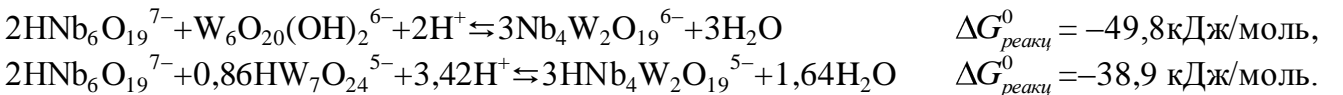


Рис. 18. Схема перетворень і діаграма розподілу ПНВА (Nb:W=4:2,  $C_{Nb+W}^0=0,01$ ,  $I=0,5M$ )

Уперше показано можливість існування ПНВА з Nb:W=5:1, що заперечувалося раніше:  $25\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-} + 5\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-} + 25\text{H}^+ \rightleftharpoons 30\text{HNb}_5\text{WO}_{19}^{6-} + 15\text{H}_2\text{O}$   $\Delta G^0 = -60,1 \text{ кДж/моль}$   
 $25\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-} + 5\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-} + 55\text{H}^+ \rightleftharpoons 30\text{H}_2\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{5-} + 15\text{H}_2\text{O}$   $\Delta G^0 = -54,9 \text{ кДж/моль}$ .

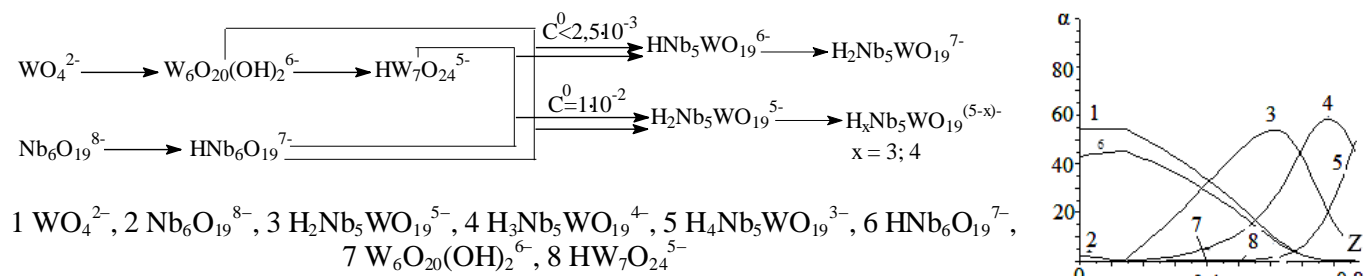


Рис. 19. Схема перетворень і діаграма розподілу ПНВА (Nb:W=5:1,  $C_{\text{Nb+W}}^0 = 0,01$ ,  $I = 0,5\text{M}$ )

Аналіз комплексоутворення свідчить про те, що вихідною структурою при утворенні ПНВА є  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , а не  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ , як вважали деякі дослідники. Такий висновок ґрунтується на двох моментах: по-перше, при  $\text{pH} = 11 \div 7$  у розчині домінує  $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$ , тоді як  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  існує тільки у водно-органічному середовищі при  $\text{pH} < 4$ ; по-друге, ПНВА з  $n = 4$  та  $5$  виявляють високу реакційну здатність і легко взаємодіють з ПВА, тоді як ПНВА з  $n = 1$  та  $2$  інертні і не реагують з ПНА. Зміна  $\lg K^0$ ,  $\Delta G_f^0$  зі зростанням  $n$  підтверджує такі висновки. Потребує уваги той факт, що протонування ПНА підвищує активність аніона і тому всі ПНВА утворюються з  $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ , а не з  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ . Разом з тим фрагмент у будові ПНВА, що протонується, не встановлений і дискутується в літературі. Квантово-механічні розрахунки вказують на зміну здатності до протонування в ряду  $\text{Nb-O-Nb} > \text{Nb=O} > \text{Nb-O-W} > \text{W-O-W}$ , а, з іншого боку, будова координаційних сполук з ПНВА як лігандів віддає перевагу фрагментам  $\text{Nb-O-W}$  та  $\text{W-O-W}$  і навіть  $\text{W=O}$ . Аналіз величин  $\Delta \lg K^0 = \lg K^0_{\text{H}_x\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n-x)-}} - \lg K^0_{\text{H}_{x-1}\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(3+n-x-1)-}}$  (табл. 6) і середніх величин  $\Delta \lg K^0 = 9 \div 11$  для ПНА й для  $\Delta \lg K^0 = 4,5 \div 5,0$  ПІВА свідчить про те, що у випадку Nb:W=1:5 протонується Nb-O-W; для Nb:W=2:4 – два протони, а для Nb:W=3:3 – три протони також приєднуються по Nb-O-W, незважаючи на те, що в останньому випадку фрагментів Nb-O-Nb уже багато; у випадку Nb:W=4:2 перші два протони, а у випадку Nb:W=5:1 тільки перший приєднуються за Nb-O-W, а інші за Nb-O-Nb.

Таблиця 6

Значення  $\Delta \lg K^0$  ПНВА для всіх співвідношень M:W (M=Nb, V)

Кількість Н в ПНВА	M:W=1:5		M:W=2:4		M:W=3:3		M:W=4:2		M:W=5:1	
	Nb	V	Nb	V	Nb	V	Nb	V	Nb	V
1-0	6,28	6,6	6,44	6,6	6,43	6,9	6,02	6,8	6,55	7,7
2-1		4,7	6,21	4,6	6,23	6,7	5,82	6,6	8,87	7,7
3-2					6,19	4,2	7,62	6,6	8,09	7,2
4-3							6,07	6,6	7,18	6,3
5-4								6,2		6,3
6-5										6,4

Отримана інформація свідчить про те, що крім термодинамічного підходу до місця протонування ПНВА, який віддає перевагу фрагменту Nb-O-Nb, слід враховувати і статистичний фактор, який враховує співвідношення між числом фрагментів Nb-O-Nb та Nb-O-W і віддає перевагу тим, яких більше.

Дотепер солі ПНВА з  $n=1\div 4$ , по суті, синтезували за єдиною методикою, яка мала очевидні недоліки: використання нестехіометричного співвідношення Nb:W може забруднити сіль або надлишком одного з реагентів, або продуктом його гідролізу; використання  $H_2O_2$ , яке запобігає утворенню  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ , може призвести до осадження домішки пероксосолю; використання рН, яке залежить від концентрації  $C_{Nb+W}$ , не піддається простому прогнозуванню, а незначні його відхилення зменшують частку потрібного ПНВА; відома методика придатна тільки для синтезу середніх солей у той час, як саме кислі солі найбільш реакційно здатні і перспективні в практичному аспекті. Тому для підтвердження поведінки ПНВА у розчині розроблено методики синтезу і синтезовано 13 неописаних у літературі солей, будова аніонів яких підтверджена результатами ІЧ-спектроскопії (табл. 7). Комбінація смуг в ІЧ-спектрі співпадає з наведеними в літературі аналогами і свідчить про наявність у складі солей аніону зі структурою Ліндквіста.

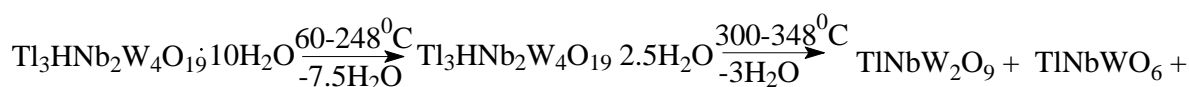
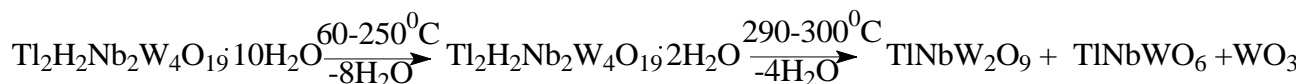
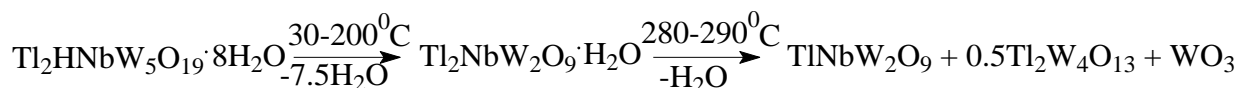
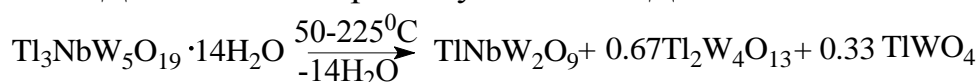
Таблиця 7

Результати ІЧ-спектроскопічного аналізу солей ПНВА

Формула	Смуги поглинання, $cm^{-1}$						
	МО <sub>С</sub>	М – О – М				Nb=O	W=O
$Tl_3NbW_5O_{19} \cdot 14H_2O$	430	517	601	740	865	890	946
$Tl_2HNbW_5O_{19} \cdot 8H_2O$	432	516	617	753	859	891	941
$Tl_3HNb_2W_4O_{19} \cdot 10H_2O$	443	517	616	784	864	892	944
$Tl_2H_2Nb_2W_4O_{19} \cdot 10H_2O$	430	519	617	775	871	896	951
$Ca_{1.5}H_2Nb_3W_3O_{19} \cdot 12H_2O$	429	517	612	766	846	885	951
$Tl_3H_3Nb_4W_2O_{19} \cdot 16,5H_2O$	427	512	583	699	852	886	942
$Tl_2H_4Nb_4W_2O_{19} \cdot 11H_2O$	438	513	596	697	813	886	948
$CaH_4Nb_4W_2O_{19} \cdot 5H_2O$	430	515	590	700	830	885	949
$NaTl_3(H_4Nb_4W_2O_{19})_2 \cdot 22H_2O$	437	511	596	697	815	885	946
$Tl_{4.5}Na_{0.5}H_2Nb_5WO_{19} \cdot 5,75H_2O$	428	533	618	753	856	885	934
$Tl_4Na_{0.5}H_{2.5}Nb_5WO_{19} \cdot 4H_2O$	427	532	615	755	858	885	935

Однофазність отриманих солей підтверджена рентгеноспектральним мікроаналізом, який показує, що в кожній досліджуваній області (дискретній точці) зберігається співвідношення Nb:W, задане відповідною для ПНВА стехіометрією.

Дослідження термолізу методами ДТА і РФА дозволило запропонувати схеми:



У солей ПНВА виявлено противірусну активність, що дозволило використати спиртово-етерний розчин прополісу з  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  та  $\text{CaH}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}$  в якості засобу для лікування хронічного рецидивуючого герпесу.

У Розділі 7 «Ізополіванадатовольфрадат-аніони» розглянуто поведінку  $\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$  ( $C_{\text{V+W}}=10^{-3}-0,1 \text{ M}$ ;  $I=5 \cdot 10^{-2}-1,2 \text{ M}$ ), розраховано термодинамічні ( $\lg K^0$ ,  $\Delta G^0$ ) та концентраційні ( $\lg K_C$ ) характеристики реакцій утворення аніонів з  $\text{HVO}_4^{2-}$  та  $\text{WO}_4^{2-}$ , наведено енергії Гіббса утворення ПНВА. У процесі моделювання стану іонів з'ясувалося, що у вихідному розчині ( $n\text{HVO}_4^{2-} + (6-n)\text{WO}_4^{2-}$ ), рН якого значно менше за рН у розчині  $\text{VO}_4^{3-}$ , іони  $\text{VO}_4^{3-}$  відсутні, і до складу моделі було введено  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$  та  $\text{HVO}_4^{2-}$ ; першим ПНВА при підкисленні є  $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$ , який не було зафіксовано в розчинах чистих ПНВА, але про нього є відомості в літературі. Враховуючи ці моменти поведінки ПОМА за результатами  $\text{pH}=\text{f}(\text{Z})$  було підібрано моделі, які включали  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ,  $\text{H}_x\text{V}_n\text{O}_{3n+1}^{(2+n-x)-}$ ,  $\text{H}_x\text{V}_n\text{O}_{3n}^{(n-x)-}$ ,  $\text{H}_x\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n-x)-}$ , і адекватно описували результати експерименту ( $\Delta\text{pH}<0,12$ ;  $\chi_{\text{експ}}^2=(30\div 55)<\chi_{\text{f}, \alpha=0,05}^2=70\div 75$ ) для всіх співвідношень V:W (рис. 20 для V:W=2:4).

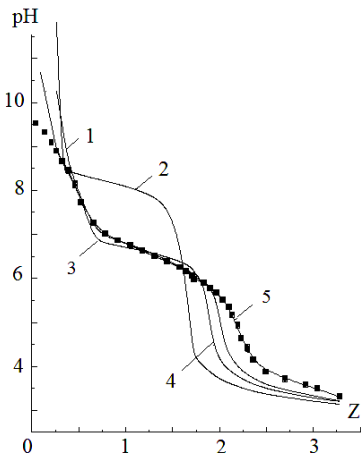


Рис. 20. Вибір моделі для співвідношення V:W=2:4 та  $C_{\text{V+W}}=10^{-3}\text{M}$ . ... експеримент, — розрахунок: 1 – **Модель 1** ( $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ ,  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ ), 2 – **Модель 2** ( $\text{VW}_5\text{O}_{19}^{3-}$ ;  $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ ;  $\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{5-}$ ;  $\text{VW}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ ;  $\text{VW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{5-}$ ;  $\text{VW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{6-}$ ;  $\text{VW}_8\text{V}_4\text{O}_{40}^{7-}$ ;  $\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36}^{4-}$ ;  $\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{38}^{8-}$ ;  $\text{V}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ ), 3 – **Модель 3** ( $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ ,  $\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^-$ ,  $\text{H}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$ ), 4 – **Модель 4** ( $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ ,  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$  +  $\text{V}(\text{W}_{12-x}\text{V}_x)\text{O}_{40}^{(3+x)-}$  ( $x=2\div 4$ )); 5 – **Модель 5** ( $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ ,  $\text{H}_2\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^-$ )

На базі вибраних моделей розраховано  $\lg K_C$ , а за їх залежностями від іонної сили методом Пітцера – термодинамічні константи  $\lg K^0$  для реакції  $n\text{HVO}_4^{2-} + (6-n)\text{WO}_4^{2-} + (10+x-n)\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_x\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n-x)-} + 5\text{H}_2\text{O}$  (табл. 8). За рівнянням  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$  та  $\Delta G_{\text{f}, \text{H}_x\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n-x)-}}^0 = \Delta G^0 + n\Delta G_{\text{HVO}_4^{2-}}^0 + (6-n)\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0 - 5\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$  розраховано  $\Delta G^0$  реакцій утворення та стандартні енергії Гіббса утворення ( $\Delta G_{\text{f}}^0$ ) ПНВА (табл. 8).

Таблиця 8

Логарифми термодинамічних констант і стандартні енергії Гіббса утворення ПНВА

x	$\text{H}_x\text{VW}_5\text{O}_{19}^{(3-x)-}$		$\text{H}_x\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{(4-x)-}$		$\text{H}_x\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{(5-x)-}$		$\text{H}_x\text{V}_4\text{W}_2\text{O}_{19}^{(6-x)-}$		$\text{H}_x\text{V}_5\text{WO}_{19}^{(7-x)-}$	
	$\lg K^0$	$\Delta G_{\text{f}}^0$	$\lg K^0$	$\Delta G_{\text{f}}^0$	$\lg K^0$	$\Delta G_{\text{f}}^0$	$\lg K^0$	$\Delta G_{\text{f}}^0$	$\lg K^0$	$\Delta G_{\text{f}}^0$
0	75,4	-4853	73,9	-4867	71,9	-4876	69,3	-4884	66,8	-4891
1	82,0	-4891	80,5	-4905	78,8	-4915	76,1	-4923	74,5	-4935
2	86,7	-4918	85,1	-4933	85,5	-4947	82,7	-4961	82,2	-4975
3	—	—	—	—	89,7	-4966	89,3	-4998	89,4	-5014
4	—	—	—	—	—	—	95,9	-5036	95,7	-5050
5	—	—	—	—	—	—	102,1	-5071	102,0	-5086
6	—	—	—	—	—	—	—	—	108,4	-5127

Закон діючих мас ( $\lg K_C$ ) і матеріальний баланс дали змогу розрахувати мольні частки ( $\alpha$ ) та побудувати діаграми розподілу аніонів, а разом з величинами  $\Delta G_H^0$  (на один Н) реакцій переходів між ними виявити найбільш імовірні з них та запропонувати схеми поведінки ПВВА у розчині (рис. 21-25):

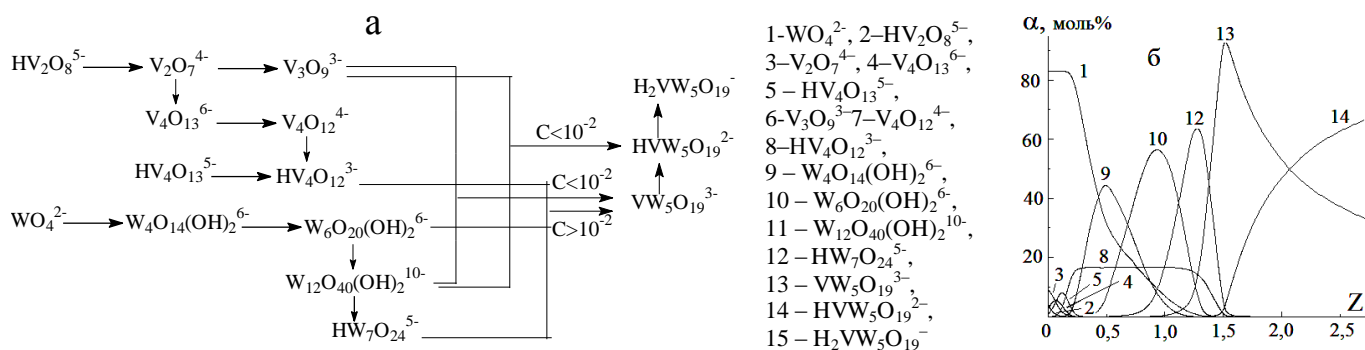
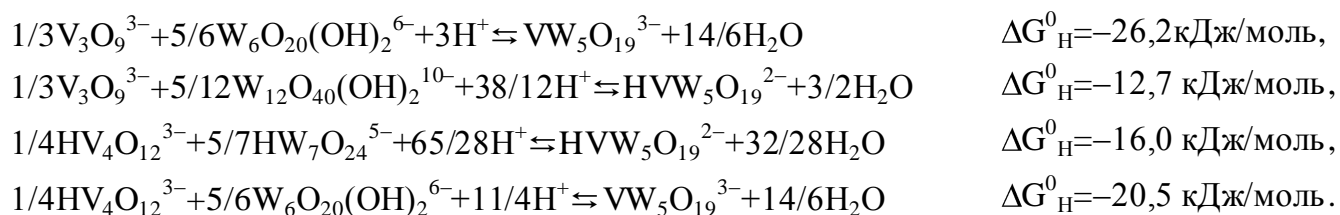


Рис.21. Схема перетворень (а) і діаграма розподілу (б) ПВВА ( $V:W=1:5, C_{V+W}^0=0,01, I=0,5M$ )

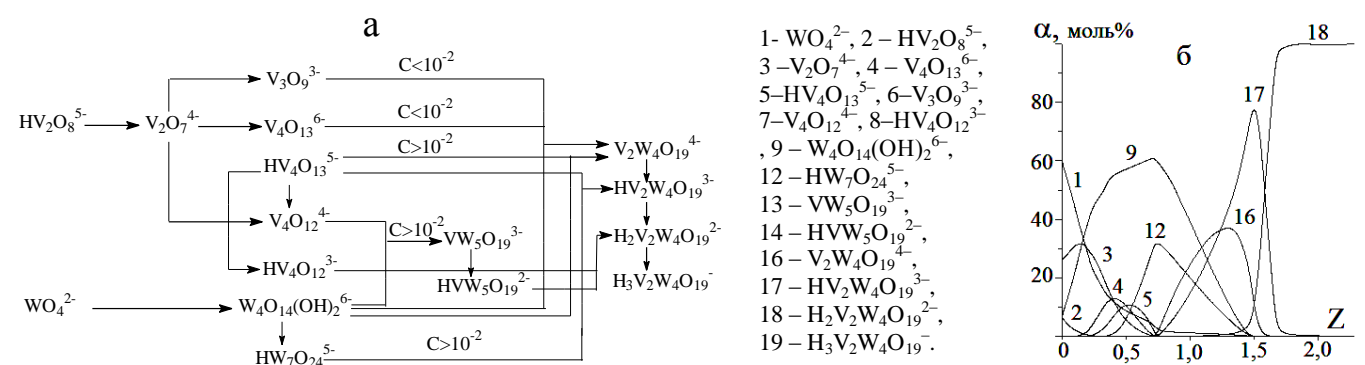
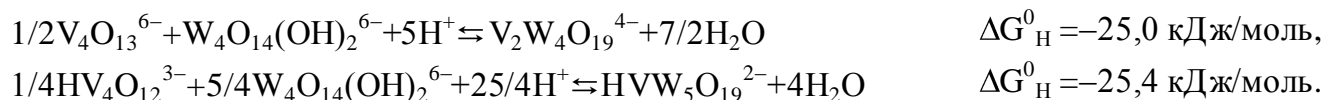


Рис. 22. Схема перетворень (а) і діаграма розподілу (б) ПВВА ( $V:W=2:4, C_{V+W}^0=0,01, I=0,5M$ )

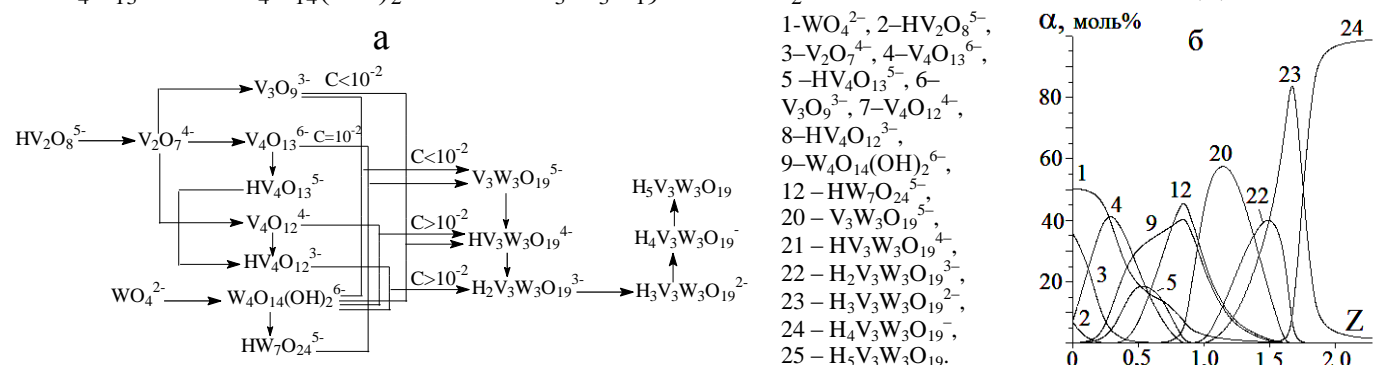
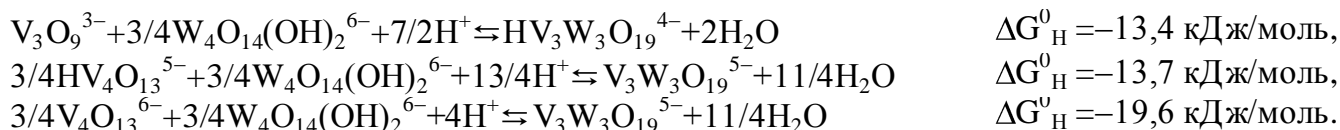
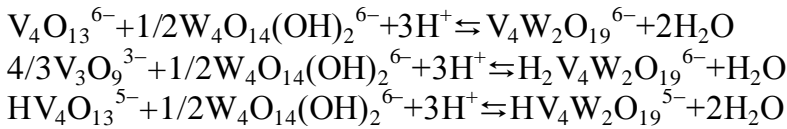


Рис. 23. Схема перетворень (а) і діаграма розподілу (б) ПВВА ( $V:W=3:3, C_{V+W}^0=0,01, I=0,5M$ )



$$\Delta G_H^0 = -10,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta G_H^0 = -4,6 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta G_H^0 = -6,1 \text{ кДж/моль.}$$

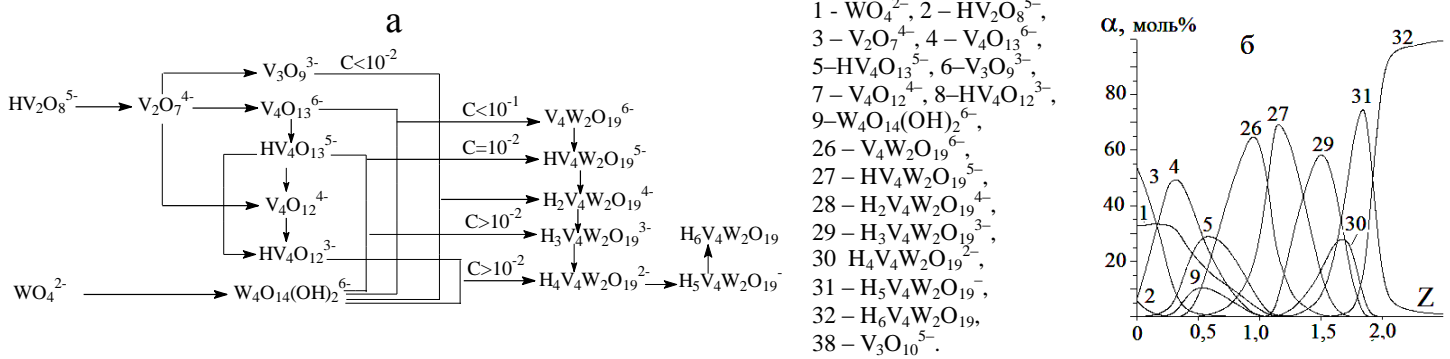


Рис. 24. Схема перетворень (а) і діаграма розподілу (б) ПІВВА ( $V:W=4:2$ ,  $C_{V+W}^0=0,01$ ,  $I=0,5M$ )

Особливістю  $V:W=5:1$  є те, що  $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$  утворюється при низькій  $Z$  і одразу ж вступає у взаємодію з єдиною можливим при цій  $Z$  ПІВА  $HV_2O_8^{5-}$ :  $5/2HV_2O_8^{5-} + 1/4W_4O_{14}(OH)_2^{6-} + 7H^+ \rightleftharpoons V_5WO_{19}^{7-} + 5H_2O$   $\Delta G_H^0 = -41,1$  кДж/моль, а при більшому  $Z$  з  $V_3O_{10}^{5-}$ .

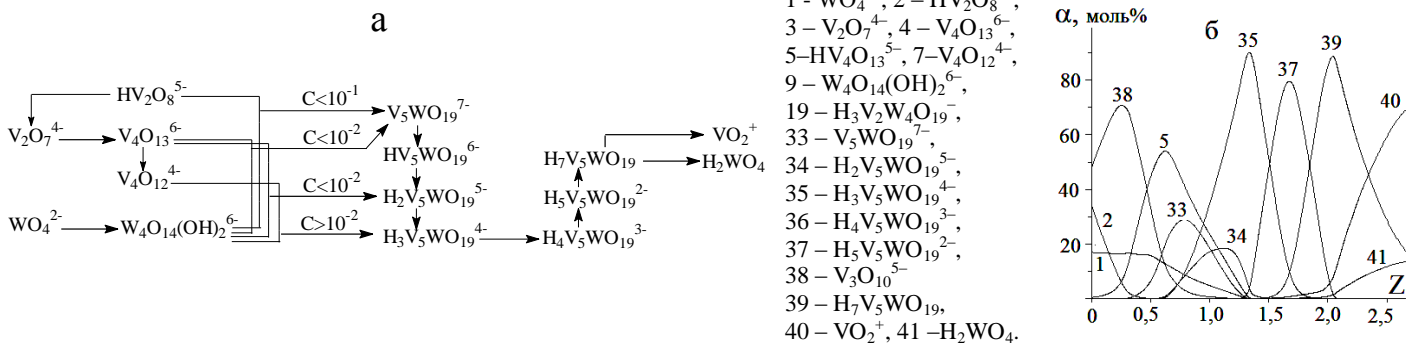


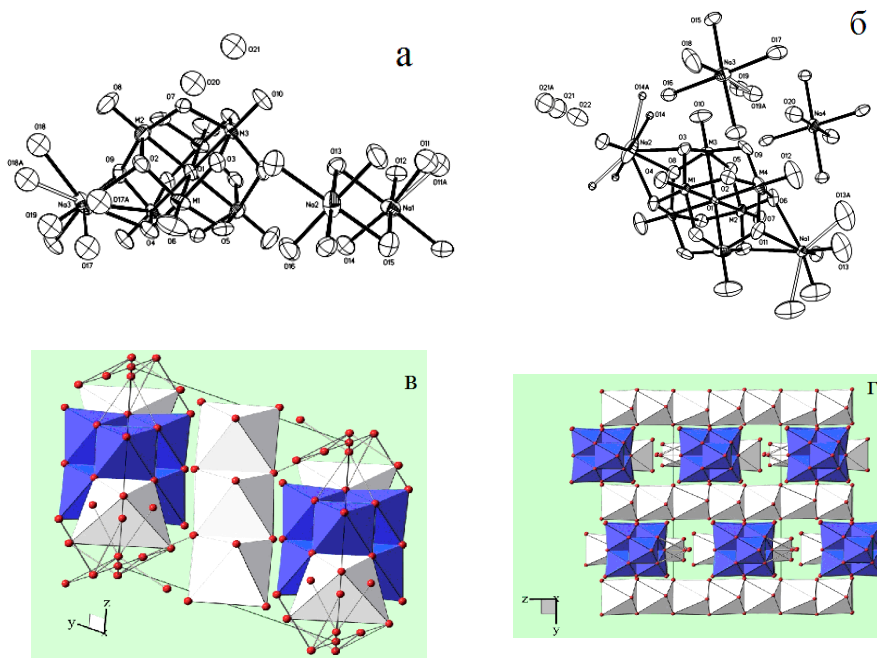
Рис. 25. Схема перетворень (а) і діаграма розподілу (б) ПІВВА ( $V:W=5:1$ ,  $C_{V+W}^0=0,01$ ,  $I=0,5M$ )

Слід відзначити, що зі зростанням  $C_{V+W}$  збільшується ступінь конденсації ПІВА, а зі зростанням заряду ПІВВА – ступінь його протонування. Найбільш імовірно, що протонування ПІВВА буде відбуватися за фрагментами  $V-O-W$  або  $V-O-V$  так, як це було у випадку ПІНВА. Залежність  $\Delta \lg K^0$  (різниця між  $\lg K^0$  сусідніх за числом протонів ПІВВА) від числа протонів свідчить, що: у  $V_5WO_{19}^{7-}$  – перші три Н приєднуються до  $V-O-V$ , а потім три – до  $V-O-W$ ; у  $V_4W_2O_{19}^{6-}$  – усі до  $V-O-W$ ; у  $V_3W_3O_{19}^{5-}$  та  $V_2W_4O_{19}^{4-}$  – перший до  $V-O-W$ , а інші до  $W-O-W$ ; у  $VW_5O_{19}^{3-}$  – усі до  $W-O-W$  (табл. 6). При цьому враховано, що при приєднанні до  $V-O-W$   $\Delta \lg K^0 = 6,5 \div 8,0$ ; до  $V-O-W$   $-\Delta \lg K^0 = 6,0 \div 6,7$ ;  $W-O-W$   $-\Delta \lg K^0 = 4,0 \div 4,5$ .

Аналіз термодинамічних характеристик і діаграм розподілу дав змогу розробити методики синтезу та синтезувати 8 неописаних у літературі солей ПІВВА:  $NdVW_5O_{19} \cdot 24H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,3 \div 1,4$ );  $Tl_3VW_5O_{19} \cdot 26H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,6 \div 1,8$ );  $Nd_4[V_2W_4O_{19}]_3 \cdot 54H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,3 \div 1,6$ );  $NdHV_2W_4O_{19} \cdot 17H_2O$  ( $C_{V+W}=10^{-2}M$ ;  $Z=1,9 \div 2,0$ );  $Tl_5V_3W_3O_{19} \cdot 3H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,9 \div 2,0$ );  $Na_5V_3W_3O_{19} \cdot 12,5H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,9 \div 2,0$ , витримання три місяці при  $6^\circ C$  до утворення кристалів);  $Tl_6V_4W_2O_{19} \cdot 5H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,6 \div 1,8$ );  $Tl_7V_5WO_{19} \cdot 7H_2O$  ( $C_{V+W}=0,1M$ ;  $Z=1,6 \div 1,7$ ) (у всіх випадках  $V:W$  – стехіометричне співвідношення). Наявність відповідних аніонів із структурним мотивом Ліндквіста підтверджено ІЧ-

спектрами. При термолізі солей адсорбовану  $\text{H}_2\text{O}$  ідентифікували за зникненням смуги  $1570\text{--}1610\text{ см}^{-1}$  в ІЧ-спектрі при прожарюванні солі за  $100\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ . Повне зневоднення ( $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ) призводить до розкладу солей, а екзоэффект на кривій ДТА відповідає кристалізації продуктів розкладу ( $\text{Tl}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{TlVO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  або  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (РФА).

Виявлено два типи монокристалів  $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19}\cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ : I – триклінний  $P\bar{1}$ ,



$a=9,0947$ ;  $b=10,2635$ ;  $c=10,3750\text{ \AA}$ ;  $\alpha=71,368^\circ$ ;  $\beta=64,676^\circ$ ;  $\gamma=81,885^\circ$ ;  
II – моноклінний  $P2_1/m$ ;  $a=9,0903$ ;  $b=19,4676$ ;  $c=10,3610\text{ \AA}$ ;  $\alpha=90^\circ$ ;  $\beta=115,364^\circ$ ;  $\gamma=90^\circ$ . У кожній із будов атоми металу мають октадричне оточення (рис. 26), при цьому 6 октаедрів сполучені в кластер ребрами так, що є спільний атом (O1) і утворюється структура аніона Ліндквіста. У структурі I кластер займає центр симетрії, а

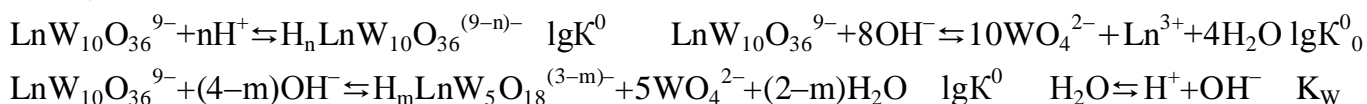
Рис. 26. Схема нумерації атомів та еліпсоїди теплових коливань у структурі I (а) та II (б) ( $M=V,W$ ) і проєкція структури I (в) та структури II (г) уздовж осі x

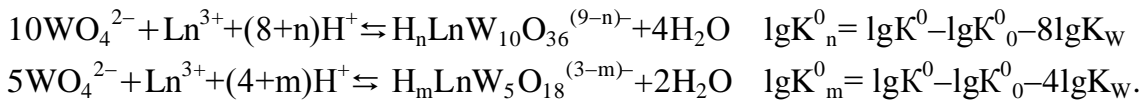
в II – знаходиться на площині симетрії. В обох структурах кластери з'єднані двома  $\text{NaO}_6$ , з утворенням шарів, між якими містяться шари інших  $\text{NaO}_6$ . Виділення солей із відповідних розчинів підтверджує існування в цих розчинах ПІВВА.

У Розділі 8 «Декавольфрамолантанідат-аніони» досліджено методами рН-потенціометрії, електронної спектроскопії та математичного моделювання процесів у розчинах  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  з  $C_{\text{ГПВА}}=10^{-4}\div 10^{-3}\text{ М}$ ;  $I=0,1\div 1,2\text{ М}$  ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) у кислотному  $Z_{\text{H}^+}=0\div 5$  та лужному  $Z_{\text{OH}^-}=0\div 4,5$  діапазонах. Враховуючи залежності

$\text{pH}=f(Z)$ , було підібрано модель, яка включала  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}+n\text{H}^+\rightleftharpoons \text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$  ( $Z_{\text{H}^+}\geq 0$ , протонізація) та  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}+(4-m)\text{OH}^-\rightleftharpoons \text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}+5\text{WO}_4^{2-}+(2-m)\text{H}_2\text{O}$  ( $Z_{\text{OH}^-}\leq 0$ , деполімерізація) і була обмежена областями гетерогенності, які свідчили про руйнування ГПВА р.з.е. Таким чином, до складу моделі входили  $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$

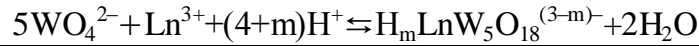
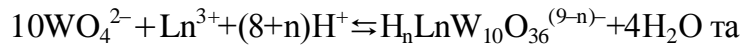
( $x=1\div 5$  для Ln підгрупи Ce та  $x=1\div 7$  – підгрупи Y);  $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$  ( $m=0\div 2$  для Ln обох підгруп);  $\text{Ln}^{3+}$  та  $\text{WO}_4^{2-}$ , що дало можливість описати процеси в розчинах ГПВА р.з.е. для всього ряду f-елементів. У результаті моделювання були розраховані  $\lg K_C$  для реакцій протонування і деполімерізації  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ , а потім  $\lg K_{n,m}^0$  для реакцій утворення ГПВА р.з.е. з  $\text{Ln}^{3+}$  та  $\text{WO}_4^{2-}$  (табл. 9) за алгоритмом:





Таблиця 9

Значення логарифмів термодинамічних констант реакцій утворення ГПВА ( $\lg K_{m,n}^0$ )



ГПВА р.з.е.	$\lg K_{m,n}^0$				
	La	Pr	Nd	Sm	Gd
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	165,19±0,46	162,86±1,50	164,28±0,36	162,91±0,19	161,28±0,52
$\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	172,58±0,48	169,88±1,50	171,96±0,36	170,20±0,24	168,48±0,52
$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	178,50±0,50	177,52±1,51	178,41±0,36	175,32±0,21	173,95±0,59
$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	184,31±0,50	182,14±1,64	183,75±0,45	180,20±0,29	179,20±0,62
$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	187,06±1,75	188,24±1,53	187,81±1,03	183,30±0,25	183,07±0,73
$\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	–	192,99±1,56	194,01±0,49	–	–
$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$	157,23±0,47	154,11±1,50	155,43±0,52	155,50±0,26	153,74±0,56
$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	143,61±0,62	141,83±1,50	141,85±0,43	142,05±0,23	141,14±0,60
	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	163,82±0,22	164,11±3,09	166,09±0,73	167,70±0,41	171,42±0,60
$\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	171,23±0,24	172,17±3,10	173,92±0,74	175,51±0,47	179,58±0,61
$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	177,05±0,24	180,06±3,15	180,14±0,75	182,21±0,53	186,31±0,61
$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	181,86±0,33	187,07±3,10	186,13±0,83	188,72±0,62	192,60±0,68
$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	*185,94±0,83	192,07±3,20	192,01±0,91	192,68±1,38	198,79±1,56
$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$	156,62±0,23	157,0±3,28	159,87±0,75	160,14±0,41	164,89±0,60
$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	142,70±0,51	142,65±4,17	*144,10±0,63	146,66±0,42	145,82±0,97
	*Ce	*Pm	*Eu	*Dy	*Tm
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	164,44±0,84	163,00±0,57	162,03±0,56	163,86±0,95	167,55±0,91
$\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	172,36±0,85	170,59±0,59	169,40±0,58	171,41±0,96	175,45±0,93
$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	178,35±0,87	176,29±0,61	174,92±0,61	177,73±0,99	182,90±0,96
$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	183,71±0,94	181,48±0,67	179,99±0,67	183,35±1,05	188,44±1,02
$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	187,69±1,65	185,40±0,95	183,87±0,93	187,85±1,31	193,59±1,56
$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$	156,00±0,89	154,95±0,63	154,26±0,63	156,94±0,99	160,67±0,95
$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	142,76±0,94	141,92±0,64	141,36±0,64	142,66±1,24	144,82±1,19

\* величини, розраховані за рівняннями кореляційних прямих

Виходячи з  $\lg K_n^0$ ,  $\lg K_m^0$  та  $\Delta G^0$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  та  $\text{WO}_4^{2-}$ ), було визначено величини енергії Гіббса утворення ГПВА р.з.е.:  $\Delta G_f^0(\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}) = -2,303RT \lg K_n^0 + \Delta G_f^0(\text{Ln}^{3+}) + 10\Delta G_f^0(\text{WO}_4^{2-}) - 4\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O})$  та  $\Delta G_f^0(\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}) = -2,303RT \lg K_m^0 + \Delta G_f^0(\text{Ln}^{3+}) + 5\Delta G_f^0(\text{WO}_4^{2-}) - 2\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O})$ . Виявилось, що величини  $\lg K_n^0$  та  $\lg K_m^0$ , а відповідно і  $\Delta G_n^0 = -2,303RT \lg K_n^0$  та  $\Delta G_m^0 = -2,303RT \lg K_m^0$ , утворюють дві лінійні залежності від заряду ядра Ln А ( $Z=57-64$ ), Б ( $Z=64-71$ ), які перетинаються в максимумі при  $Z=64$  (Gd), що свідчить про вторинну періодичність («гадолінійвий перегін») і зміну властивостей при досягненні максимального спіну:  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ :  $\Delta G^0 = 2,75Z - 1098$  (А),  $\Delta G^0 = -7,03Z - 472$  (Б);  $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ :  $\Delta G^0 = 2,98Z - 1154$  (А);  $\Delta G^0 = -7,67Z - 472$  (Б);  $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ :  $\Delta G^0 = 3,92Z - 1245$  (А);  $\Delta G^0 = -8,69Z - 441$  (Б);  $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ :  $\Delta G^0 = 4,24Z - 1294$  (А);  $\Delta G^0 = -9,68Z - 408$  (Б);  $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ :  $\Delta G^0 = 4,37Z -$

1324 (А);  $\Delta G^0 = -10,93Z - 350$  (Б);  $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ :  $\Delta G^0 = 1,60Z - 908$  (А);  $\Delta G^0 = -4,11Z - 543$  (Б);  $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$ :  $\Delta G^0 = 2,00Z - 1006$  (А);  $\Delta G^0 = -7,45Z - 403$  (Б).

Лінійні залежності дали змогу спрогнозувати термодинамічні характеристики ГПВА р.з.е., що не були отримані при моделюванні ( $\Gamma\text{A} = \text{Ce}^{3+}, \text{Pm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ). Аналіз зміни  $\Delta G_f^0$  (ГПВА р.з.е.) також виявив «гадолінійський перегин» та показав, що  $\Delta G_f^0$  (ГПВА  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Ho}^{3+}$ ) явно випадають із лінійних залежностей. Таких аномалій не було для величин  $\lg K_C$ ,  $\lg K^0$ ,  $\Delta G_{n,m}^0$  тому було зроблено припущення, що довідникові дані  $\Delta G_f^0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) недостатньо достовірні, тим більше, що і в інших авторів, які використовували для розрахунків  $\Delta G_f^0$ , мали місце такі ж самі аномалії. Розв'язуючи зворотню задачу, було уточнено значення  $\Delta G_{\text{Ho}}^0 = -667,69$  кДж/моль та  $\Delta G_{\text{Eu}}^0 = -659,85$  кДж/моль, що дозволило уникнути відхилень на залежності  $\Delta G_f^0 = f(Z_{\text{эф}})$  (рис. 27). Немонотонна зміна цієї залежності спростовує наведений у літературі ряд зміни  $\Delta G_f^0$ :  $\text{Ce}^{4+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+} > \text{Ho}^{3+}$ .

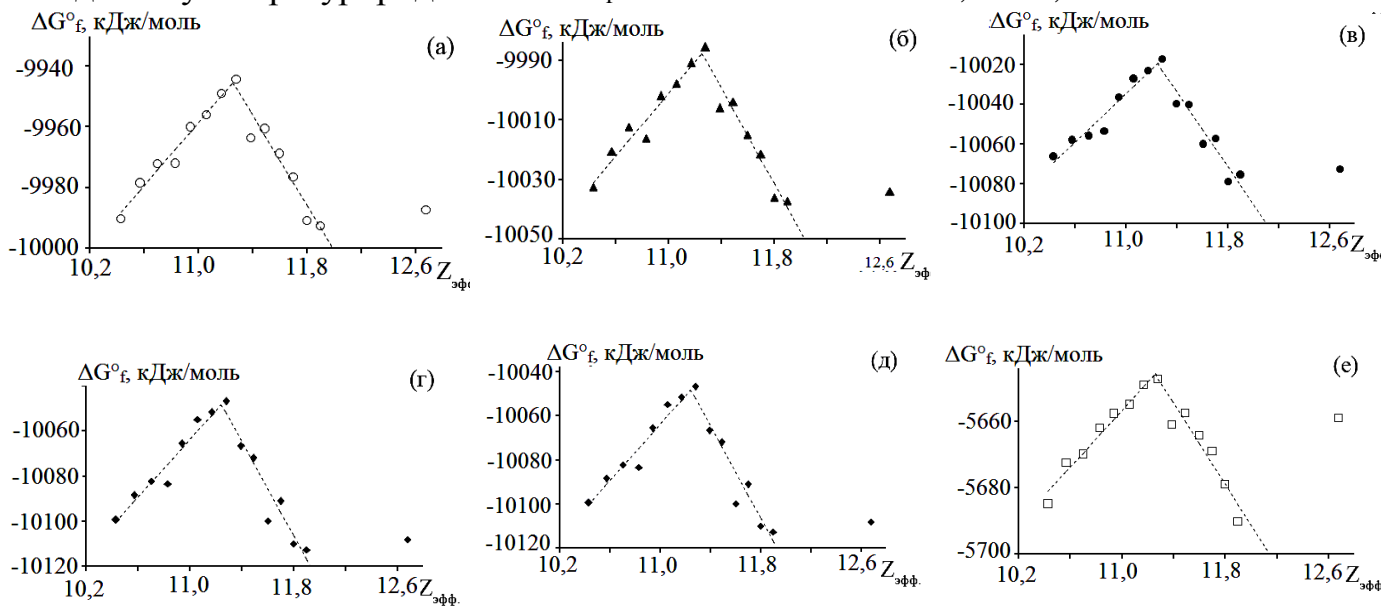


Рис. 27. Залежності величин  $\Delta G_f^0$  ГПВА від ефективного заряду ядра  $\Gamma\text{A}$  (кореляційні прямі А:  $Z_{\text{эф}} = 57-64$ ; Б:  $z_{\text{эф}} = 64-70$ ):

- (а)  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  (А:  $\Delta G_f^0 = 51,94 z_{\text{эф}} - 10530$  ( $R_A = 0,99$ ); Б:  $\Delta G_f^0 = -74,41 z_{\text{эф}} - 9108$  ( $R_B = -0,94$ ));  
 (б)  $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$  (А:  $\Delta G_f^0 = 52,63 z_{\text{эф}} - 10580$  ( $R_A = 0,98$ ); Б:  $\Delta G_f^0 = -80,55 z_{\text{эф}} - 9081$  ( $R_B = -0,97$ ));  
 (в)  $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$  (А:  $\Delta G_f^0 = 61,32 z_{\text{эф}} - 10709$  ( $R_A = 0,98$ ); Б:  $\Delta G_f^0 = -94,27 z_{\text{эф}} - 8959$  ( $R_B = -0,96$ ));  
 (г)  $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$  (А:  $\Delta G_f^0 = 64,12 z_{\text{эф}} - 10769$  ( $R_A = 0,98$ ); Б:  $\Delta G_f^0 = -105,40 z_{\text{эф}} - 8863$  ( $R_B = -0,96$ ));  
 (д)  $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$  (А:  $\Delta G_f^0 = 64,77 z_{\text{эф}} - 10798$  ( $R_A = 0,93$ ); Б:  $\Delta G_f^0 = -113,10 z_{\text{эф}} - 8800$  ( $R_B = -0,94$ ));  
 (е)  $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$  (А:  $\Delta G_f^0 = 42,67 z_{\text{эф}} - 6126$  ( $R_A = 0,98$ ); Б:  $\Delta G_f^0 = -61,01 z_{\text{эф}} - 4959$  ( $R_B = -0,96$ )).

У процесі моделювання було розраховано мольні частки ГПВА р.з.е. та побудовано діаграми їх розподілу (рис. 28). Аналіз діаграм розподілу та залежностей вмісту ГПВА р.з.е. від заряду ядра (рис. 29) свідчить про те, що у вихідному розчині ( $Z=0$ ) процеси гідролізу  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + \text{OH}^-$  та гідролізу з деполімеризацією  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^- + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  у р.з.е. від La до Gd перебігають незначною мірою, а від Gd до Lu – у більшій мірі, при цьому переважає гідроліз із деполімеризацією. Аналогічна зміна виявлена в ряду

фонових електролітів  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--Na}_2\text{SO}_4$ , природа яких не впливає на якісний склад моделей.

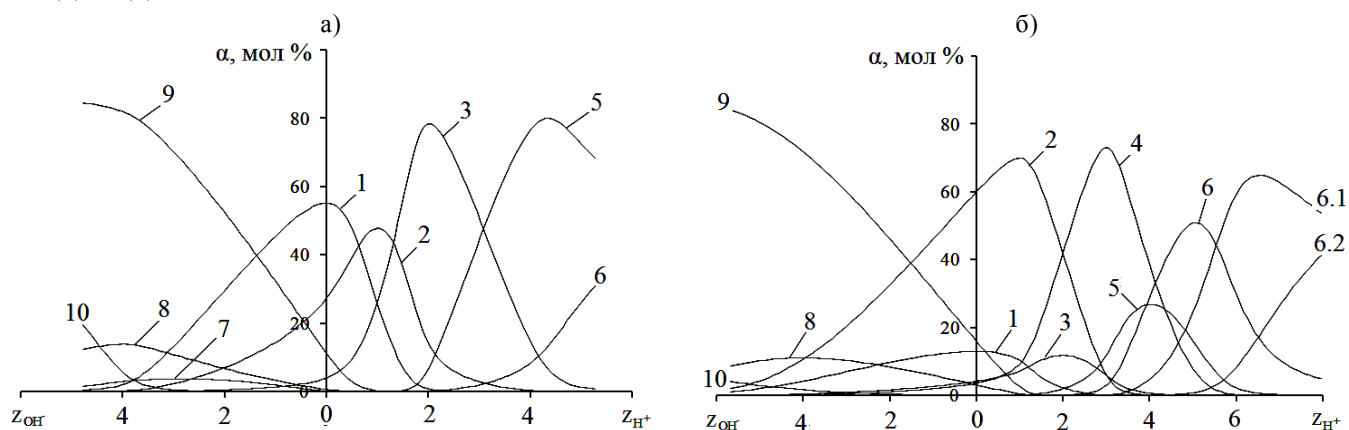


Рис. 28. Діаграми розподілу ГПВА в розчинах ( $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9} = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ;  $I=0,1$ ):

(а) підгрупа церію на прикладі Nd; (б) підгрупа церію на прикладі Ho;

1– $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ; 2– $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ; 3– $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ ; 4– $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ ; 5– $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ ; 6– $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$ ; 6.1– $\text{H}_6\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ ; 6.2– $\text{H}_7\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$ ; 7– $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$ ; 8– $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ ; 9– $\text{WO}_4^{2-}$ ; 10– $\text{Ln}^{3+}$

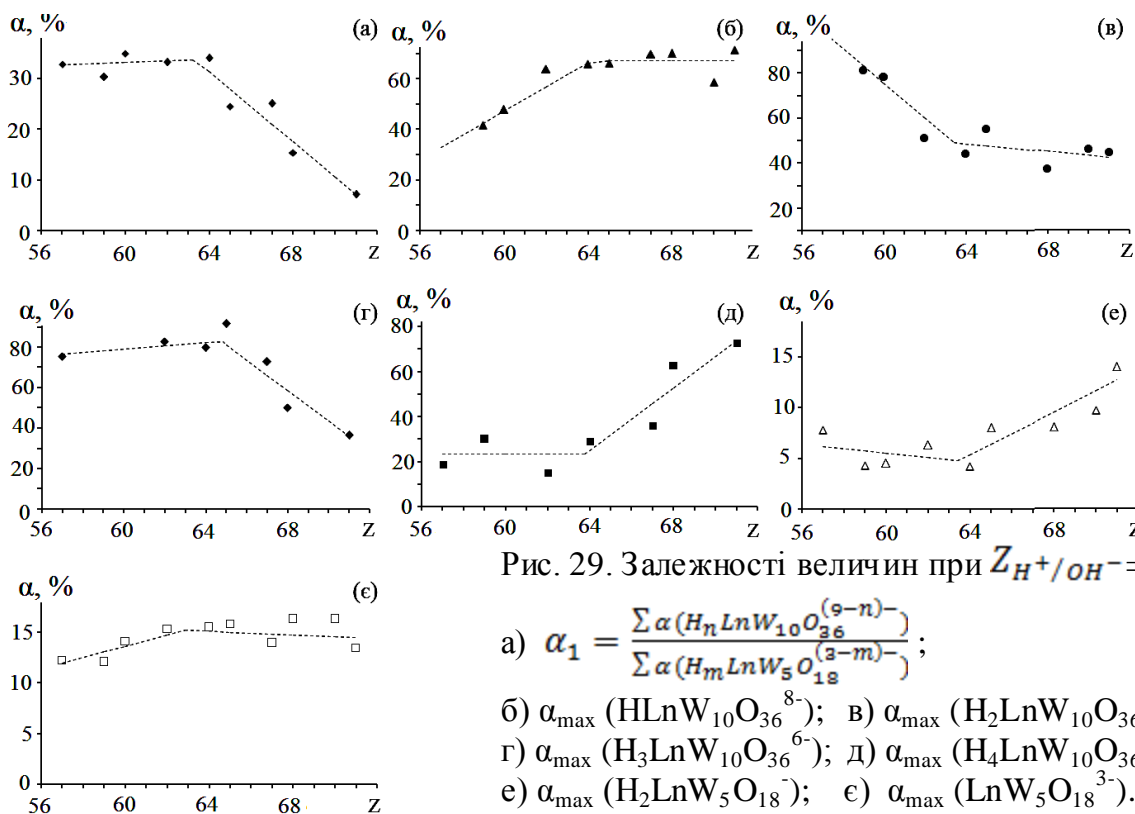


Рис. 29. Залежності величин при  $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}=0$ :

$$\text{а) } \alpha_1 = \frac{\sum \alpha(\text{H}_n \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-})}{\sum \alpha(\text{H}_m \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-})};$$

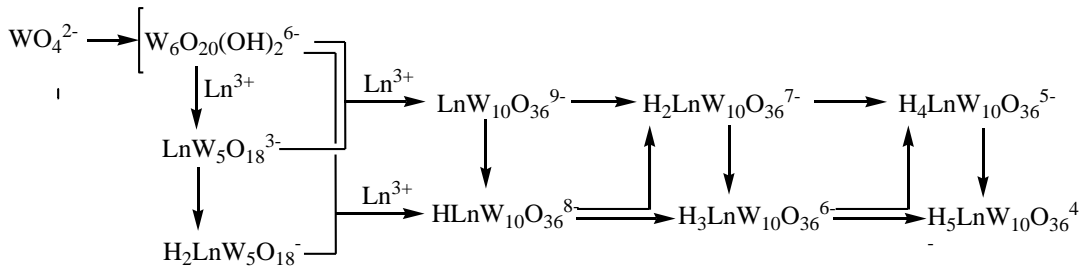
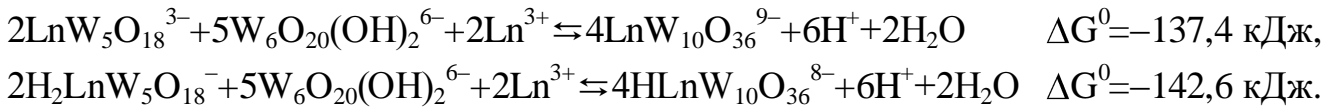
$$\text{б) } \alpha_{\text{max}} (\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}); \text{ в) } \alpha_{\text{max}} (\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-});$$

$$\text{г) } \alpha_{\text{max}} (\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}); \text{ д) } \alpha_{\text{max}} (\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-});$$

$$\text{е) } \alpha_{\text{max}} (\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-); \text{ є) } \alpha_{\text{max}} (\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}).$$

При додаванні  $\text{H}^+$  посилюється глибина кислотного гідролізу у випадку Ln ітрієвої підгрупи до  $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ , а у випадку церієвої підгрупи – до  $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ . При додаванні  $\text{OH}^-$  до  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  гідроліз із деполімеризацією зростає зі зростанням Z. Збільшення I сприяє протіканню процесів.

На основі результатів моделювання запропоновано паралельно-послідовану схему іонних перетворень у розчині ГПВА р.з.е. при зміні кислотності. Паралельність процесів можна підтвердити близькими величинами  $\Delta G^0$  реакцій, наприклад, для Gd:



Розроблено методику і вперше синтезовано 19 солей з катіонами  $\text{Na}^+$  та  $\text{Tl}^+$ , причому, кислі добуто з буферних розчинів, щоб запобігти зміні ГПВА р.з.е. у результаті зменшення рН під час виділення осадів. Аніони в солях  $\text{Me}_9\text{LnW}_{10}\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_{9-x}\text{H}_x\text{LnW}_{10}\text{O}_{36} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{Na}^+$  та  $\text{Tl}^+$ ,  $x = 1-3$ ) ідентифіковано за допомогою ІЧ-спектрів, які свідчать про наявність ГПВА р.з.е. структурного типу Пікока-Віклі (табл. 10) і за характером не залежать від  $\text{Me}$  і  $\text{Ln}$ . Для солей  $\text{Nd}$  та  $\text{Ho}$  розрахунками за формулами  $k_{\text{W-O}} = 5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2 / (\mu_{\text{W}} + \mu_{\text{O}})$ ;  $k_{\text{W-O-W}} = 5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2 / [\mu_{\text{W}} + \mu_{\text{O}} \cdot (1 + \cos\phi)] - k_i$ ;  $R = 1,44 \cdot k^{-1/2} + 1,22$  показано, що визначені довжини зв'язків ( $R$ ) збігаються зі знайденими за кристалографічними даними, що також підтверджує присутність у солях ГПВА р.з.е. Вивчення термолізу синтезованих солей показало, що адсорбована та кристалогідратна  $\text{H}_2\text{O}$  втрачається за  $40-180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; втрата протонів у ГПВА р.з.е. відбувається при нагріванні до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  і викликає розклад солі. У випадку солей легких р.з.е. при розкладі спочатку утворюється  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{WO}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $310-325 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а потім з ортовольфраматів утворюється  $\text{TlLn}(\text{WO}_4)_2$  ( $425-470 \text{ }^\circ\text{C}$ ). При розкладі солей важких р.з.е. одразу утворюється  $\text{TlLn}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{WO}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=3; 4$ ).

Таблиця 10

Смуги поглинання ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрі  $\text{Na}_9\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 

Формула	$\nu$	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\delta$
	чис $\text{W}=\text{O}$	$\text{W}-\text{O}-\text{W}$	$\text{W}-\text{O}-\text{W}$	$\text{W}-\text{O}-\text{W}$	$\text{W}-\text{O}-\text{W}$	$\text{W}-\text{O}-\text{W}$
$\text{Na}_9\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	957(с) 943(с)	794(с)	583(с)	893(сл)	626(сл)	548(ср) 439(ср)
$\text{Co}_2(\text{bpy})_6(\text{W}_6\text{O}_{19})_2$ (літературний аналог)	952(с) 929(с)	786(с)	576(с)	876(ср)	628(ср)	526(ср) 521(ср)

У триклінних блідо-рожевих кристалів  $\text{Na}_9\text{ErW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  пр. гр Р-1,  $a=12,7377$ ,  $b=13,0657$ ,  $c=20,4434 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=82,886^\circ$ ,  $\beta=74,584^\circ$ ,  $\gamma=88,827^\circ$ . Структура аніона побудована з двох лакунарних  $\text{W}_5\text{O}_{18}$  фрагментів, з'єднаних через тетрагонально-призматичний поліедр  $\text{Er}$  (рис. 30). Октаедри  $\text{NaO}_6$ , що зв'язані ребрами, утворюють ланцюжки, розташовані між аніонами.

Мікробіологічні дослідження розчинів  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ) показали наявність антимікробної активності по відношенню до грампозитивної мікрофлори (*Staphylococcus aureus* та *epidermidis*, *Candida albicans*).

В умовах, розроблених для вольфрамолантанідатів, було синтезовано 12 ніоболантанідатів з катіонами  $\text{Na}^+$ , 12 з –  $\text{Tl}^+$ , 4 з –  $\text{Cu}^{2+}$  та 4 з –  $\text{Cd}^{2+}$ , до складу яких входять неописані в літературі гетерополініоболантанідат-аніони  $\text{H}_x[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_n\text{O}_{36-n}]^{(19-n-x)-}$  ( $x \leq 2; n \leq 10$ ),  $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_n\text{O}_{36-n}]^{(21-n)-}$ ,  $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_n\text{O}_{18-n}]^{(8-n)-}$ , що згідно з даними ІЧ-спектроскопії також відносяться до структурного типу Пікока-Віклі.

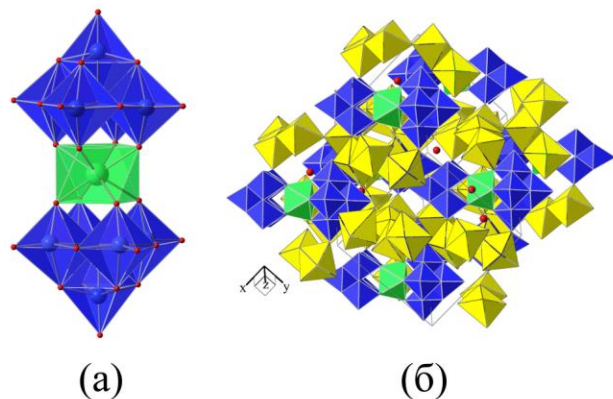


Рис. 30. Будова аніона  $\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2^{9-}$  (а) поліедри в  $\text{Na}_9\text{ErW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (б)

підтверджує наявність аніона структурного типу Пікока-Віклі.

Показано, що солі  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  можна використовувати для модифікування резистивних рутенійвмісних композицій із метою контролю номіналу, зменшення критичності до температури вжигання та можливості економії драгметалу. Враховуючи близькість іонних радіусів Nb та W, вдалося синтезувати сіль з нібовольфрамолантанідат-аніоном складу  $\text{Tl}_6\text{H}_4[\text{HoNb}_9\text{W}(\text{OH})_8\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Наявність в ІЧ-спектрах смуг 422, 540, 717, 859, 930, 980, 1030, 1155  $\text{cm}^{-1}$

## ВИСНОВКИ

У результаті проведених комплексних досліджень розроблено уніфікований підхід до вивчення поведінки поліоксометалат-аніонів V та VI груп у розчині, що включає математичне моделювання процесів, розрахунок і встановлення залежностей у зміні їх термічних характеристик, виявлено найбільш імовірні взаємні переходи у схемі стану іонів та створено на її основі оптимальні методики добування солей, які дають змогу проводити цілеспрямовані синтези, що відтворюються, та помітно розширити різноманітність ізо- та гетерополісполук.

1. Методами потенціометрії та спектрофотометрії вивчено комплексоутворення в розчинах поліоксометалатів d-елементів V, VI груп, уперше запропоновано моделі, що описують поведінку змішаних ізополі- та гетерополіаніонів, а для індивідуальних ізополіаніонів запропоновано нові моделі, які суттєво корегують вже існуючі.

2. Показано, що мікрорівновага утворення ПОМА встановлюється практично миттєво, а взаємні переходи між ними розтягнуті у часі, що ускладнює досягнення істинної рівноваги.

3. На відміну від існуючої думки, показано, що в розчині ПВА:

- паравольфрамат-Б утворюється з  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ , а не з  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  та  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ;
- утворення метавольфрамат-аніона відбувається не тільки з  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ , а й з  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ , який можна віднести до неописаних  $\Psi$ -метавольфраматів;
- із часом відбувається гідролітичне розщеплення в  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$  з утворенням кислих паравольфраматів складу  $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$  ( $x=1 \div 3$ ), що обов'язково слід враховувати в синтезі паравольфраматів;
- утворення  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  відбувається в водно-ДМФА середовищі за будь-яких концентрацій, а з водного – тільки коли  $C_w > 10^{-2}\text{M}$ .

4. Спростовано думку, що в розчині в результаті постадійного диспропорціонування після встановлення рівноваги залишаються тільки  $WO_4^{2-}$  та  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$  ( $W_{10}O_{32}^{4-}$  за  $C_W > 10^{-2} M$ ), та показано, що з часом у розчині зменшується вміст  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ , зростає –  $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ , а сумарний вміст паравольфраматів ( $HW_7O_{24}^{5-}$  та  $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ ) майже не змінюється, але перерозподіляється їх співвідношення.

5. Для того, щоб описати поведінку ПІВА, показано, що:

- запропанований у раніше не дослідженій лужній області ( $Z=0\div 0,4$ ) новий аніон  $HV_2O_8^{5-}$  спростовує постульоване для цієї області існування  $VO_4^{3-}$  та  $HVO_4^{2-}$  і дає змогу пояснити утворення лінійних  $V_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$  та циклічних  $V_nO_{3n}^{n-}$  поліванадатів;
- поліванадати з тетраедричним оточенням ванадію мають значення  $n=2\div 4$ , причому, в розведених розчинах ( $C_V < 10^{-2} M$ ) головним чином існують три-, а в концентрованих – тетрамери;
- у  $V_nO_{3n}^{n-}$  і  $V_{10}O_{28}^{6-}$  зі зростанням концентрації зростає схильність до протонування, а у  $V_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$  до  $C_V < 0,1 M$  – зростає, а більше  $0,1 M$  – мало змінюється; зі зростанням  $C_V$  у  $V_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$  ступінь полімеризації знижується, а у  $V_nO_{3n}^{n-}$  – зростає;
- поведінку ПІНА у розчині описує модель, що не залежить від фонового електроліту і містить  $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$  ( $x=1\div 3$ );  $H_xNb_{12}O_{36}^{(12-x)-}$  ( $x=4\div 12$ ) та  $NbO_2^+$ .

6. При вивченні змішаних ізополіаніонів встановлено, що:

- ПІНВА та ПІВВА утворюються тільки з ПІВА з октаедричною координацією атомів W, що відповідає їх кисневому оточенню в змішаному ізополіаніоні  $H_xM_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n-x)-}$  структурного типу Ліндквіста;
- ПІНВА із співвідношенням Nb:W=1:5 та 2:4 утворюються через проміжні аніони з більшим вмістом ніобію (Nb:W=3:3 та 4:2);
- протонування фрагментів структури відбувається в послідовності Nb–O–Nb > Nb–O–W для ПІНВА та V–O–V > V–O–W > W–O–W для ПІВВА, що треба враховувати при використанні цих аніонів як лігандів при синтезі координаційних сполук.

7. Уперше показано можливість, що раніше заперечувалася, існування в розчині та в солях аніонів із співвідношенням M:W=5:1, та встановлено, що вони утворюються безпосередньо при взаємодії ПІВА, ПІНА та ПІВА.

8. Для ГПІВА р.з.е. дослідження показали, що:

- в розчині  $LnW_{10}O_{36}^{9-}$  відбувається гідроліз до  $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  ( $n=1\div 5$ ) та гідроліз із деполімеризацією до  $H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$  ( $m=1\div 2$ ), тоді як при зростанні заряду ядра гетероатома другий процес відбувається в більшій мірі; в ряду  $NaNO_3$ – $NaCl$ – $Na_2SO_4$  зростає схильність до гідролізу;
- $LnW_{10}O_{36}^{9-}$  утворюється з  $H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$  при  $Z_{H/OH}=0,4\div 0,8$ .

9. Уперше розраховано концентраційні та термодинамічні константи реакцій утворення, стандартні енергії Гіббса утворення ПОМА та стандартні ентропія та ентальпія утворення ПІВА, які можуть доповнити бази даних «Термічні константи речовин» та «Standard Reference Data, NIST» і бути рекомендованими як довідкові дані. Залежності  $\Delta G_f^0$  можуть використовуватися для прогнозування нових або уточнення наявних даних, а також для оцінки ймовірності перебігу реакцій.

10. Отримана залежність  $\Delta G_f^0 = f(z_{\text{эф.}})$  показала наявність перегину у гетероатома з максимальним спіном (Gd), стійкість гетерополіаніонів якого виявилася максимальною, що спростовує запропонований у літературі монотонний ряд стійкості ГПВА р.з.е.

11. Ураховуючи термодинамічну ймовірність реакцій, запропоновано принципово нові послідовно-паралельні схеми взаємних переходів для всіх ПОМА, а побудовані діаграми їх розподілу дали змогу виявити області домінування аніонів та використовувати це при створенні методик синтезу солей.

12. Розроблено методики синтезу та синтезовано 140 нових сполук: 1 ніобовольфрамолантанідат, 8 ізополіванадатовольфраматів, 5 ізополіванадатів, 32 ніоболантанідати, 13 ізополініобовольфраматів, 19 декавольфрамолантанідатів, 56 ізополівольфраматів і 6 ізополініобатів. Показано, що для збереження складу ПОМА під час синтезу необхідним є використання буферних розчинів.

13. Вивчено процес термолізу солей і показано, що повна дегідратація призводить до руйнування аніона. Процес термолізу  $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  є енергозберігаючою методикою синтезу  $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ .

14. Структурно охарактеризовано лише третій відомий на сьогодні кислий паравольфрамат  $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , дві поліморфні модифікації  $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  та вперше зафіксовано у ПОМА ізоструктурність у  $\text{M}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Структурні характеристики нових солей можуть використовуватися як довідниковий матеріал.

15. Показано можливість використання ніоболантанідатів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  як модифікаторів у рутенієвих резисторах,  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CaH}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – як домішки до  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  у клінічній стоматології, а розчини  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) – як антимікробні препарати по відношенню до грам-позитивної мікрофлори (*Staphylococcus aureus* та *epidermidis*, *Candida albicans*).

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кривобок В.И. Таллиевые соли гетерополивольфраматов гольмия / В.И. Кривобок, Т.И. Пупейко, **Г.М. Розанцев** // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, № 10. – С. 2567–2572. (*Особистий внесок*: синтез солей, обробка експериментальних даних, написання статті).
2. Изучение образования гетерополивольфрамат-анионов лантанидов иттриевой подгруппы / Т.И. Банникова, В.И. Кривобок, **Г.М. Розанцев** [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 16. – С. 1460–1465. (*Особистий внесок*: дослідження процесів комплексоутворення, обробка експериментальних даних, висновки).
3. Химизм осаждения  $\text{M}^{\text{III}}$  в системах  $\text{M}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}$  / Е.Е. Белоусова, В.И. Кривобок, **Г.М. Розанцев** [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, № 11. – С. 2590–2597. (*Особистий внесок*: обробка експериментальних даних, написання статті).
4. Синтез и свойства изополиниобатов эрбия / О.И. Доценко, **Г.М. Розанцев**, А.М. Калиниченко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, № 7. – С. 1100–1104.
5. Доценко О.И. Гексаниобаты неодима / О.И. Доценко, **Г.М. Розанцев** // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 11. – С. 1800–1804. (*Особистий внесок*: планування

експерименту, участь у написанні статті, формулювання висновків).

6. Пат. 2088531. Российская Федерация, МПК: C01G41/00, C01F17/00, C01G15/00. Заявитель и патентообладатель ДонГУ; –№ 92009644/25; заявлено 03.12.1992, опубл. 27.08.1997, Бюл. № 22. – 4 с.

7. **Розанцев Г.М.** Состояние вольфрамванадиевых анионов в разбавленных растворах / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. – 1998. – № 2. – С. 93–97. (*Особистий внесок*: планування експерименту, написання статті, формулювання висновків).

8. Сазонова О.И. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе / О.И. Сазонова, **Г.М. Розанцев**, Ю.В. Холин // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43, № 11. – С. 1894–1899. (*Особистий внесок*: участь у обробці результатів, написання статті, формулювання висновків).

9. **Розанцев Г.М.** Некоторые уточнения состояния ионов ванадия(V) в водном растворе / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова, Ю.В. Холин // Журн. неорган. химии. – 1999. – Т. 44, № 12. – С. 2099–2104. (*Особистий внесок*: участь у обробці результатів, написання статті, формулювання висновків).

10. **Розанцев Г.М.** Влияние ионной силы на константы образования изополианионов ванадия(V) в водном растворе / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова // Вопр. химии и хим. технологи. – 2000. – № 1. – С. 86–88. (*Особистий внесок*: участь у написання статті, формулювання висновків).

11. **Розанцев Г.М.** Математическое моделирование и анализ равновесий в растворах № (V) / **Г.М. Розанцев**, О.И. Доценко, Г.В. Тарадина // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, № 4. – С. 264–270. (*Особистий внесок*: планування експерименту, написання статті, формулювання висновків).

12. **Розанцев Г.М.** Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде / **Г.М. Розанцев**, О.Н. Лысенко, Е.Е. Белоусова // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1761–1767. (*Особистий внесок*: участь у написання статті, формулювання висновків).

13. **Розанцев Г.М.** Математическое моделирование результатов рН-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова, Ю.В. Холин // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 3. – С. 459–465. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написанні статті, формулювання висновків).

14. **Розанцев Г.М.** Изменение состояния изополивольфрамат-анионов в водных растворах по мере достижения равновесия / **Г.М. Розанцев**, С.В. Радио, Е.Е. Белоусова // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С.32–36. (*Особистий внесок*: планування експерименту, написання статті, висновки).

15. **Розанцев Г.М.** Термодинамические характеристики взаимных переходов изополианионов в растворах вольфрама (VI) / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 8. – С. 583–589. (*Особистий внесок*: обробка експериментальних даних, участь у написанні статті, формулювання висновків).

16. Условия синтеза декавольфраматов некоторых элементов третьей подгруппы / Е.Е. Белоусова, В.И. Кривобок, **Г.М. Розанцев** [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 8. – С. 1371–1376 т. (*Особистий внесок*: планування експерименту,

участь у написанні статті, формулювання висновків).

17. Дослідження взаємодій у системі  $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  при різних температурах / **Г.М. Розанцев**, С.В. Радіо, О.Г. Зав'ялова // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. – 2006. – № 2. – С. 227–231. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написання статті, формулювання висновків).

18. **Розанцев Г.М.** Анионы изополиванадодвольфраматов при соотношении  $V : W = 4 : 2$  в водных растворах и в кристаллических солях / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 8. – С. 1410–1415. (*Особистий внесок*: обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

19. **Rozantsev G.M.** Investigation of heteropoly niobotungstolantanidate ions equilibria in the aqueous solutions at different ionic strengths / **G.M. Rozantsev**, S.V. Radio, T.L. Kozlova // Polish J. Chem. – 2006. – Vol. 80. – С. 235–245. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написанні статті, формулювання висновків).

20. **Розанцев Г.М.** Моделирование равновесий и изучение состояния ионов гетерополивольфраматов гольмия / **Г.М. Розанцев**, В.В. Игнатъева // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 9. – С. 1602–1609. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написанні статті, формулювання висновків).

21. **Розанцев Г.М.** Равновесные процессы в растворе  $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  и расчет термодинамических констант образования гетерополианионов / **Г.М. Розанцев**, В.В. Игнатъева // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С. 30–35. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написанні статті, формулювання висновків).

22. Синтез та властивості кальцію ізополівольфраматів / **Г.М. Розанцев**, С.В. Радіо, В.О. Єлякіна [та ін.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 48–55. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написанні статті, формулювання висновків).

23. **Розанцев Г.М.** Моделирование равновесий при изучении состояния ионов гетерополивольфраматов неодима 10-го ряда / **Г.М. Розанцев**, В.В. Игнатъева // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 9. – С. 653–659. (*Особистий внесок*: обробка експериментальних даних, участь у написанні статті, формулювання висновків).

24. **Розанцев Г.М.** Изучение равновесий в водных растворах изополиниобовольфраматов 6-го ряда с соотношением  $C_{\text{Nb}} : C_{\text{W}} = 1 : 5$  / **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавилова, Е.Е. Белоусова // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1577–1584. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написання статті, формулювання висновків).

25. **Розанцев Г.М.** Синтез паравольфраматов кальция / **Г.М. Розанцев**, С.В. Радио, Е.Ю. Загальская // Наукові праці ДонНТУ. Сер.: хім і хім. технологія. – 2008. – Вып. 134 (10). – С. 47–53. (*Особистий внесок*: обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

26. Получение изополиниобовольфрамат-анионов состава  $\text{H}_x\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{(5-x)-}$ ,  $x=1-2$  из водных растворов / **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавилова, Л.В. Заславская [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 4. – С. 111–117. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті,

формулювання висновків).

27. **Розанцев Г.М.** Термодинамические аспекты состояния ионов гетерополивольфраматов лантанидов цериевой подгруппы / **Г.М. Розанцев, В.В. Игнатъева** // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 5-6. – С. 84–90. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

28. Взаимодействие нитрата свинца с подкисленными водными растворами вольфрамата натрия / **Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Е.Е. Белоусова** [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 6. – С. 111-116. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написання статті, формулювання висновків).

29. **Rozantsev G.M.** Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties / **G.M. Rozantsev, S.V. Radio, N.I. Gumerova** // Polish J. Chem. – 2008. – Vol. 82, № 11. – С. 2067–2080. (*Особистий внесок*: планування експерименту, участь у написання статті, формулювання висновків).

30. Фазообразование в системе  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 1,00$ ). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамо-никелата (+2) натрия  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  / **Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Н.И. Гумерова** [и др.] // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 311–319. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

31. Радио С.В. Моделирование равновесий в растворах  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  / С.В. Радио, Ф.Н. Павлий, **Г.М. Розанцев** // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 152-158. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

32. **Розанцев Г.М.** Образование смешанных изополиниобовольфрамат-анионов состава  $\text{H}_x\text{Nb}_5\text{WO}_{19}^{(7-x)-}$ ,  $x=1,2$  в водных растворах / **Г.М. Розанцев, С.М. Вавилова, Л.В. Заславская** // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 159–164. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

33. Взаимодействие хлорида магния с подкисленными водными растворами вольфрамата натрия / В.А. Елякина, С.В. Радио, **Г.М. Розанцев** [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С. 88–93. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

34. Максимов П.А. Изучение равновесий в водных растворах Nb(+5) с концентрацией  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  моль/л / П.А. Максимов, **Г.М. Розанцев, Е.Ю. Дробышев** // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С. 93–97. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

35. Isopolyniobotungstate  $\text{H}_x\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{(4-x)-}$  ions: analysis of the state of the ions in aqueous solutions, formation constants calculation and thallium salts synthesis / S.M. Vavilova, M.A. Kryuchkov, **G.M. Rozantsev** [et al.] // Acta Chim. Slov. – 2010. – Vol. 57, № 2. – С. 341-349. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).

36. **Розанцев Г.М.** Процессы комплексообразования в системе  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  с соотношением  $C_{\text{Nb}} : C_{\text{W}} = 4:2$  / **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавилова, Л.В. Заславская // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 3. – С. 497–504. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).
37. Синтез и кристаллическая структура кислого паравольфрамата стронция,  $\text{Sr}_{4,5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  / **Г.М. Розанцев**, С.В. Радио, Н.И. Гумерова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 737–745. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).
38. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate  $\text{B Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  / S.V. Radio, M.A. Kryuchkov, **G.M. Rozantsev** [et al.] // J. Coord. Chem. – 2010. – Vol. 63, № 10. – С. 1678–1689. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).
39. Кристаллическая структура паравольфрамата Б никеля  $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  / С.В. Радио, **Г.М. Розанцев**, В.Н. Баумер [и др.] // Журн. структ. химии. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 115–121. (*Особистий внесок*: планування експерименту, обробка експериментальних даних, участь у написання статті, формулювання висновків).
40. Условия синтеза смешанных вольфрамованадатов и некоторых декавольфраматов / О.И. Сазонова, **Г.М. Розанцев**, Е.Е. Белоусова [и др.] // XIV Украинская конференция по неорганической химии: Тез. докл. конф., 10–12 сентября, 1996 г., Киев – К.: КНУ, 1996. – С. 147.
41. Сазонова О.И. Изучение состояния анионов ванадия(V) в водном растворе путем математического моделирования ситуации / О.И. Сазонова, **Г.М. Розанцев**, Ю.В. Холин // Благородные и редкие металлы. Сб. информ. Матер. 2-й межд. конф. «БРМ-97». 23-26 сентября 1997 г., Донецк. – Донецк: ДонГТУ, 1997, Ч.2. – С. 56–57.
42. Учет состояния изополианионов V, Nb и W при извлечении их соединений из промышленных отходов / **Г.М. Розанцев**, Е.Е. Белоусова, О.И. Сазонова [и др.] // Благородные и редкие металлы. Сб. информ. Матер. 3-й межд. конф. «БРМ-2000». 19–22 сентября 2000 г., Донецк. – Донецк: ДонГТУ, 2000. – С. 254.
43. **Розанцев Г.М.** Области существования и константы образования изополивольфраматов / **Г.М. Розанцев**, О.И. Сазонова, В.А. Чмона // XV Украинская конференция по неорганической химии: Тез. докл. конф., 3-7 сентября, 2001 г., Киев – К.: КНУ, 2001. – С. 234.
44. **Розанцев Г.М.** Поведінка у розчині та термодинамічні характеристики гомогенних каталізаторів на основі ізополіметалатів d-елементів V, VI груп / **Розанцев Г.М.**, О.И. Сазонова // Матеріали IV Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії», 31 серпня–2 вересня, 2002 р., Донецьк – Донецьк: ДонНУ, 2002. – С. 13.
45. **Розанцев Г.М.** Стан ізополініобовольфраматаніонів у розведених розчинах / **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавілова, Л.В. Заславская // XVI Українська конференція з неорганічної хімії: тези доповідей, 20-24 вересня, 2004р., Ужгород – К.: КНУ, 2004. – С. 53.

46. Вивчення умов синтезу каталізаторів на основі ізополіаніонів d-елементів V та VI груп / С.М. Вавилова, О.І. Сазонова, С.В. Радіо [та ін.] // Матеріали III Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії», 30 серпня–2 вересня, 2004р., Донецьк – Донецьк: ДонНУ, 2004. – С. 93.
47. Изучение условий комплексообразования и синтез из водных растворов полиоксометаллатов d-элементов V-VI групп / **Г.М. Розанцев**, Е.Е. Белоусова, С.В. Радио [и др.] // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. 20–24 июня 2005 г. Кишинэу. –Ch: Tipogr. Acad. de St. a Rep. Moldova, 2005. – С. 177–180.
48. Study of the Individual and Mixed Tungsten (VI) and Niobium (V) Isopoly Anions in Aqueous Solutions / S.V. Radio, **G.M. Rozantsev**, S.M. Vavilova [et al.] // The XV-th International Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry: The XVII-th Reading in memory of Acad. A. Ablov: Book of Abstracts. Sept.27–Oct.1, 2006, Chisinau, Moldova. –Ch.: Tipogr. ASM, 2006. –P. 84–85.
49. Sazonova O.I. Thermodynamic Aspects of Interconversions of Isopolyanions in Solutions of Tungstovanadates at a Vanadium-to-Tungsten Ratio of 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1 / O.I. Sazonova, **G.M. Rozantsev** // X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions: Book of Abstracts. Jul.1-6, 2007, Suzdal, Russia. –Ivanovo: ISUCT, 2007. – p. 590–591.
50. Состояние изополивольфраматов и изополиниобо-вольфраматов в водных растворах: математическое моделирование равновесий и разработка условий синтеза / С.В. Радио, **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавилова [и др.] // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. 4-7 сентября 2007 г, Одесса. –Киев: ИПЦ «Киевский университет», 2007. – С. 215-216.
51. **Розанцев Г.М.** Термодинамические аспекты поведения индивидуальных и смешанных изополианионов вольфрама и ниобия в водных растворах / **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавилова, С.В. Радио // XVII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, присвячена 90-річчю заснування НАНУ: Тези доповідей. 15-19 вересня 2008 р., Львів. – Львів: ЛНУ, 2008. – С. 71.
52. Синтез лигандов на основе изополиниобовольфрамат-анионов для комплексов, обладающих каталитической активностью / С.М. Вавилова, **Г.М. Розанцев**, Е.Ю. Загальская [та ін.] // Матеріали IV Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії», 31 серпня–3 вересня, 2009 р., Донецьк – Донецьк: ДонНУ, 2009. – С. 12.
53. Радио С.В. Расчет термодинамических характеристик образования изополивольфрамат-анионов по результатам моделирования равновесий в растворах  $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+$  – фоновый электролит –  $\text{H}_2\text{O}$  при 293-333 К / С.В. Радио, Е.Е. Белоусова, **Г.М. Розанцев** // Международная научная конференция “Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов” к 100-летию В.М. Кравченко: Сборник докладов. 10–11 июня 2010 г, Донецк. – Донецк: ДНТУ, 2010. –С. 66-68.
54. **Розанцев Г.М.** Полиоксометаллат-анионы в растворе и в составе кристаллических солей с неорганическими катионами / **Г.М. Розанцев** // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, в

рамках Міжнародного року ООН: Тези доповідей. 27червня–1липня 2011 р., Харків. –Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2011. – С. 43.

55. **Розанцев Г.М.** Поведение в растворах каталитически активных изополи- и гетерополиметаллатов / **Г.М. Розанцев**, С.М. Вавилова, В.В. Игнатъева // Матеріали V Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». 5–8серпня 2011 р., Донецьк. –Донецьк: ДонНУ, 2011. –С. 13.

Депоновано 4 cif-файли зі структурними даними (Crystallographic Information File): *CSD 419883* ( $H_{38}Na_4NiO_{40}W_6$ ), *CSD 421297* ( $H_{76}Co_5O_{79}W_{12}$ ), *CSD 421298* ( $H_{63}O_{72}Sr_{4.50}W_{12}$ ), *CSD 421468* ( $H_{76}Ni_5O_{79}W_{12}$ ) // ICSD Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany. Режим доступу до файлів: [http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining\\_crystal\\_structure\\_data.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html).

## АНОТАЦІЯ

Розанцев Г.М. Поліоксометалат–аніони d-елементів V і VI груп в розчині та в складі солей. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01. – неорганічна хімія – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ, 2013.

Дисертацію присвячено розробці уніфікованого підходу до вивчення поведінки поліоксометалат-аніонів (ПОМА) d-елементів V та VI груп у розчині та створенню на його основі оптимальних методик синтезу солей із ізополіванадат-, ізополівольфрамат-, ізополіванадатовольфрамат-, декавольфрамолантанідат-, ізополініобат-, ізополініобовольфрамат-аніонами. Методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР  $^{51}V$  спектроскопії досліджено комплексоутворення в розчинах поліоксометалатів, уперше запропоновано моделі, що відтворюють поведінку змішаних ізополі- та гетерополіаніонів, а для індивідуальних ізополіаніонів суттєво скореговано існуючі моделі. Встановлено, що  $W_{10}O_{32}^{4-}$  існує у водно-ДМФА середовищі при будь-якій концентрації, а у водному тільки при  $C_w > 10^{-2}$  М;  $NW_7O_{24}^{5-}$  з часом гідролізується до  $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ ; у лужному середовищі може існувати  $NV_2O_8^{5-}$ ;  $H_xM_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n-x)-}$  утворюється тільки з ПВА та ПНА з октаедричною координацією V, Nb, W. Розраховано концентраційні та термодинамічні константи реакцій утворення, стандартні енергії Гіббса утворення ПОМА та стандартні ентропія та ентальпія утворення ПВА. Враховуючи термодинамічну ймовірність реакцій, запропоновано принципово нові послідовно-паралельні схеми взаємних переходів для всіх ПОМА. Показано, що для збереження складу ПОМА під час синтезу необхідним є використання буферних розчинів. Структурно охарактеризовано 7 нових солей, CIF-файли 4 з яких депоновано в міжнародному банку ICSD Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany та можуть використовуватися як довідниковий матеріал.

**Ключові слова:** стан іонів, моделювання рівноваг, поліоксометалат-аніон, константа утворення, термодинамічні характеристики, синтез, кристалічна структура.

## АННОТАЦИЯ

Розанцев Г.М. Полиоксометаллат–анионы d-элементов V и VI групп в растворе и в составе солей. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01. – неорганическая химия – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, г. Киев, 2013.

Диссертация посвящена разработке унифицированного подхода к изучению поведения полиоксометаллат-анионов (ПОМА) V и VI групп d-элементов в растворе и создании на его основе оптимальных методик получения солей с изополивольфрамат-, изополиванадат-, изополиниобат-, изополиниобовольфрамат-, изополиванадатовольфрамат-, декавольфрамолантанидат-анионами. Методами рН-потенциометрии, электронной и ЯМР  $^{51}\text{V}$  спектроскопии изучено комплексообразование в растворах полиоксометаллатов, впервые предложены модели, описывающие их поведение в растворе.

Установлено, что  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  образуется в водно-ДМФА среде при любых концентрациях растворов, а в водном только при  $C_{\text{W}} > 10^{-2}$  М; со временем  $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$  гидролизуетсся с образованием кислых паравольфраматов Б; ранее неописанные равновесия в щелочной среде расшифровываются с помощью предложенного нового аниона  $\text{HW}_2\text{O}_8^{5-}$ ; смешанные изополиметаллат-анионы образуются из индивидуальных только при октаэдрической координации V, Nb и W по кислороду.

Вычислены концентрационные и термодинамические константы реакций образования и стандартные энергии Гиббса образования для всех изученных ПОМА, а стандартные энтропии и энтальпии образования – для изополивольфрамат-анионов. Учитывая термодинамическую вероятность реакций, предложены принципиально новые последовательно-параллельные схемы взаимных переходов для всех ПОМА, а построенные диаграммы их распределения позволили выявить области доминирования анионов, которые необходимо учитывать при создании методик синтеза солей.

Разработаны методики синтеза и синтезированы 140 новых соединений: 1 ниобовольфрамолантанидат, 8 изополиванадатовольфраматов, 5 изополиванадатов, 32 ниоболантанидата, 13 изополиниобовольфраматов, 19 декавольфрамолантанидатов, 56 изополивольфраматов и 6 изополиниобатов. Показано, что для сохранения состава ПОМА во время синтеза в большинстве случаев необходимо использовать буферные растворы.

Изучен процесс термолиза солей и показано, что полная дегидратация приводит к разрушению аниона. Процесс термолиза  $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  является энергосберегающей методикой синтеза  $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ . Структурно охарактеризован третий известный на сегодня кислый паравольфрамат  $\text{Sr}_{4,5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , впервые зафиксирована изоструктурность у ПОМА  $\text{M}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) и полиморфизм у двух модификаций  $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ .

Ниоболантанидаты  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  можно использовать в качестве модификаторов в рутениевых резисторах,  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaH}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – в качестве добавок к  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  в клинической стоматологии, а растворы  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) – в качестве антимикробных препаратов.

**Ключевые слова:** состояние ионов, моделирование равновесий, поликсометаллат-анионы, константа образования, термодинамические характеристики, синтез, кристаллическая структура.

### SUMMARY

Rozantsev G.M. Polyoxometalate–anions of d-elements of V and VI groups in a solution and in the salts – Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Science in chemistry speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University of MES of Ukraine, Kyiv 2013.

The thesis is devoted to the development of a general approach to the study of behavior of polyoxometalate-anions (POMA) of elements of V and VI groups in solution and to the creating on its basis optimal techniques of synthesis of the salts with isopolytungstate-, isopolyvanadate-, isopolyniobate-, isopolyniobotungstate-, isopolyvanadotungstate-, decatungstolanthanidate-anions. pH-potentiometric and spectrophotometric investigations were carried out to investigate the complexation in solutions of polyoxometalates. The concentration and thermodynamic constants of reactions and standard thermodynamic functions  $\Delta G^\circ_f$ ,  $\Delta H^\circ_f$ ,  $S^\circ$  of POMA formation were calculated. Principally new consistently-parallel schemes of interconversions between POMA are proposed.

The procedures towards the targeted compounds have been developed, and 140 new salts were prepared: 1 niobotungstolanthanidate, 8 isopolyvanadotungstates, 5 isopolyvanadates, 32 niobolanthanidates, 13 isopolyniobotungstates, 19 decatungstolanthanidate, 56 isopolytungstates and 6 isopolyniobates. The composition and properties of the obtained salts were investigated by chemical analysis, FTIR, X-ray diffraction analysis, DTA.

The possibility of using niobolanthanidates of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  as the modifiers of ruthenium resistors,  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaH}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – as additives to  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in clinical dentistry for alveolitis treatment, and solutions  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) – as antimicrobial agents against grampositive microorganisms were investigated.

**Key words:** of ions, modeling of equilibria, polyoxometalate-anion, formation constant, thermodynamic characteristics, synthesis, crystal structure.