

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ВАСЫЛЯ СТУСА
УЧЕБНО-НАУЧНЫЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРЕ
И ПЕРИОДИЧНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИВОЛЬФРАМОЛАНТАНИДАТОВ**

Монография
(Серия «Химия полиоксометаллатов»)

Винница
ДонНУ имени Василя Стуса
2018

УДК 546.786(66+68)

Р 64

*Рекомендовано к печати Ученым советом ДонНУ имени Васыля Стуса
(протокол № 12 от 26.06.2018 г.)*

Авторы:

Г. М. Розанцев, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой неорганической, органической и аналитической химии ДонНУ имени Васыля Стуса,

С. В. Радио, канд. хим. наук, заведующий научной частью НИЧ, доцент кафедры неорганической, органической и аналитической химии ДонНУ имени Васыля Стуса,

В. В. Игнатъева, канд. хим. наук, старший научный сотрудник НИЧ ДонНУ имени Васыля Стуса,

Н. И. Гумерова, канд. хим. наук, старший научный сотрудник НИЧ ДонНУ имени Васыля Стуса, докторант Университета Вены,

А. Ю. Марийчак, младший научный сотрудник НИЧ ДонНУ имени Васыля Стуса.

Рецензенты:

Е. И. Гетьман, д-р хим. наук, проф., старший научный сотрудник НИЧ ДонНУ имени Васыля Стуса, г. Винница,

С. А. Недилько, д-р хим. наук., проф., профессор кафедры неорганической химии КНУ имени Тараса Шевченко, г. Киев,

А. В. Штеменко, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой неорганической химии ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепр.

Розанцев Г. М.

Р 64 **Комплексообразование в растворе и периодичность термодинамических характеристик поливольфрамолантанидатов:** монография. Серия «Химия полиоксометаллатов» / Г. М. Розанцев, С. В. Радио, В. В. Игнатъева, Н. И. Гумерова, А. Ю. Марийчак – Винница: ДонНУ имени Васыля Стуса, 2018. – 216 с.

В монографии систематизирован материал по строению и получению акваполивольфрамолантанидатов с лакунарными анионами Кеггина, Уэллса–Доусона, Пикока–Уикли. Проанализированы результаты исследования состояния ионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (Ln = La, Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Yb, Lu) и расчета термодинамических характеристик гетерополианионов $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$, показана периодичность в изменении их свойств.

Для научных сотрудников, аспирантов и магистрантов химических факультетов университетов и научно-исследовательских институтов, работающих в области химии d- и f-элементов.

УДК 546.786(66+68)

© Розанцев Г. М., 2018

© Радио С. В., 2017

© Игнатъева В. В., 2018

© Гумерова Н. И., 2018

© Марийчак А. Ю., 2018

© ДонНУ имени Васыля Стуса, 2018

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И АББРЕВИАТУР

ГА – гетероатом

ГПА – гетерополианион

ГПВ – гетерополивольфрамат

ГПВЛА – гетерополивольфрамолантанидат-анион

ГПС – гетерополисоединение

ИПВА – изополивольфрамат-анион

ИПС – изополисоединение

РСА – рентгеноструктурный анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – Международный союз теоретической и прикладной химии

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛАНТАНИДАХ	7
2. АКВАПОЛИВОЛЬФРАМОЛАНТАНИДАТЫ	13
2.1. Гетрополивольфрамолантанидаты с лакунарными анионами Кеггина (Keggin)	13
2.2. Гетрополивольфрамолантаноидаты с лакунарными анионами Уэллса–Доусона (Wells-Dawson)	17
2.3. Гетрополивольфрамолантаноидаты с лакунарными анионами Пикока–Уикли (Peacock–Weakley)	21
3. ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГПВА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	25
3.1. Общий подход к моделированию состояния ионов в водном растворе	25
3.2. Состояние ионов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	29
3.3. Состояние ионов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	41
3.4. Состояние ионов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.....	48
3.5. Состояние ионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	53
3.6. Состояние ионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)	66
3.7. Состояние ионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	75
3.8. Состояние ионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	82
4. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	110
4.1. Методика вычисления логарифмов термодинамических констант образования ГПВЛА	110
4.2. Расчет термодинамических параметров образования $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	112
4.3. Расчет термодинамических параметров образования $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	122
4.4. Расчет термодинамических параметров образования $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$)	129
4.5. Равновесия в растворах лантанидов с лакунарными анионами Wells–Dawson	141
5. ВЕЛИЧИНЫ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ГПВА.....	146
5.1. Расчет энергии Гиббса образования $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ в растворе из WO_4^{2-} и Ln^{3+}	146
5.2. Расчет стандартной энергии Гиббса образования анионов $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$	150
5.3. Расчет ΔG^0 реакций гидролиза и деполимеризации	159

6. ГЕТЕРОПОЛИСОЛИ	163
6.1. Синтез и идентификация декавольфрамолантанидатов(III) натрия и таллия.....	164
6.2. Термолиз декавольфрамонеодиматов(III) таллия	172
6.3. Термолиз декавольфрамогольмиатов(III) таллия.....	177
7. ПЕРИОДИЧНОСТЬ.....	182
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	202

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гетерополивольфраматы (ГПВ) с анионом со структурой Пикока–Уикли благодаря электронной конфигурации d^0 у W(VI) и частично заполненного f -подуровня у ионов редкоземельных элементов являются перспективными для создания селективных катализаторов реакций органического синтеза, а продукты их термоллиза – для создания материалов, используемых в радиоэлектронике.

В последние годы особый интерес представляет использование ГПВ как основы люминесцентных композиций, а также в нанотехнологии и медицине. К таким соединениям строго заданного состава, особенно медицинского назначения, предъявляются повышенные требования по однородности и чистоте. Поэтому реализация задач их синтеза сопряжена с рядом сложностей, которые обусловлены существованием динамических ионных равновесий, зависящих в первую очередь от pH, концентрации растворов и природы фонового электролита. К сожалению, исследования подобных равновесий в случае реакции поликонденсации, приводящей к образованию гетерополивольфрамолантанидат-анионов (ГПВЛА), практически не проводились ни в одной стране мира. Вместе с тем наличие таких характеристик равновесных переходов в растворах ГПВЛА позволит не только определить области доминирования анионных форм в зависимости от концентрации и природы гетерополианиона (ГПА), но и использовать полученные данные для уточнения известных методик получения гетерополисоединений с анионами $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ и создание новых – с анионами $\text{H}_n[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{(9-n)-}$.

Поэтому в данной монографии процессы комплексообразования в подкисленных растворах ортовольфрамат-аниона в присутствии трехзарядных ионов лантанидов рассмотрены очень детально.

Кроме того, установленные периодичности в изменении термодинамических характеристик позволяют прогнозировать некоторые параметры осуществления синтеза без проведения предварительного, зачастую трудоемкого и долгосрочного, эксперимента.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛАНТАНИДАХ

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева присутствует два ряда элементов, у которых последовательно заполняется электронами внутренний f-подуровень. Один из таких рядов, в случае заполнения 4f-орбиталей, составляет семейство лантанидов, располагающееся в шестом периоде системы. Длительное время продолжается непрекращающаяся полемика о том, какие элементы и под каким названием включать в это семейство. В начале считали, что четырнадцать f-элементов, лантан, иттрий и скандий относятся к редкоземельным элементам (р.з.э.), подобной классификации придерживаются многие исследователи и ныне. Следует оговориться, что сам термин «редкоземельные» недостаточно точен для этих семнадцати элементов, ведь только неустойчивый ^{147}Pm , имеющий период полураспада 2,62 года, встречается в виде следов в урановых рудах, тогда как остальных р.з.э. в литосфере достаточно много, и они не в коей мере не относятся к редким. Так, содержание в земной коре церия составляет $6,6 \cdot 10^{-3} \%$, и он является 26 элементом по распространенности, причем, его кларк равен половине кларка хлора и пяти кларкам свинца. Несколько меньше в земной коре остальных легких р.з.э. и заметно меньше тяжелых. Распространенность в природе легких и тяжелых р.з.э. соотносится примерно как 9 : 1. Вместе с тем даже наименее распространенный из тяжелых р.з.э тулий ($5,0 \cdot 10^{-5} \%$) встречается чаще, чем мышьяк, кадмий, йод, ртуть, которые не относятся к редким.

Для описания семейства, включающего четырнадцать f-элементов от Ce до Lu и сам La, более точным представляется термин лантаниды (лантаноиды – подобные лантану). Правда, несмотря на рекомендации номенклатуры IUPAC от 1970 года, многие ученые не относят La к семейству лантанидов.

В данной публикации к семейству лантанидов будет отнесен и La, и следующие за ним четырнадцать f-элементов, которые будут традиционно разделены на цериевую (La, Ce – Eu – легкие лантаниды) и иттриевую (Gd – Lu – тяжелые лантаниды) подгруппы. Сам иттрий, хотя и относится к р.з.э., лантанидом не является, однако по размерам и химическим свойствам очень похож на тяжелые лантаниды, поэтому и является родоначальником подгруппы.

В целом, если брать только встречающиеся в природе элементы, то лантаниды составляют самое обширное из известных семейств. Так как свойства простых веществ и соединений этих элементов близки, а их разделение представляет заметную проблему, то открытие лантанидов затянулось почти на столетие. Это было связано не только со сложностью тестирования индивидуальных простых веществ, но и с незнанием общего числа элементов, относящихся к лантанидам, ведь в периодической системе вакантной на то время оставалась только одна клетка между Va и Hf. И только после работ Г. Мозли в 1913 г. ста-

ло ясно, что между La и Hf должны располагаться 14 элементов, причем, все они, кроме Pm, к тому времени уже были открыты (табл. 1.1).

Таким образом, элементы с порядковыми номерами от 57 (La) до 71 (Lu) находятся в шестом периоде периодической системы Д. И. Менделеева и характеризуются постепенным заполнением электронами внутренних 4f-орбиталей, которые формально относятся к валентным, однако экранированы от валентных 5d-, 6s-, 6p-орбиталей заполненными 5s² и 5p⁶ слоями. Вот почему вопрос об участии в образовании связей 4f-орбиталей на сегодняшний день остается открытым и продолжает уже много лет дискутироваться в научных публикациях.

Анализ электронной конфигурации валентных орбиталей лантанидов $Xe 4f^n 5d^0 6s^2 6p^0$ свидетельствует о наращивании числа электронов на 4f-подуровне по мере роста формального заряда ядра, за исключением:

– Ce ($Xe 4f^1 5d^1 6s^2 6p^0$), у которого энергия 4f-подуровня еще недостаточно понизилась по сравнению с энергией 5d-подуровня, чтобы избежать 4f–5d проскока электрона;

– Gd ($Xe 4f^7 5d^1 6s^2 6p^0$), у которого повышенная устойчивость наполовину заполненного подуровня с получением максимально возможной у лантанидов мультиплетности вызывает 4f–5d проскок электрона с нарушением правила минимальных энергий в пользу правила Хунда;

– Lu ($Xe 4f^{14} 5d^1 6s^2 6p^0$), у которого 4f-подуровень уже полностью заполнен и очередной электрон попадает на 5d-подуровень без нарушения трех правил заполнения орбиталей электронами.

Таблица 1.1

Открытие лантанидов [1–2]

Элемент	Автор открытия	Дата открытия	Происхождение названия
Ce – церий	К. Мосандер	1839	астероид Церера
La – лантан	К. Мосандер	1839	греч. λαμβανειν – прячусь
Tb – тербий	К. Мосандер	1843	городок Иттербю
Er – эрбий	К. Мосандер	1843	городок Иттербю
Yb – иттербий	Ж. Мариньяк	1878	городок Иттербю
Ho – гольмий	П. Клеве	1879	лат. Holmia – Стокгольм
Tm – тулий	П. Клеве	1879	лат. Thule – самая северная земля
Sm – самарий	Л. де Буабодран	1879	минерал Самарскит
Gd – гадолиний	Ж. Мариньяк	1880	финский химик Ю. Гадолин
Pr – празеодим	А. фон Вельсбах	1885	греч. πρασιος+διδυμοος – зелень+близнец
Nd – неодим	А. фон Вельсбах	1885	греч. νεος+διδυμοος – новый+близнец
Dy – диспрозий	Л. де Буабодран	1886	греч. δυσπροσιτος – труднодоступный
Eu – европий	Э. Демарсе	1901	богиня Европа
Lu – лютеций	А. фон Вельсбах С. Джеймс	1907	лат. Lutetia – Париж
Pm – прометий	Дж. Маринский Л. Гленденин Ч. Кориелл	1947	титан Прометей

Если последние два исключения не вызывают сомнения, то с наличием у церия электрона на 5d-подуровне соглашаются далеко не все исследователи, многие из которых считают, что электронное состояние невозбужденного атома описывается формулой $Xe\ 4f^25d^06s^26p^0$. Однозначного решения этой ситуации на сегодняшний день не имеется, что связано с большими трудностями с расшифровкой очень сложных атомных спектров лантанидов.

Несмотря на исключения в электронном строении атома, учитывая непрерывное пополнение f-орбиталей электронами, следует ожидать, что свойства, связанные с этим строением, так же будут изменяться непрерывно. В первую очередь речь идет об эффективном заряде ядер (Z^*), который в отличие от формального заряда ядра (Z), изменяющегося непрерывно и монотонно, должен изменяться только непрерывно, а при определенных допущениях вообще не должен изменяться. Опять речь идет о том, необходимо ли учитывать влияние внутренних 4f-электронов на заряд ядра. Исходя из предложенной Дж. Слейтером концепции, следует, что постоянную экранирования (S), позволяющую оценить эффективный заряд ядра по формуле $Z^* = Z - S$, можно вычислить, используя следующие правила:

- электроны на орбиталях образуют группы: 1s; 2s2p; 3s3p; 3d; 4s4p; 4d; 4f; 5s5p; 5d; 5f; 6s6p и т. д., которые дают разный вклад в S ;
- доля экранирования ядра электроном той же группы, что и рассматриваемый, составляет по 0,35 (для 1s-группы 0,30);
- электроны ближайшего, более глубокого ($n-1$) подуровня имеют долю 0,85;
- электроны еще более близкого к ядру, чем ($n-1$), подуровня вносят долю, равную 1,00.

Для того, чтобы оценить по Слейтеру влияние электронов на 6s-, 5d- и 4f-орбиталях следует выяснить, повторяет ли порядок расположения этих орбиталей порядок их заполнения, который, согласно правилу минимальных энергий, будет 6s, 4f, 5d с возможными 4f–5d проскоками электронов. Анализ радикальных распределений $f(r) = r^2\psi^2$, приведенный на рис. 1.1, указывает на то, что максимум для 4f-орбитали ближе всего расположен к ядру, а в целом порядок расположения соответствует ряду 4f–5d–6s [3].

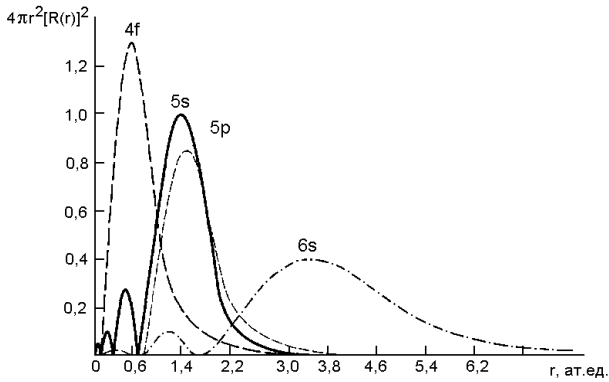


Рис. 1.1 Радиальное распределение плотности заряда по Хартри-Фоку 4f, 5s, 5p и 6s электронов атома гадолиния

Вместе с тем, 6s-орбитали глубже проникают к ядру, поэтому и заполняются раньше, чем 4f-орбитали. Аналогичные результаты можно получить при расчете радиусов [4], соответствующих положению максимумов функции радиального распределения $r_{\max} = \text{const} (n^*)^2/Z^*$ для 4f-, 5d- и 6s-орбиталей (табл. 1.2).

Эти данные однозначно подтверждают тот факт, что 4f-орбитали являются внутренними, а 4f-подуровень расположен близко к ядру и его электроны вносят вклад, равный 1,00, а постоянная экранирования у всех лантанидов, не содержащих электрон на 5d-орбитали и имеющих конфигурацию $\dots 4f^n 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2 6p^0$, будет равна $S = 1 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 1 \cdot (Z - 10) = Z - 2,85$. В этом случае эффективный заряд ядра у всех лантанидов окажется одинаковым и равным $Z^* = Z - S = 2,85$.

Если же на 5d-орбитали находится только один электрон, то $S = 1 \cdot 0,35 + 9 \cdot 0,85 + 1 \cdot (Z - 11) = Z - 3$, а $Z^* = 3$. Таким образом и в этом случае по Слейтеру эффективный заряд ядра у всех лантанидов должен быть одинаков $Z^* = 2,85$ ($Z^* = 3$ у La, Gd, Lu), что должно привести к одинаковой энергии внешних s-электронов независимо от природы атома. Вычисленная по известной формуле энергия $E = \frac{2\pi e^4 (Z^*)^2}{(n^*)^2 h^2}$ должна быть постоянной, так как на Z^* и n^* по Слейтеру не оказывают влияния внутренние 4f-электроны, и они одинаковы у всех лантанидов.

Вычисленные орбитальные радиусы атомов лантанидов

Лантанид	6s (1/2)	5d (3/2)	4f (5/2)	4f (7/2)
La	1,915	1,087		
Ce	1,978		0,356	
Pr	1,942		0,351	
Nd	1,912		0,337	
Pm	1,880		0,325	
Sm	1,854		0,314	
Eu	1,826		0,304	0,307
Gd	1,713	0,960	0,291	0,294
Tb	1,775		0,286	0,289
Dy	1,750		0,278	0,280
Ho	1,727		0,270	0,293
Er	1,703		0,263	0,265
Tm	1,681		0,256	0,259
Yb	1,658		0,250	0,253
Lu	1,553	0,885	0,242	0,245

Если при этом учитывать электрон-электронное отталкивание, то эта энергия по мере роста Z должна уменьшаться, что в свою очередь должно привести к увеличению металлических и ковалентных радиусов и уменьшению первого потенциала ионизации. Реальная картина у атомов лантанидов однозначно опровергает приведенный выше анализ, основанный на положениях Слейтера. Экспериментальные данные показывают, что у атомов лантанидов от La до Lu металлические и ковалентные радиусы уменьшаются в интервале 1,877–1,734 Å и 1,69–1,56 Å, соответственно, а первый потенциал ионизации растет от 538,1 кДж/моль у La до 603,4 кДж/моль у Yb, что косвенно указывает на рост эффективного заряда ядра Z^* . Если все-таки учитывать хоть и небольшое влияние 4f-электронов, что было сделано Клименти [5, 6] и Фрозе Фишер [7, 8], то эффективный заряд ядра будет возрастать (рис. 1.2) [9].

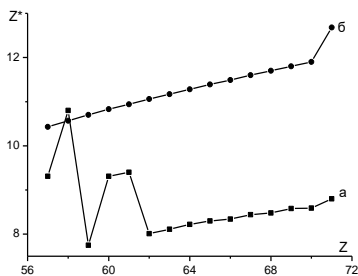


Рис. 1.2 Эффективные заряды ядер по Клименти (а) и по Фрозе Фишер (б)

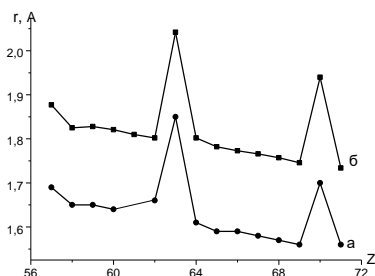


Рис. 1.3 Ковалентные (а) и металлические (б) радиусы

Надо отметить, что в силу особой формы 4f-орбиталей электроны на них в меньшей степени экранируют друг друга и электроны на 6s- (5d-) орбиталях, чем это делают 5s и 5p электроны. Однако такого экранирования оказывается достаточно для роста Z^* , так как повышение формального заряда на единицу при переходе между соседними лантанидами не компенсируется полностью появлением одного электрона на внутреннем 4f-подуровне. Следствием влияния повышения эффективного заряда ядра является уменьшение металлических и ковалентных радиусов (рис. 1.3), названное лантанидным или f-сжатием. В данном случае с ростом Z^* и числа электронов на 4f-подуровне возрастает электростатическое взаимодействие с ядром, что вызывает уменьшение всей 4f-оболочки, а значит – и атома в целом.

2. АКВАПОЛИВОЛЬФРАМОЛАНТАНИДАТЫ

Среди разнообразных классов гетерополисоединений (ГПС) большую группу составляют комплексные анионы, лигандами в которых выступают лакунарные производные изополи- или гетерополианионов, которые лишены одного или нескольких октаэдров MO_6 , а катион металла присоединяется по месту вакансии, образуя связи с кислородными атомами структуры $X-O-M$. Благодаря большому ионному радиусам, ионы лантанидов имеют высокие координационные числа и могут занимать лакунарные позиции вакансий в структурах Кеггина (Keggin) и Уэллса-Доусона (Wells-Dawson) в случае ГПС или Линдквиста (Lindqvist) в случае изополисоединений (ИПС).

2.1. Гетрополивольфрамомолантанидаты с лакунарными анионами Кеггина (Keggin)

В 1933 г. J. F. Keggin предложил, а несколько позднее R. Signer и H. Gross подтвердили структуру $XM_{12}O_{40}^{n-}$ [10, 11] (рис. 2.1).

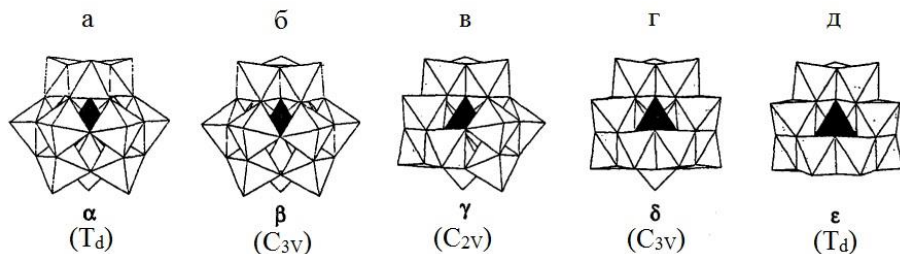


Рис. 2.1 Структура изомеров аниона со структурой Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, предложенные Baker-Figgis (черным цветом обозначен тетраэдр XO_4 ; белым – октаэдры MO_6) [12]: а – α -изомер; б – β -изомер; в – γ -изомер; г – δ -изомер; д – ϵ -изомер

Используя данные ЯМР спектроскопии, ученые университета Атланты описали равновесие, существующее между α - и β -формами аниона $[X^{n+}W^{VI}_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ ($X=Al; Si; P$), и зависимость влияния природы гетероатома на стабильность изомерных форм [12–13]. Было установлено, что равновесные переходы преимущественно протекают в направлении β -изомер \rightarrow α -изомер, через стадию образования лакунарных производных. Константы скорости данной реакции первого порядка соответственно равны $k_{(\alpha-\beta)} = 7,68 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ и $k_{(\beta-\alpha)} = 6,97 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ и, следовательно, константа равновесия имеет значение $K_{p(473 \text{ К})} = 0,11 \pm 0,01$.

В [14] для γ -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ установлено, что γ -изомер сохраняется лишь в водно-органических средах, а в подкисленной (pH≤4) дистиллированной воде происходит переход $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. Наибольшей стабильностью в водных растворах обладают основной ион, его лакунарные производные ундека- и декавольфрам-осиликаты.

Лакунарные производные полианионов образуют многообразный класс гетерополивольфраматов, в том числе и с р.з.э., присоединяющимися по месту образования вакансии. На сегодняшний день для р.з.э. (Ln) наиболее распространенными являются соединения со стехиометрией Ln : L = 1 : 1 и 1 : 2 (L – [XW₁₁O₃₉]ⁿ⁻; X = P⁵⁺; As⁵⁺; Ge⁴⁺; Si⁴⁺), синтез и структура которых для X = P⁵⁺, Si⁴⁺ и Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho описаны в [15].

В начале нынешнего столетия были синтезированы группы соединений [Ln³⁺(H₂O)₂GeW₁₁O₃₉]¹³⁻ (Ln = Nd, Eu, Tb) [16]; [Ln³⁺(H₂O)_{2+m}SiW₁₁O₃₉]¹³⁻ (m = 0, 2; Ln = Pr [17]; Nd; Eu; Gd; Yb [18]) по методике, предложенной ранее R. D. Peacock и T. J. R. Weakley [18–20].

Китайские ученые [19] описали структуры [Eu(GeW₁₁O₃₉)(H₂O)₂]⁵⁻ и [Tb(GeW₁₁O₃₉)(H₂O)₂]⁵⁻, подобные ундекавольфрамосиликату иттрия [18], в которых ионы лантанидов выступают связывающими звеньями между лакунарными ГПВА и являются восьмикоординированными (рис. 2.2а, б). Неодим-содержащие ГПВА были стабилизированы введением в структуру молекул ДМСО, вследствие чего структура представлена как два параллельных линейных фрагмента {[Nd(1)(GeW₁₁O₃₉)(ДМСО)(H₂O)₂]⁵⁻]_n, соединенных через субъединицы [Nd(2)(ДМСО)₂(H₂O)₄]³⁺ (рис. 2.2в). Атом восьмикоординированного Nd(1) описывается антипризматической координационной геометрией, а Nd(2) является девятикоординированным. В случае солей Yb и Gd образуются полимерные зигзагообразные (рис. 2.2г), а в случае Eu – линейные (рис. 2.2д) структуры, в которых атомы р.з.э. соединяют лакунарные анионы [18].

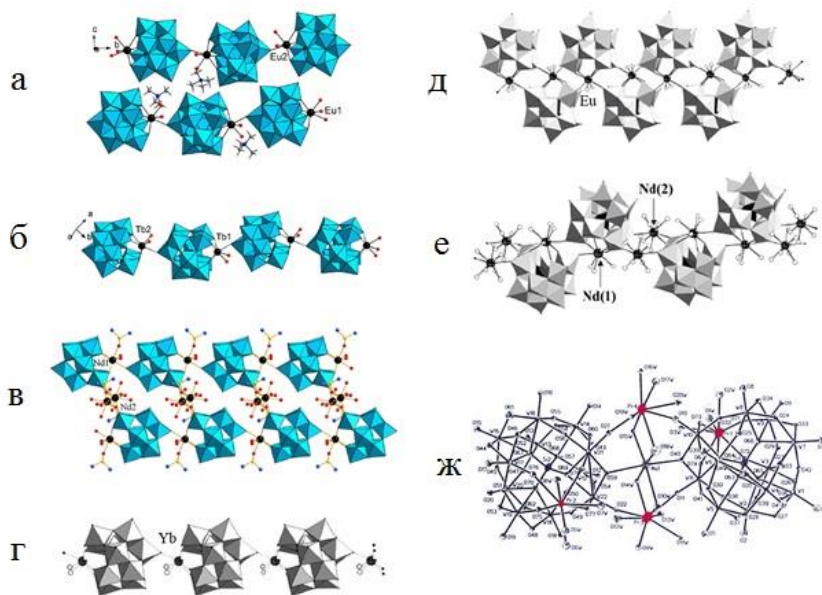


Рис. 2.2 Структура анионов и координация лантанидов:

- а – $[\text{Eu}(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$ [19]; д – $[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$ [18];
 б – $[\text{Tb}(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$ [19]; е – $[\text{Nd}_2(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{2-}$ [18];
 в – $[\text{Nd}_2(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39})(\text{DMCO})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2-}$ [19]; ж – $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ [20]
 г – $[\text{Yb}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$ [18];

В строении $[\text{Nd}_2(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{2-}$ [18] два линейных фрагмента $[\text{NdSiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ соединены гидратированными ионами неодима (рис. 2.2е). В случае Pr [20] структурной единицей линейной полимерной цепочки являются два кристаллографически различных фрагмента $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, соединенные субъединицами $[\text{NaPr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (рис. 2.2ж). Атомы Pr(1) и Pr(2) являются девятикоординированными с монополярным квадратным антипризматическим окружением (атом Pr(1)) и тригональной призматической конфигурацией (атом Pr(2)). Координационные катионы Pr(3) и Pr(4) являются двоекными и находятся по обе стороны от катиона натрия.

Последнее десятилетие характеризуется возобновлением интереса к исследованиям образования «псевдо-сендвичевых» соединений $\text{Ln}[(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}$). Установлено, что в центре структуры $[\text{Ce}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ [21] «сендвичевого» типа находится Ce^{IV} , координированный двумя четырехдентатными полианионными лакунарными фрагментами $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$.

В начале 90-х годов китайские ученые структурно описали ундекавольфрам-осиликаты 1 : 2 ($\text{Ln} = \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Pr}^{\text{III}}, \text{Ce}^{\text{III}}$) [22], причем наиболее устойчивыми являются соединения с двумя α -изомерными лакунарными фрагментами $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$. Образование LnL_2 с β_2 -изомером для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$ описано в [23]. Установлено, что легкие лантаниды (La, Ce) преимущественно выделяются в виде (R, R) или (S, S) изомеров (рис. 2.3а), лантаниды середины серии ($\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) – в виде смеси изомеров (R, R) и (R, S) в соотношении 1 : 1, а в случае тяжелых (Yb, Lu) – доминируют (R, S) или (S, R) изомеры (рис. 2.3б).

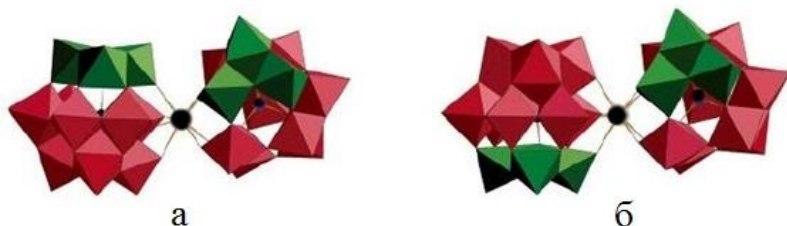


Рис. 2.3 Структура аниона $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$: а – R, R или S, S изомер; б – R, S или S, R изомер [23]

Однако, изучение состояния данных гетерополианионов в водных растворах ограничивается лишь упоминанием о существовании мономерных анионов с соотношением $\text{Ln} : \text{XW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, равным 1 : 1 и 1 : 2, и немногочисленными данными ЯМР-спектроскопии, подтверждающими этот факт [24–25].

Более сложное строение имеют комплексные анионы, в которых лигандами выступают трилакунарные фрагменты $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$, причем большие координационные числа ионов лантанидов способствуют образованию «сендвичевых» структур, в состав которых входят несколько вторичных гетероатомов.

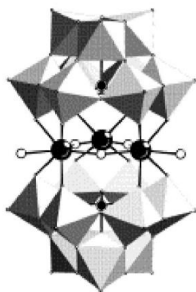


Рис. 2.4 Структура аниона $[\{\text{Ln}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{15-}$ (черными шариками обозначены гетероатомы-лантаниды, белыми – атомы O, серыми октаэдрами – WO_6) [26]

В [26] структура $[\{\text{Ln}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{15-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) (рис. 2.4) построена из двух фрагментов $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, соединенных в экваториальной плоскости тремя катионами лантанидов ($\text{КЧ} = 7$). Приведенная структура хорошо согласуется с установленной ранее для аниона $[(\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{OH}_2)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ [27].

2.2. Гетрополивольфрамолантаноидаты с лакунарными анионами Уэллса–Доусона (Wells–Dawson)

В 1915 г. Rosenheim и Traube сообщили о синтезе нонамолибдофосфата(V) аммония, позднее А. F. Wells в 1945 г. определил структурный состав данных соединений как $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, а затем в 1953 г. В. Dawson подтвердил эту структуру [11]. В структуре две группы $\alpha\text{-PW}_9$ образуют димер (рис. 2.5а). В конце семидесятых годов методом ЯМР было доказано существование β -изомера, который отличается от α -формы поворотом фрагмента W_3O_{13} на 60° (рис. 2.5б) [10]. Была определена константа скорости бимолекулярной реакции изомеризации α - и β -форм: $k_2 = 0,93 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ при 343 К [28].

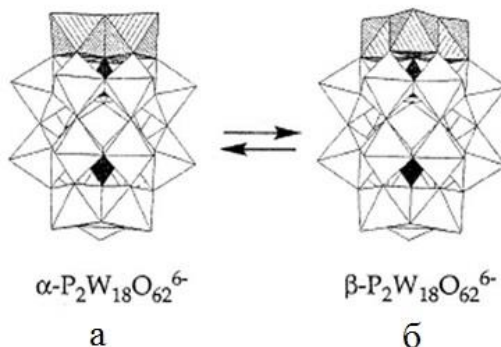


Рис. 2.5 Строение аниона $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (черным цветом обозначены тетраэдры PO_4 ; белым – октаэдры WO_6): а – α -изомер; б – β -изомер [28]

В 70-е годы XX столетия было установлено образование гетерополисоединений типа LnL и LnL_2 между ионами лантанидов и лакунарными производными от ГПА со структурой Уэллса–Доусона [15]. Более детальное исследование образования лакунарных производных ГПВ с таким анионом показало возможное образование α_1 - и α_2 -изомеров. Оказалось [29–30], что содержание лакунарного производного $\alpha_1\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ доминирует в растворе в слабнокислой области ($\text{pH} \leq 4,3$), а увеличение величины pH приводит к изомеризации в α_2 -форму. В [31] охарактеризована структура $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Lu}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ (рис. 2.6), в которой координационное число атома Lu равно 8, пространственная симметрия C_1 , а полиэдром лютеция является квадратная антипризма.

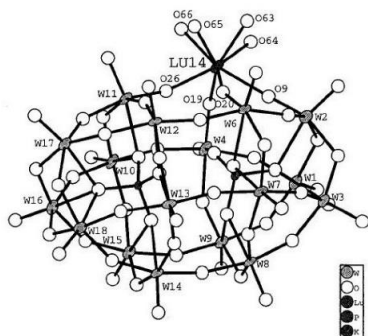


Рис. 2.6 Строение аниона $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Lu}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ [31]

Исследования ионов $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$), проведенные в [29], подтверждают сохранение структур ГПА в составе твердых солей и в растворе, что согласуется с данными работы [31]. Исследования кристаллических структур и констант образования димерных анионов $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [30] показали, что гетероатом имеет антипризматическую координации (рис. 2.7). Методом РСА установлено, что в случае Yb и Lu происходило образование ГПВА, содержащих лакунарное производное $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ (рис. 2.7).

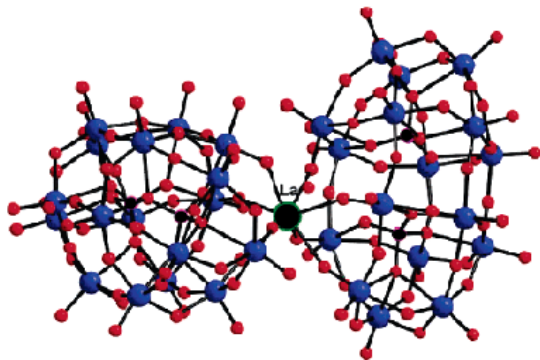


Рис. 2.7 Строение $[\text{La}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ (черным цветом обозначены гетероатомы: большие шарики – Ln, маленькие – P; синим цветом – атомы W; красным – атомы O) [30]

В [32] приведен краткий анализ литературных данных по синтезу и структурным исследованиям соединений с α_2 -изомером лакунарного ГПВА, с соотношением $\text{Ln} : \alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-} = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 2$. В растворах существует равновесие между 1 : 1 и 1 : 2 соединениями. Димер 2 : 2 существует только в твердой фазе, а при растворении он переходит в форму 1 : 1. Для кристаллической структуры димеров $(\text{LnL})_2$ с легкими лантанидами установлено координацион-

ное число 9 в виде искаженной квадратной антипризмы, а строение обозначено как «полюс к полюсу» («cap-to-cap») и приведено на рис. 2.8а. В соединениях с тяжелыми лантанидами координационное число последних равно 8, а структура обозначена как «полюс к экватору» («cap-to-belt») (рис. 2.8б).

В структуре $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ [25] ион лантанида объединяет два фрагмента ГПА, в которых удалены два терминальных фрагмента WO^{4+} в различных областях $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$. При этом лакунарные производные ГПВ находятся в позиции цис-изомера (рис. 2.9).

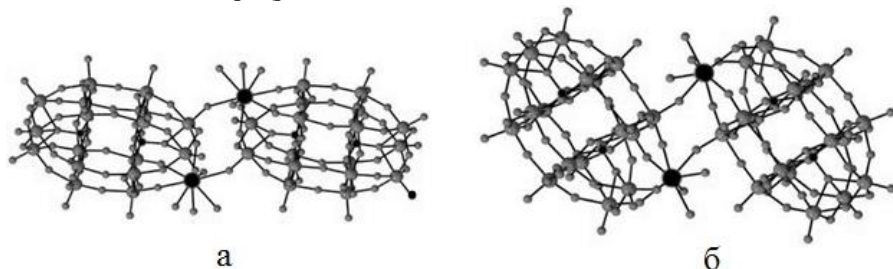


Рис. 2.8. Строение $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{14-}$ (черные шарики: большие – Ln, маленькие – P; серые шарики: большие – W; маленькие – O) [32]:

а – соединения легких лантанидов ($\text{KЧ}(\text{Ln}) = 9$);

б – соединения тяжелых лантанидов ($\text{KЧ}(\text{Ln}) = 8$)

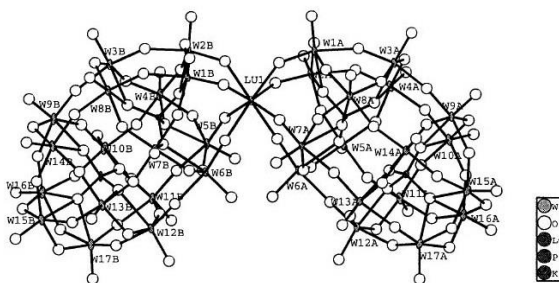


Рис. 2.9 Строение $[\text{Lu}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ [25]

Китайскими учеными [33] показана возможность образования пространственных структур, в которых ионы неодима выступают «связывающими звеньями» между лакунарными ГПА. Авторами описано образование биполиоксометаллатного комплекса, в структуре которого два аква-иона $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ соединяют димеры ГПА $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{14-}$ (рис. 2.10а). Увеличение содержания ионов неодима приводит к связыванию димеров $[\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2\}]^{8-}$ ионами Nd^{3+} в линейные цепочки (рис. 2.10б). Также структурно охарактеризованы соединения с анионом

$[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{10-}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}, \text{Eu}$), в которых линейные цепочки $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]_n^{7n-}$ связаны ионами Ln^{3+} в двумерные цепочки (рис. 2.10в).

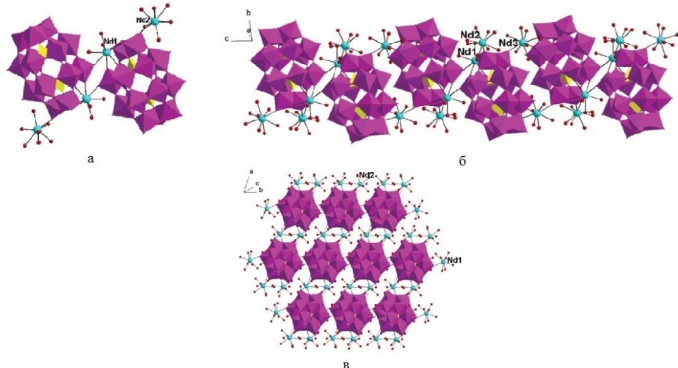


Рис. 2.10 Строение анионов: а – $[\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{8-}$; б – $[\text{Nd}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]_m^-$; в – $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]_n^{7n-}$ [33]

Интерес представляют исследования по синтезу олигомерных полианионов, в структуре которых связующими звеньями между мономерными производными $[\text{Ln}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ являются органические анионы. В [34] структурно охарактеризован комплексный анион $[\{\text{Yb}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{34-}$ (рис. 2.11).

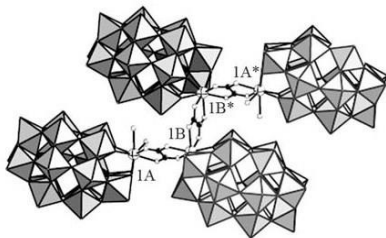


Рис. 2.11 Строение полианиона $[\{\text{Yb}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{34-}$ (атомы Yb обозначены белыми заштрихованными эллипсами 1А, 1В, 1А*, 1В*) [34]

Сравнивая значения длин межатомных расстояний между атомами иттербия в оксалатном производном ($d_{\text{Yb}\dots\text{Yb}} = 6,126$ и $6,130 \text{ \AA}$) и ацетатном комплексе $[(\text{Yb}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{12-}$ ($d_{\text{Yb}\dots\text{Yb}} = 3,905$ и $3,930 \text{ \AA}$) [35], авторы пришли к выводу о невозможности образования олигомерных производных для последнего из-за стерических препятствий полиоксометаллатного фрагмента.

2.3. Гетрополивольфрамолантаноидаты с лакунарными анионами Пикока–Уикли (Peacock–Weakley)

В период с 1966 по 1970 гг. румынские ученые R. Ripan, I. Todorut и F. Botar синтезировали новые гетерополисоединения, которым были приписаны формулы $M_5[Ce^{+3}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$; $M_5[Ce^{+4}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$ (где $M=Na^+$; K^+ ; NH_4^+ ; Rb^+ ; Cs^+ ; $x = 13-27$) [36–37] и $M_4[U^{+4}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$ ($M = K^+$; Rb^+ ; Cs^+ ; NH_4^+ ; $x = 11-14$) [38], а в [39] были получены гетерополикислоты церия. Было изучено влияние концентрации, pH, температуры, времени на процессы образования ГПВА церия (+3) и (+4) [40] и урана (+4) [41–42] и определены константы нестойкости, равные, соответственно, $1,25 \cdot 10^{-5}$; $1,64 \cdot 10^{-5}$ и $7,04 \cdot 10^{-5}$.

Несколько позднее, шотландские ученые R. D. Peacock и T. J. R. Weakley синтезировали растворимые соли катионов щелочных металлов и аммония, а также плохорастворимые гуанидиновые гетерополисоли [15] с различными лантанидными гетероатомами $M_x[LnW_{10}O_{36}] \cdot nH_2O$. Также был определен приблизительный порядок устойчивости гетерополианионов в зависимости от гетероатома (ГА) в их составе: $Ce^{IV} > Ce^{III} > Pr, Nd, Sm, Eu > Ho, Er > La, Yb, Y$ [15], что позднее было подтверждено данными ЯМР ^{183}W и ^{17}O спектроскопии [43].

В 90-е годы группа японских ученых синтезировала калий-натриевые соли, отвечающих составу $K_3Na_4H_2LnW_{10}O_{36} \cdot nH_2O$ ($n = 21-22$), содержащие в качестве гетероатома Pr, Nd, Dy [44], Sm [45], Gd [46] и Tb [47], а в дальнейшем группа Т. Yamase синтезировала $Na_9EuW_{10}O_{36} \cdot 32H_2O$ и $NaSr_4EuW_{10}O_{36} \cdot 34,5H_2O$ [48].

В ранних методиках синтеза гетерополисоединений использовалась уксусная кислота для подкисления раствора ортовольфрамата натрия до pH 6,5–7. Оказалось, что при использовании одинаковой методики различными группами ученых [43–54] были выделены как средние, так и кислые соли в различной степени протонированных ГПВА вплоть до $[H_6GeW_{10}O_{36}]^{3-}$ [54].

Согласно оптимизированной методике получения гетеродекавольфрамоатов гольмия, диспрозия, тербия, эрбия и лютетия в водных растворах [55–58], контролировать количество добавляемой кислоты лучше при помощи величины

кислотности $n_{H^+} = \frac{C_{H^+} \cdot V_{H^+}}{C_{WO_4^{2-}} \cdot V_{WO_4^{2-}}} = 0,8$, не зависящей от концентрации раствора. Это

позволяет уйти от диапазона pH, который зависит от концентрации, что и являлось причиной синтеза в различной степени протонированных ГПВА.

Структурным анализом монокристаллов $Na_6CeW_{10}O_{35+x}H_{2x} \cdot (31-x)H_2O$ установлено наличие моноклинной структуры: $a = 18,135$; $b = 18,619$; $c = 18,506$; $\beta = 84^{\circ}07'$; пространственная группа $C2/c$; $D_{экл.} = 3,51$; $Z = 4$; $D_{выч.} = 3,43$ [15, 57], что не согласовывалось с представлениями R. Ripan и соавторами о кубической симметрии, характерной для данных анионов. Данные PCA были обработаны при помощи программ NORMAL и MULTAN (Йоркский университет) [59], что

позволило установить структуру аниона, приведенную на рис. 2.12а. В центре структуры находится гетероатом, а фрагменты $W_5O_{18}^{6-}$ повернуты относительно друг друга под углом $46,6^\circ$. Две группы из четырех атомов кислорода, образующие связи с атомом церия, находятся в вершинах незначительно искаженной архимедовой антипризмы. Установленное наличие оси симметрии второго порядка и двух псевдоосей четвертого порядка, проходящих через атомы вольфрама, находящихся в вершинах $W_5O_{18}^{6-}$, позволило авторам приписать ГПА симметрию D_{4d} . Также были определены длины межатомных связей (Å): $W=O \approx 1,70-1,80$; $W-O-W \approx 1,86-2,05$; $Ce-O-W \approx 1,76-1,80$; $W-O-W_{\text{внутренний}} \approx 2,24-2,39$; $Ce-O \approx 2,38-2,40$.

Описанное строение гетерополивольфраматов 10-го ряда было подтверждено российскими учеными при помощи данных рентгенструктурных исследований соли $Na_8[UW_{10}O_{36}] \cdot 30H_2O$ [49]. Пространственная группа была определена как $B2/b$ ($D_{\text{эксп.}} = 3,42$; $D_{\text{выч.}} = 3,56$), а значения параметров элементарной ячейки равны: $a = 18,139$; $b = 18,509$; $c = 18,602$ и $\gamma = 96,0^\circ$. Были определены величины межатомных расстояний (Å): $W=O \approx 1,63-1,78$; $W-O-W_{\text{мостиковый}} \approx 1,78-2,03$; $U-O-W \approx 1,80-1,87$; $W-O-W_{\text{внутренний}} \approx 2,24-2,42$; $U-O \approx 2,29-2,32$. Приведенные характеристики позволили сделать вывод, что вольфрам-кислородные фрагменты образуют незамкнутую координационную сферу вокруг гетероатома, которая была определена как квадратная антипризма.

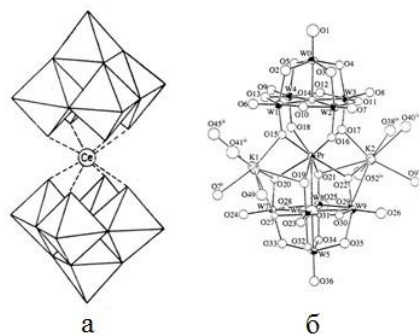


Рис. 2.12 Строение ГПА: а – $CeW_{10}O_{36}^{8-}$ [47]; б – $PrW_{10}O_{36}^{9-}$ [44]

Японскими учеными в середине 90-х гг. выделены и структурно охарактеризованы $K_3Na_4H_2LnW_{10}O_{36} \cdot nH_2O$ ($n = 21-22$), содержащие в качестве гетероатома Pr, Nd, Dy [44], Sm [45], Gd [46] и Tb [47] (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$) (рис. 2.12б). Во всех изученных солях наблюдается деформирование структуры кристаллов под действием противоионов, что способно привести и к изменению молекулярной структуры соединений [48, 59].

Используя данные РСА, в [51–53] было показано, что в кристаллическом состоянии ГПА образуют ряды вдоль оси x (рис. 2.13), которые чередуются с рядами катионов подрешетки, образуя плоскостную структуру. В соединении $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_7[\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ катионы натрия образуют фрагменты $\{\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\}^{2+}$ (рис. 2.13а) [51], для структуры $\text{Na}_9[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ характерно присутствие пространственных цепочек образованных $\{\text{Na}_9\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{32}\}^+$ (рис. 2.13б) [52], а в кристаллической структуре $\text{Na}_9[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ присутствуют пары $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}^+$ [53].

Изоструктурность ГПА 10-го ряда различных р.з.э. может быть подтверждена данными колебательной спектроскопии, которые приведены в работах [43, 52, 55–56, 60]. Наличие широкой полосы в области $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о близости структуры данного аниона и высокосимметричного аниона $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ [58].

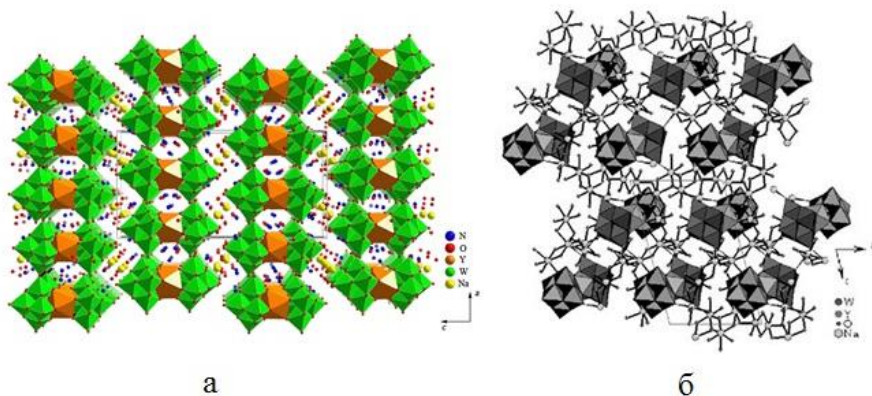


Рис. 2.13 Строение кристаллической упаковки соединений:
а – $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_7[\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [51]; б – $\text{Na}_9[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ [52]

Наличие широкой полосы в ИК-спектре ГПВА при 820 см^{-1} , обусловленной антисимметричными колебаниями мостиковых связей W-O-W (O-W-O), которые также характерны и для декавольфраматов $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ при 890 см^{-1} . В КР-спектрах этих ГПА колебания в области $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ были отнесены к концевым связям W=O , а слабые полосы при $852, 800, 585, 545\text{ см}^{-1}$ к ν_{as} и ν_{s} колебаниям изогнутых мостиковых групп W-O-W (O-W-O). Используя полученные значения, были рассчитаны силовые постоянные связей W=O , W-O (в W-O-W) и длины связей $r_{\text{W=O}} = 1,73$ $r_{\text{W-O}} = 1,87\text{ \AA}$ [49], которые оказались близкими к кристаллографическим [58]. Колебаниям мостиков Ln-O-W по данным ИК-спектроскопии отвечают две полосы при $888\text{--}893$ и $720\text{--}709\text{ см}^{-1}$ и по данным КР-спектроскопии при $880\text{--}895\text{ см}^{-1}$, положение которых незначительно меняется при введении в структуру различных р.з.э. Полосы, наблюдае-

мые в области ниже 500 см^{-1} , были отнесены к деформационным колебаниям мостиковых и концевой групп. Совпадение спектров КР кристаллических солей и их водных растворов позволило сделать вывод о сохранении структуры ГПВА при выделении их из растворов в твердую фазу.

Для более полного понимания природы химической связи в структуре ГПА была проведена серия ^{17}O и ^{183}W ЯМР исследований [43, 61]. Спектры ЯМР, наряду с данными КР-спектроскопии, позволили идентифицировать различно связанные атомы кислорода в структуре [50, 62]. В ГПА $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ атомы кислорода разбиваются на три типа: O_K (концевые) – 10; O_M (мостиковые) – 16; O_A (образуют внутренний полиэдр лантанида) – 8.

М. С. Поуп в [10] подытожил данные ЯМР-исследований и выделил два основных момента: большая длина связи $\text{Ln}-\text{O}$; аномально низкая величина σ для концевых атомов кислорода, что характерно для частиц, содержащих атом вольфрама с двумя концевыми атомами кислорода. Таким образом, подтверждается тот факт, что каждый из восьми атомов вольфрама, располагающихся рядом с гетероатомом, имеет две короткие связи $\text{W}-\text{O}$. Поэтому вполне обосновано считать, что ГПА $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ являются комплексами с преимущественно ионной координацией, включающими в себя два лиганда $\text{W}_5\text{O}_{18}^{6-}$. Следовательно, сохраняется возможность образования комплекса, содержащего только один лиганд $\text{W}_5\text{O}_{18}^{6-}$.

3. ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГПВА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что использование синтетиками разных стран идентичных, на первый взгляд, по своей основе методик синтеза кристаллических соединений, не позволяет выделить соединения-аналоги, а приводит к образованию различных солей, в составе которых присутствуют как апротонные анионы $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [15], так и их протонированные формы $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ [19]. Скорее всего это обусловлено практически полным отсутствием данных о состоянии ионов ГПВ р.з.э. 10-го ряда в растворах, что не позволяет учесть наиболее важные факторы при проведении синтеза кристаллических соединений. Знание процессов, протекающих в растворах ГПВА р.з.э. 10-го ряда при добавлении H^+ и OH^- , позволяет количественно охарактеризовать исследуемые системы и сделать вывод об устойчивости различных форм ГПВА, дать рекомендации по проведению синтеза солей. Имеет смысл указать этапы алгоритма, выполнение которого позволит наработать теоретическую базу для создания оптимальных условий синтеза солей.

Этап 1. Проведение рН-потенциометрических исследований растворов ГПВА р.з.э. 10-го ряда при добавлении кислоты и щелочи.

Этап 2. Создание математических моделей, иллюстрирующих равновесные реакции, протекающие в исследуемых растворах. Расчет логарифмов концентрационных констант реакций образования ГПВА и молярных концентраций соответствующих анионных форм, с последующим построением диаграмм их распределения.

Этап 3. Вычисление логарифмов термодинамических характеристик (термодинамические константы и стандартные энергии Гиббса образования) ГПВА р.з.э. 10-го ряда.

Оказалось, что ни один из этих этапов ранее не был реализован исследователями, поэтому последующие разделы будут посвящены детальному описанию решения проблем из указанного выше алгоритма.

3.1 Общий подход к моделированию состояния ионов в водном растворе

Моделирование состояния ионов включает в себя первые два этапа описанного выше алгоритма. При выполнении первого этапа исходные растворы гетерополивольфраматов р.з.э. получали по методике, описанной в [55]. Для этого к исходному раствору ортовольфрамата натрия медленно, при интенсивном перемешивании, добавляли раствор азотной кислоты, объем которой рассчитывали с учетом стехиометрии образования ГПВ 10-го ряда из формулы:

$Z_{H^+} = \frac{C_{H^+} \cdot V_{H^+}}{C_{WO_4^{2-}} \cdot V_{WO_4^{2-}}} = 0.8$. Затем, продолжая перемешивание, вливали по каплям раст-

вор нитрата лантанида(III) до мольного соотношения $v(Ln^{3+}) : v(WO_4^{2-}) = 1:10$, при этом очередную порцию нитрата добавляли только после растворения образующегося осадка. Полученный раствор ГПС выдерживали перед началом последующих исследований в течение 24 часов, а далее проводили изучение состояния гетерополивольфрамат-анионов лантанидов 10-го ряда в водном растворе методом рН-потенциометрического титрования. Для указанного исследования использовались растворы с общей концентрацией гетерополивольфраматов р.з.э. $C(LnW_{10}O_{36}^{9-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Ln=La; Pr; Nd; Sm; Gd; Tb; Ho; Er; Yb; Lu), а также $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $1 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Ho); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Nd). Количество добавляемых при титровании кислоты и щелочи отвечало $Z_{H^+/OH^-} = \frac{C_{H^+/OH^-}}{C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}}}$

(где C_{H^+/OH^-} – общая концентрация ионов H^+/OH^- в растворе) с шагом $\Delta Z_{H^+/OH^-} = 0,05-0,10$. Щелочную область условно задавали отрицательными значениями Z_{H^+/OH^-} . Ионную силу в растворах поддерживали постоянной добавлением рассчитанного количества нитрата натрия, хлорида натрия, сульфата натрия ($I = 0,1-1,2$ моль/л).

рН-потенциометрическое титрование проводили при $25 \pm 0,1$ °С на ионномере ЭВ-74. В качестве индикаторного электрода был использован селективный по отношению к ионам водорода стеклянный электрод марки «ЭСЛ 63-07» с координатами изопотенциальной точки $pH_i = 7,0 \pm 0,3$ рН и $E_i = -25 \pm 10$ мВ, а как вспомогательный – хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl, нас. р-р KCl марки «ЭВЛ-1М3», потенциал которого при 20 °С составляет 202 ± 2 мВ относительно стандартного водородного электрода). Калибровку и контроль правильности показаний прибора осуществляли при помощи образцовых буферных растворов: тетраоксалата калия (рН 1,68), гидрофталата калия (рН 4,01), гидрофосфата натрия (рН 6,86) и тетрабората натрия (рН 9,18), приготовленных по ГОСТ 8.134-74 и ГОСТ 8.135-74.

Полученные результаты использовались в процессе математического моделирования состояния гетерополианионов в зависимости от кислотности среды с помощью компьютерной программы CLINP 2.1.

При выполнении этапа 2 вначале создавалась гипотеза (математическая модель), иллюстрирующая равновесные реакции, протекающие в исследуемых растворах. Затем проводился расчет логарифмов концентрационных констант реакций образования ГПВА и молярных концентраций соответствующих анионных форм, с последующим построением диаграмм распределения ионов в растворах ГПВА 10-го ряда ($\alpha = f(Z_{H^+/OH^-})$, где α – мольная доля ионов), необхо-

димых для выводов, позволяющих определить оптимальные условия синтеза соответствующих соединений.

Наиболее сложным и важным на данном этапе исследования равновесий в растворах являлось создание модели равновесной системы по зависимости состав–свойство. Данный этап работы выполняли при помощи компьютерной программы CLINP 2.1, интегрированной в среду пакета Microsoft Excel, разработанной сотрудниками Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина [63–68]. Правильно предложенная физико-химическая модель позволила определить количество видов и стехиометрию ионных форм, рассчитать логарифмы констант равновесия реакций, протекающих в растворах.

Построение модели основано на применении количественного физико-химического анализа, данные которого представлены в виде зависимости величин свойств системы в условиях равновесия от ее начального состава:

$$A_{kl} = f(n_k, \lambda_l),$$

где A_{kl} – измеряемое свойство равновесной системы; k – номер исследуемой реакционной смеси, $1 \leq k \leq N$, N – количество изученных смесей; λ – аналитическая позиция; l – ее номер, $1 \leq l \leq \Lambda$, Λ – общее число аналитических позиций. В данном исследовании экспериментальными являлись данные рН-потенциометрии, в качестве величины свойства A_{kl} представлялись величины активности ионов водорода ($10^{-\text{pH}}$).

Решение задачи создания физико-химической модели осуществляется на двух стадиях: структурная и параметрическая идентификации модели.

Структурная идентификация модели подразумевает определение функции f , описывающей особенности ионных взаимодействий в системе в зависимости от измеряемого свойства A_{kl} . Данная функция задается при помощи трех групп уравнений:

– уравнения связи измеряемого свойства A_{kl} с равновесным составом:

$$A_{kl} = \sum_{i=1}^Z \alpha_{il} [L_i]_k \quad (3.1)$$

где L_i – реагенты; Z – их количество; α_{il} – подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_l ; величины в квадратных скобках – равновесные концентрации;

– уравнения материального баланса:

$$\sum_{j=1}^Y v_{ij} B_j = L_i, \quad (3.2)$$

где B_j – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты;

– уравнение закона действия масс: при исследовании комплексообразования в растворах используется метод постоянной ионной силы, что позволяет представить данное уравнение в виде:

$$[L_i] = 10^{lg\beta_i + \sum_{j=1}^Z \nu_{ij}lg[B_j]} \quad i = 1, 2, \dots, Z, \quad (3.3)$$

где β_i – концентрационная константа устойчивости ионной формы L_i .

Следующая стадия – параметрическая идентификация модели – заключается в нахождении таких значений неизвестных параметров, которые обеспечивают согласие рассчитанных по модели расчетных величин \hat{A}_{kl} с экспериментальными. При этом определяют стехиометрический состав химических форм и неизвестные константы образования. Решение задач данного этапа основано на минимизации критериальной функции (CF):

$$\min_{(\beta, \alpha)} U = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} F(w_{kl} \cdot \Delta_{kl}), \quad (3.4)$$

где w_{kl} – статистический вес измерения величины A_{kl} ; F – некоторая функция; $\Delta_{kl} = \hat{A}_{kl} - A_{kl}$ – невязка между вычисленной и измеренной величинами свойств равновесной системы; параметры β_i и α_{il} определяют как величины, обрабатывающие CF в минимум.

В программе CLINP 2.1 для параметрической идентификации физико-химической модели реализован подход М-оценивания Хьюберта [69]. В основе данного подхода лежит «модель грубых промахов», согласно которой критериальный минимум является суммой функций потерь:

$$F(\Delta) = \begin{cases} \frac{1}{2} \Delta^2, & |\Delta| \leq c \\ c|\Delta| - \frac{1}{2} c^2, & |\Delta| > c \end{cases}, \quad (3.5)$$

где c – константа, значение которой зависит от принятой интенсивности грубых промахов. При использовании М-оценок невязки разбивают на две группы: результаты нормальных наблюдений ($|\Delta| \leq c$) (функция (3.5) находится методом наименьших квадратов (МНК)) и результаты грубых ошибок ($|\Delta| > c$) (функция (3.5) вычисляется методом наименьших модулей (МНМ)). Таким образом, М-критерий Хьюберта, представляющий собой гибрид критериальных функций, ответствующих задачам МНК и МНМ, имеет вид:

$$\min \tilde{U}_{\beta, \alpha, \sigma} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} F\left(\frac{w_{kl} \cdot \Delta_{kl}}{\sigma}\right) \cdot \sigma + \sigma \cdot a \quad (3.6)$$

$$a = (N \cdot \Lambda - D) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial F(\Delta)}{\partial \Delta}\right)^2 \varphi(\Delta) d\Delta, \quad (3.7)$$

где σ – оценка квадратичного отклонения взвешенных невязок при их нормальном распределении; D – общее количество искомым параметров β_i и α_{il} ; $\varphi(\Delta)$ – функция плотности нормального распределения.

Для минимизации $\tilde{U}_{\beta, \alpha, \sigma}$ в программе CLINP 2.1 реализованы методы Гаусса–Ньютона и Ньютона. Параметры β_i и α_{ij} рассчитываются с использованием итерационного подхода.

Статистический аппарат программы CLINP 2.1 позволяет оценить погрешности проведенных вычислений (расчет оценочных дисперсий S^2 и их ковариаций) и определить избыточность предложенных математических моделей. Последнее осуществляется при анализе матрицы Якоби: при условии, что отношение минимального члена матрицы к максимальному не превышает $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-6}$ – математическая модель избыточной не является.

Далее имеет смысл более подробно остановиться на проведении первых двух этапов как наиболее важных при реализации алгоритма. Учитывая деление р.з.э. на две подгруппы в качестве примеров детального выбора модели и вычисления констант образования, можно ограничиться только двумя лантанидами. В качестве таковых были выбраны неодим, как представитель цериевой подгруппы, и гольмий, как представитель иттриевой подгруппы. Предполагалось, что остальные р.з.э. будут похожи на один из двух рассмотренных и не будут требовать очень детального анализа, а их модели будут аналогичны уже подобранным для неодима или гольмия.

3.2. Состояние ионов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

В основе проведенного эксперимента по изучению равновесных процессов, протекающих в растворе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при добавлении кислоты или щелочи, лежат данные рН-потенциометрического титрования. Исследования в растворе с концентрацией ГПВ неодима 10-го ряда (**ГПВ-Nd**) равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л проводили в присутствии фоновых электролитов NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 . Ионную силу поддерживали постоянной добавлением строго рассчитанного количества фонового электролита и варьировали в интервале $I = 0,1-1,2$ (в случае NaNO_3), $I = 0,1-1,0$ (в присутствии NaCl) и $I = 0,03-0,78$ моль/л (в случае Na_2SO_4 , что было обусловлено меньшей растворимостью последнего). Полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$, для растворов с ионной силой 0,1 моль/л (NaNO_3 ; NaCl) и 0,13 моль/л (Na_2SO_4) (рис. 3.1).

Кривые рН-потенциометрического титрования растворов ГПВ-Nd в присутствии различных фоновых электролитов имеют общий S-подобный характер и два неявно выраженных скачка в кислотных областях $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$, приблизительно равных 2 и 4 (рис. 3.1). Общий характер экспериментальных зависимостей рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ позволяет сделать предположение о возможности протекания аналогичных равновесных процессов во всех исследуемых системах.

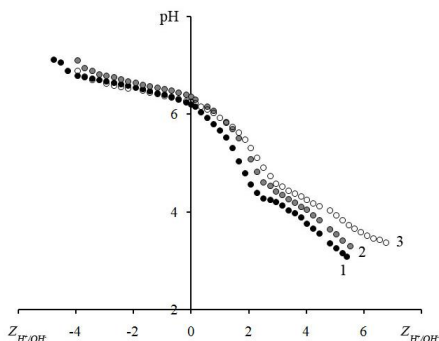


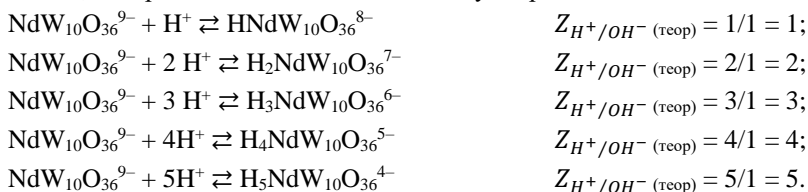
Рис. 3.1 Экспериментальные кривые потенциометрического титрования растворов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в системах с различными фоновыми электролитами: 1 – NaNO_3 ($I = 0,1$); 2 – NaCl ($I = 0,1$); 3 – Na_2SO_4 ($I = 0,13$ моль/л)

В подобной ситуации обоснованным является иллюстрация создания математической модели на примере только одной системы, в качестве которой была выбрана система с фоновым электролитом NaNO_3 ($I = 0,1$ моль/л). Математическое моделирование процессов проводили при помощи компьютерной программы CLINP 2.1 [63]. Критериями адекватности разработанных моделей и реально протекающих процессов были выбраны две величины:

1) $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{(\text{эксп.})} - \text{pH}_{(\text{выч.})}$, значение которой не должно превышать допустимую ошибку, равную 0,15 единиц pH;

2) критериальная функция (Criterion function) (CF), которая оценивает относительную погрешность проведенных вычислений, с учетом взвешенных невязок между рассчитанной и измеренной величиной.

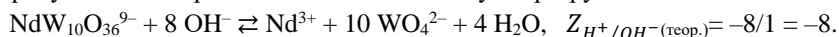
Наличие перегибов на кривой титрования при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 2$ и 4 позволяет предположить протекание процессов протонирования исходного аниона $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, которое и было положено в основу стартовой модели 1:



Ограничение образования протонированных форм исходного ГПВА до пентагидроаниона обусловлено граничным значением $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 5,28$ проведенного исследования, выше которого система становится гетерогенной. Результаты математического расчета по стартовой модели 1 приведены на рис. 3.2а

в виде зависимости рН от Z_{H^+/OH^-} . Как видно из уточненной кривой, предложенная модель адекватно описывает процессы, протекающие только в кислотном диапазоне исследований, т. е. при $Z_{H^+/OH^-} = 0,20-5,28$, а значение критериальной функции 875,20 является недопустимой величиной. Добавление к модели 1 гепта- и октапротонированного аниона показало ее избыточность (матрица Якоби) по сравнению со стартовой моделью.

Наличие гетерогенной области при $Z_{H^+/OH^-} < -4,76$ указывает на образование труднорастворимых соединений, вероятнее всего ортовольфрамата неодима, присутствие которого возможно лишь в случае разрушения ГПВА по схеме:



Обоснованность подобного предположения косвенно подтверждается сопоставлением произведения концентраций и произведения растворимости: $C_{\text{WO}_4^{2-}}^3 \cdot C_{\text{Nd}^{3+}}^2 > PP_{\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3}$; $1 \cdot 10^{-12} > 1,6 \cdot 10^{-22}$. Несмотря на оценочность такого расчета, обоснованным выглядело создание модели 2 (рис. 3.2б) с учетом процесса полного разрушения ГПВА неодима. Однако и эта модель была забракована по тем же соображениям, что и модель 1.

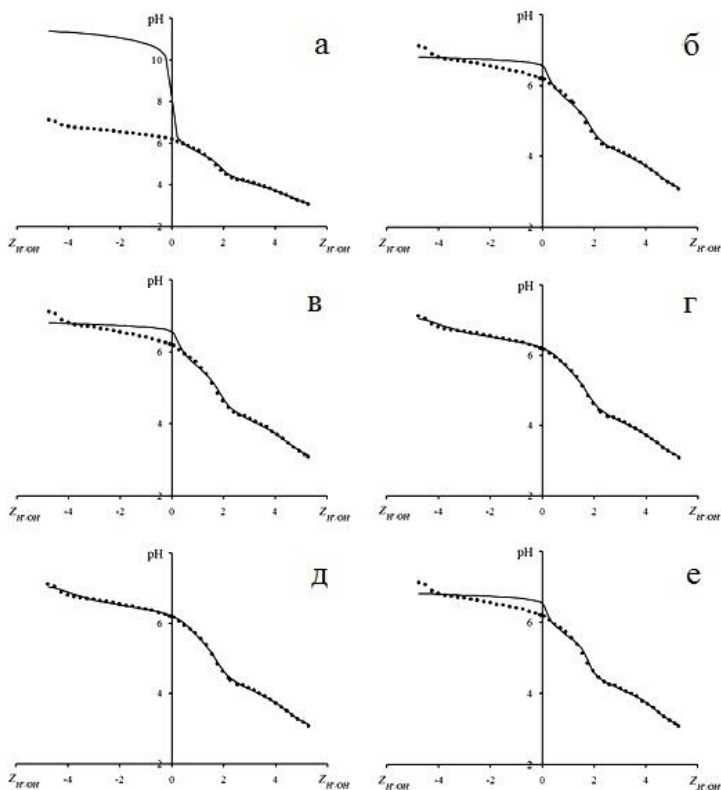
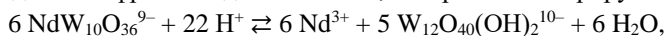


Рис. 3.2 Кривые потенциметрического титрования раствора $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л): точки – эксперимент; кривые – расчет; а – модель 1 (CF = 875,20); б – модель 2 (CF = 394,10); в – модель 3 (CF = 392,55); г – модель 4 (CF = 116,65); д – модель 5 (CF = 100,21); е – модель 6 (CF = 374,26)

При этом ΔpH оказалась больше 0,30 ед., также хоть и значительно, но не существенно, уменьшилось значение CF, которое в результате расчета стало составлять 394,10.

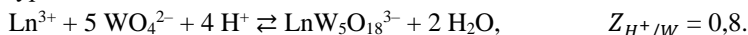
Несоответствие экспериментальных и вычисленных pH при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0-0,35$ можно объяснить разрушением $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ на катионы Nd(III) и ИПВА, образующиеся при низких кислотностях ($\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$), описанные в [70–73]. В начале, в модель 2, как наиболее вероятный, был введен процесс образования аниона паравольфрамата Б и катионов неодима из исходного декавольфрамонедимат-аниона, который иллюстрируется схемой:



$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = 22/6 = 3,67.$$

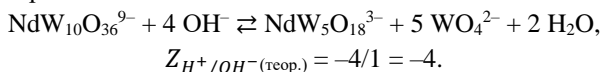
Расчет по модели 3 (рис. 3.2в), включающей эти частицы, практически ничего не изменил по сравнению с моделью 2. Близость расчетных значений, полученных по моделям 2 и 3, скорее всего, говорит о том, что введение в модель аниона паравольфрамата Б делает ее избыточной.

Невозможность совместного присутствия ионов неодима и ИПВА было определяющим в основе предположения об образовании в растворе ГПВ-Nd гетерополисоединений другого состава, в строении которых катион лантанида также выступает гетероатомом. В имеющихся литературных данных для растворов гольмия [56] и эрбия [55] была предложена схема образования ГПВА 5-го ряда по уравнению:



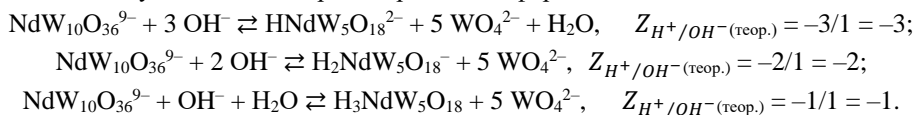
Существование пентавольфрамолантанидатов ранее было подтверждено синтезом таллиевых соединений, а также выводом о кинетической устойчивости комплексных анионов состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{W}_5\text{O}_{18})]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}$) в водных растворах, показанной на основании результатов ЯМР [74].

Поэтому вполне обоснованным было расширение модели 3 добавлением в нее процесса образования ГПА $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$:



Компьютерная обработка модели 4 (рис. 3.2г) показала правильность сделанного предположения, о чем свидетельствует значение $\Delta \text{pH} < 0,15$ во всем диапазоне проведенных исследований $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,76-5,28$ и уменьшение критериальной функции до 116,19, что является уже достаточно приемлемым, с учетом наличия 133 точек на кривой титрования.

Если согласиться с присутствием в растворе аниона $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, то следующим этапом математического моделирования должно быть рассмотрение возможности существования протонированных форм данного ГПА:

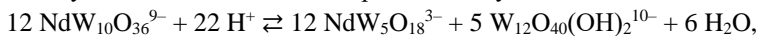


В результате модель 5 включала в себя два набора в различной степени протонированных ГПА: $\text{H}_n\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 1-5$) и $\text{H}_m\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0-2$), а также разрушение ГПВА до мономерных ионов Nd^{3+} и WO_4^{2-} . Расчет по приведенной модели 5 представлен в виде зависимости pH от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ (рис. 3.2д). Как можно видеть, совпадение уточненной и экспериментальной кривой, как и в случае с моделью 4, является практически полным.

Поэтому перед окончательным выводом об использовании модели 5 проведен, руководствуясь статистическим аппаратом программы CLINP 2.1, более

детальный анализ. Во-первых, величина критериальной функции уменьшилась на 16 единиц и стала составлять 100,21, что свидетельствует о более точном описании процессов в исследуемом растворе и говорит в пользу этой модели. Во-вторых, концентрационная константа, определяющая мольное содержание реагирующих веществ, рассчитанная для реакции образования $\text{HNdW}_5\text{O}_{18}^{2-}$ найдена со слишком большой величиной дисперсии ($S^2 \approx 1 \cdot 10^6$), что говорит либо о полном отсутствии данной частицы в моделируемой системе, либо об ее низком содержании (менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), что практически является одним и тем же. В-третьих, анализ матрицы Якоби показал, что модель 5 является избыточной. Таким образом, все говорит в пользу удаления из модели реакции образования монопротонированного пентавольфрамонедимат-аниона, что приводит к ее упрощению с сохранением значения CF и устранением избыточности.

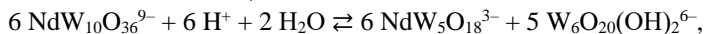
После выбора основных анионов интерес представляла проверка гипотезы о существовании в растворе ИПВА совместно с ГПВА 5-го ряда (модель 6). Это возможно в случае протекания процессов, в которых ИПВА образуется в результате разложения декавольфрамолантанидатов, а не в результате реакции самосборки из мономерного ортовольфрамат аниона. Их выбор, как и в случае модели 2, обусловлен слабощелочной реакцией изученной системы:



$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = 12/22 = 1,83;$$



$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = 12/7 = 1,71;$$

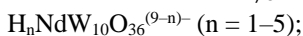


$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = 6/6 = 1,00.$$

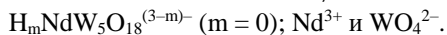
Статистические характеристики, полученные для модели 6 (рис. 3.2е), очень близки с таковыми для модели 2, поэтому и причина выбраковки этих моделей одинакова.

Детально проанализировав описанные выше модели, можно сделать вывод о том, что уточненная модель 5 наиболее адекватно отображает соответствие процессов, предложенного в ней межкатионного взаимодействия и реакций, протекающих в исследуемом растворе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$. Модель 5 была определена как базовая и предполагала образование в растворе следующих ионных форм ГПВА [75]:

– в кислотном диапазоне исследований ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0-5,28$):



– в щелочном диапазоне исследований ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -4,76-0$):



Компьютерная обработка по базовой модели 5 для различных систем иногда требовала уточнений. В основном проводилась выбраковка ГПВА, содер-

жание которых составляло менее $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и вычислялось с недопустимо большой погрешностью. Например, в модели 5 ($C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии фонового электролита $NaNO_3$ по этой причине был удален анион $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$.

Вычисленные в результате математического моделирования значения логарифмов концентрационных констант процессов, протекающих в растворе гетерополивольфрамонедимата 10-го ряда, позволили рассчитать равновесные концентрации комплексных анионов в растворе и построить диаграммы распределения ионных форм – зависимость мольной доли ионов (α) от величины Z_{H^+/OH^-} (рис. 3.3).

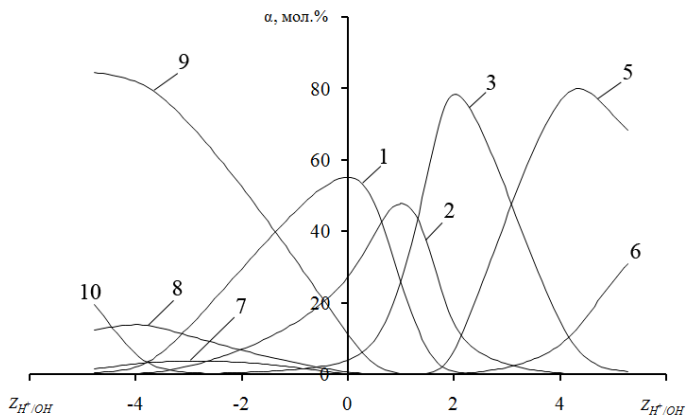


Рис. 3.3 Диаграмма распределения ионов в растворе $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ ($C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; фоновый электролит $NaNO_3$; $I = 0,1$ моль/л):
 1 – $NdW_{10}O_{36}^{9-}$; 2 – $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$; 3 – $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$; 4 – $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$;
 5 – $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$; 6 – $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$; 7 – $H_2NdW_5O_{18}^{-}$;
 8 – $NdW_5O_{18}^{3-}$; 9 – WO_4^{2-} ; 10 – Nd^{3+}

Анализ диаграммы указывает на пошаговое протонирование исходного $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ в кислой области, а максимумы содержания в разной степени протонированных ионных форм практически совпадают с теоретически рассчитанными Z_{H^+/OH^-} их образования. В наибольших количествах, приблизительно равных 80 %, в исследуемой системе образуются анионы $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$ (при $Z_{H^+/OH^-} = 2,04$) и $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$ ($Z_{H^+/OH^-} = 4,36$), что и соответствует двум перегибам на экспериментально полученной кривой рН-метрического исследования. В щелочной области наблюдается образование частиц $H_2NdW_5O_{18}^{-}$ и $NdW_5O_{18}^{3-}$, максимальное содержание в растворе которых невелико и составляет приблизительно 4 и 14 мол. % соответственно. На кривой изменения содержания ортовольфрамат-анионов могут быть выделены две зоны: интервал

$Z_{H^+/OH^-} \approx -3,92 - 0$, в котором наблюдается достаточно резкое увеличение мольной доли ортовольфрамат-аниона ($\Delta\alpha/\Delta Z_{H^+/OH^-} = 17,83$), и интервал $Z_{H^+/OH^-} \approx -4,76 - (-3,92)$, в котором наблюдается более медленное изменение $\alpha(WO_4^{2-})$: ($\Delta\alpha/\Delta Z_{H^+/OH^-} = 6,26$). Подобный характер зависимости может быть объяснен тем, что разрушение исходного ГПВ–Nd с образованием ГПВ 5-го ряда и ортовольфрамат-аниона в щелочном диапазоне до $Z_{H^+/OH^-} \approx -4$ протекает в более полной степени, чем разрушение всех ГПВ до мономерных частиц, которое, согласно диаграмме, только начинается при данном значении Z_{H^+/OH^-} .

Изменение концентрации солевого фона в растворах ГПВ–Nd с $C_{NdW_{10}O_{36}^{2-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л привело к незначительному изменению величины pH исходного раствора и смещению величины Z_{H^+/OH^-} кислотного и щелочного диапазонов. Несмотря на «сдвинутые» границы проведения титрования, общий ход кривых остался аналогичным с ранее рассмотренной. Возможность протекания реакций образования новых ГПВА была исключена, и разработанная базовая модель 5 была использована при варьируемых значениях ионных сил ($I = 0,2 - 1,2$ моль/л). Следует отметить, что в растворах со значениями $I = 0,8$ и $1,0$ в заметных количествах образуются анионы $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$, что не наблюдалось ранее в растворах с небольшими значениями ионных сил, а очень низкое содержание (менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) частицы $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$ позволило исключить ее образование из модели.

В результате проведенного компьютерного расчета были вычислены логарифмы концентрационных констант процессов образования ГПВА и процессов их разложения, а также величины их остаточных дисперсий, значения которых обобщены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_c$) процессов, протекающих в системе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9$ при $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит NaNO_3) и величины остаточных дисперсий (S^2) [76]

№	Процесс	$\lg K_c (S^2)$ при ионной силе I (моль/л)									
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4	I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2		
1	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	5,90 (1,5·10 ⁻³)	6,29 (8,9·10 ⁻⁴)	6,21 (1,2·10 ⁻³)	6,41 (1,9·10 ⁻³)	6,30 (1,9·10 ⁻³)	6,22 (1,2·10 ⁻²)	6,01 (8,4·10 ⁻³)	5,96 (8,0·10 ⁻³)		
2	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	11,28 (4,9·10 ⁻⁴)	11,49 (4,9·10 ⁻⁴)	11,20 (6,8·10 ⁻⁴)	11,38 (1,2·10 ⁻³)	11,12 (1,2·10 ⁻³)	10,90 (7,7·10 ⁻³)	10,53 (4,9·10 ⁻³)	10,60 (4,6·10 ⁻³)		
3	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	—	—	—	—	—	14,30 (2,4·10 ⁻²)	13,26 (9,9·10 ⁻²)	—		
4	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	19,47 (8,8·10 ⁻⁴)	18,82 (1,2·10 ⁻³)	18,82 (1,2·10 ⁻³)	18,79 (2,2·10 ⁻³)	18,26 (2,2·10 ⁻³)	17,47 (1,3·10 ⁻²)	16,34 (2,6·10 ⁻²)	16,46 (7,3·10 ⁻¹)		
5	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	22,25 (2,3·10 ⁻³)	21,18 (1,5·10 ⁻²)	21,18 (1,5·10 ⁻²)	21,43 (1,4·10 ⁻²)	20,06 (2,1·10 ⁻¹)	—	—	24,03 (1,6·10 ⁻²)		
6	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^- + 5\text{WO}_4^{2-}$	-13,18 (7,5·10 ⁻³)	-13,11 (3,0·10 ⁻³)	-12,78 (2,6·10 ⁻³)	-12,73 (3,7·10 ⁻³)	-12,55 (3,3·10 ⁻³)	-12,18 (1,7·10 ⁻²)	-12,32 (1,2·10 ⁻²)	-12,60 (1,5·10 ⁻²)		
7	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,98 (7,3·10 ⁻⁴)	-26,35 (6,3·10 ⁻⁴)	-26,07 (1,0·10 ⁻³)	-26,21 (1,6·10 ⁻³)	-26,00 (1,7·10 ⁻³)	-25,61 (1,1·10 ⁻²)	-25,89 (1,3·10 ⁻²)	-26,17 (1,8·10 ⁻²)		
8	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-54,69 (4,2·10 ⁻³)	-55,42 (3,8·10 ⁻³)	-54,99 (5,4·10 ⁻³)	-55,25 (9,2·10 ⁻³)	-54,78 (9,7·10 ⁻³)	-53,98 (5,3·10 ⁻²)	-54,09 (5,3·10 ⁻²)	-54,28 (8,0·10 ⁻²)		

Описанная ранее базовая модель 5 была апробирована для системы с $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и концентрацией $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в присутствии фонового электролита NaCl и величины ионной силы $I = 0,1$ моль/л.

Результат моделирования показал, что использованная модель адекватно описывает процессы в исследуемом растворе и не требует дальнейших уточнений, о чем свидетельствует соответствие значений $\text{pH}_{\text{экс.}}$ и $\text{pH}_{\text{выч.}}$ (рис. 3.4а) и величина критериальной функции равная 25,26.

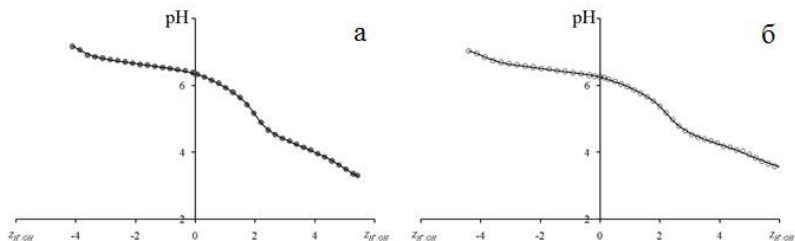


Рис. 3.4 Кривые потенциметрического титрования раствора $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (точки – эксперимент, кривые – уточнение):
 а – фоновый электролит NaCl , $I = 0,1$ моль/л ($\text{CF} = 25,26$);
 б – фоновый электролит Na_2SO_4 , $I = 0,13$ моль/л ($\text{CF} = 45,17$)

В случае моделирования процессов в растворе ГПВ–Nd, протекающих при добавлении солевого фона Na_2SO_4 ($I = 0,13$ моль/л), базовая модель была расширена введением реакций образования анионов $\text{H}_6\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ и $\text{H}_7\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$, так как граничное значение $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 6,70$ в данном исследовании не исключает образования данных частиц. Однако, при $I = 0,13$ моль/л (Na_2SO_4) из модели пришлось удалить реакции образования анионов $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ и $\text{H}_6\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ в связи с тем, что их молярные концентрации при теоретической кислотности образования имеют очень малое значение. При этом удалось ликвидировать избыточность модели без значимых изменений в статистическом аппарате, а хорошее значение критериальной функции осталось практически без изменений $\text{CF} = 45,17$ (рис. 3.4б).

Полученные значения десятичных логарифмов концентрационных констант для протекающих в растворе реакций позволили рассчитать равновесные концентрации частиц, присутствующих в исследуемой системе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, и были использованы для построения диаграмм распределения ионов в растворе в присутствии NaCl (рис. 3.5а) и Na_2SO_4 (рис. 3.5б). То, что на диаграммах нет некоторых из протонированных частиц, не указывает на их отсутствие в равновесиях, а лишь свидетельствует об их незначительном содержании.

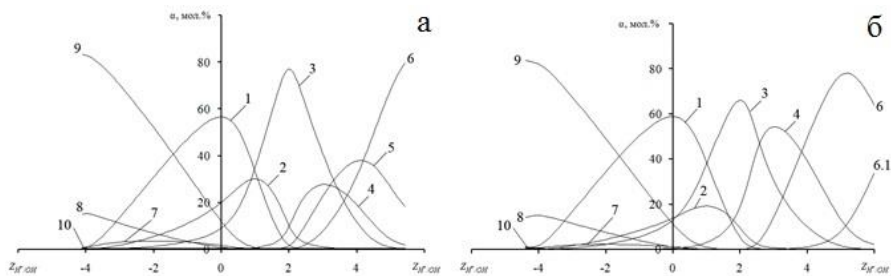


Рис. 3.5 Диаграммы распределения ионов ($C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л):

а – фоновый электролит NaCl ($I = 0,1$ моль/л); б – Na_2SO_4 ($I = 0,13$ моль/л):

- 1 – $NdW_{10}O_{36}^{9-}$; 2 – $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$; 3 – $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$; 4 – $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$;
 5 – $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$; 6 – $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$; 6.1 – $H_7NdW_{10}O_{36}^{2-}$; 7 – $H_2NdW_5O_{18}^-$;
 8 – $NdW_5O_{18}^{3-}$; 9 – WO_4^{2-} ; 10 – Nd^{3+}

Сравнительный анализ полученных зависимостей мольных долей ионов в растворе от величины Z_{H^+/OH^-} показывает их общий характер. В исходной точке титрования ($Z_{H^+/OH^-} = 0$) исследуемая система характеризуется присутствием смеси ГПВА: анион $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ содержится в максимальном количестве до 57–59 мол. %, содержание монопротонированного аниона варьируется от 27,3 мол. % ($NaNO_3$) до 8,9 мол. % ($NaCl$), а количество иона $H_2NdW_{10}O_{36}^{9-}$ составляет менее 13 мол. %. Интересным отличием полученных диаграмм является присутствие в достаточно большом количестве частицы $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$ (фоновые электролиты $NaCl$ и Na_2SO_4), содержание которой достигает 80 мол. %, а также образование гептапротонированного ГПВ–Nd (около 56 мол. %) в растворе с фоновым электролитом Na_2SO_4 . Анализируя распределения ионных форм в растворах ГПВ–Nd с концентрацией $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в присутствии различных фоновых электролитов ($NaNO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4 с $I \approx 0,1$ моль/л) можно отметить следующие закономерности (рис. 3.6):

1) содержание основного аниона $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ в начальной точке титрования практически одинаково и варьируется в диапазоне 55–65 мол. %, что, вероятно, свидетельствует об отсутствии существенного влияния природы частиц солевого фона на степень гидролиза исходного ГПВА;

2) при $Z_{H^+/OH^-} = 0$ количественный состав исходной смеси изменяется от присутствия фонового электролита: в ряду $Na_2SO_4 - NaCl - NaNO_3$ мольные доли аниона $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ уменьшаются, а $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$ и $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$ – увеличиваются;

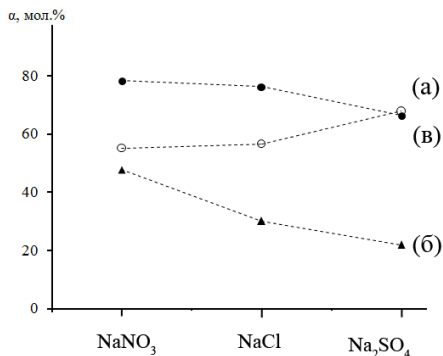


Рис. 3.6 Максимальные молярные доли: а – $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; б – $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; в – $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ в растворах $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I \approx 0,1$ моль/л) с различными фоновыми электролитами (NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4)

3) максимальное количество образующейся частицы $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ во всех исследуемых системах имеет достаточно большое близкое по величине значение и составляет порядка 66–78 мол. %.

Варьирование ионной силы раствора ГПВ–Nd фоновыми электролитами NaCl ($I = 0,1$ – $1,0$ моль/л) и Na_2SO_4 ($I = 0,032$ – $0,78$ моль/л) незначительно повлияло на величины pH исходных растворов и протяженность области проведения титрования. Сохранение общего характера кривых титрования растворов ГПВ–Nd для растворов с меньшими и большими значениями ионной силы позволяет предположить отсутствие ГПВА, состав и структура которых будет существенно отличаться от рассмотренных ранее. Таким образом, базовая для NaCl и уточненная для Na_2SO_4 модели были использованы при компьютерной обработке реакций в растворах с различными ионными силами. Полученные в результате моделирования значения логарифмов концентрационных констант для рассмотренных реакций и величины остаточных дисперсий приведены в табл. 3.2 (фоновый электролит NaCl) и табл. 3.3 (фоновый электролит Na_2SO_4).

Безусловный интерес представляет изучение влияния изменения концентрации на характер протекания процессов в растворе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$. В качестве фонового электролита для проведения подобных исследований был выбран нитрат натрия, а величина ионной силы варьировалась в тех же пределах ($I = 0,1$ – $1,2$ моль/л), как и в случае с концентрацией ГПВ–Nd, равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а обсуждение полученных результатов будет представлено в разделах 3.3–3.4.

3.3. Состояние ионов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Проведенные рН-потенциметрические исследования взаимодействий в растворах $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в присутствии фонового электролита NaNO_3 ($I = 0,1$ моль/л) представлены в виде зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ ($\text{CF}=127,98$) (рис. 3.7).

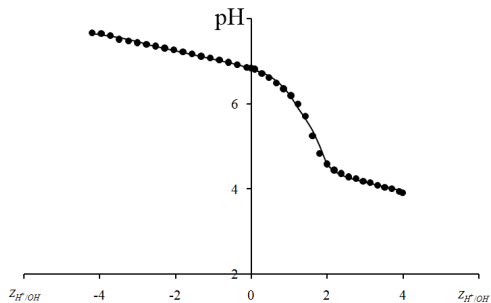


Рис. 3.7 Кривая потенциметрического титрования раствора $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$
 $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л)
 (точки – эксперимент; кривые – уточнение)

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе NdW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{NdW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ моль/л (фоновый электролит NaCl) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)					
		I=0.1	I=0.2	I=0.3	I=0.4	I=0.5	I=1.0
1	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + H ⁺ ⇌ HNdW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	5,89 (4,5·10 ⁻⁴)	5,76 (1,6·10 ⁻³)	5,95 (6,9·10 ⁻⁴)	6,02 (1,2·10 ⁻³)	5,85 (5,9·10 ⁻⁴)	5,77 (6,6·10 ⁻⁴)
2	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁷⁻	11,90 (5,5·10 ⁻⁵)	11,95 (1,3·10 ⁻⁴)	11,72 (1,6·10 ⁻⁴)	11,80 (3,5·10 ⁻⁴)	11,57 (1,3·10 ⁻⁴)	11,46 (1,6·10 ⁻⁴)
3	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁶⁻	16,11 (3,9·10 ⁻⁴)	16,64 (2,7·10 ⁻⁴)	15,45 (1,9·10 ⁻³)	15,47 (2,5·10 ⁻³)	15,03 (1,9·10 ⁻³)	14,67 (2,5·10 ⁻³)
4	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4H ⁺ ⇌ H ₄ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁵⁻	20,41 (1,6·10 ⁻⁴)	–	19,66 (6,1·10 ⁻⁴)	19,47 (1,3·10 ⁻³)	18,98 (9,0·10 ⁻⁴)	18,51 (9,2·10 ⁻⁴)
5	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 5H ⁺ ⇌ H ₅ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁴⁻	24,34 (1,3·10 ⁻⁴)	24,71 (2,4·10 ⁻⁴)	23,36 (4,1·10 ⁻⁴)	23,19 (7,6·10 ⁻⁴)	22,63 (4,0·10 ⁻⁴)	21,90 (2,6·10 ⁻⁴)
6	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2OH ⁻ ⇌ H ₂ NdW ₅ O ₁₈ ⁻ + 5WO ₄ ²⁻	-13,46 (6,7·10 ⁻⁴)	-13,51 (1,8·10 ⁻³)	-13,16 (1,0·10 ⁻³)	-12,88 (1,3·10 ⁻³)	-12,90 (8,4·10 ⁻⁴)	-12,83 (5,7·10 ⁻⁴)
7	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4OH ⁻ ⇌ NdW ₅ O ₁₈ ³⁻ + 5WO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-26,47 (8,5·10 ⁻⁵)	-26,49 (2,0·10 ⁻⁴)	-26,44 (2,4·10 ⁻³)	-26,44 (4,9·10 ⁻⁴)	-25,98 (2,0·10 ⁻⁴)	-26,57 (4,4·10 ⁻⁴)
8	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 8OH ⁻ ⇌ Nd ³⁺ + 10WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	-56,42 (1,8·10 ⁻³)	-56,46 (4,5·10 ⁻³)	-55,80 (5,5·10 ⁻³)	-55,26 (5,8·10 ⁻³)	-54,76 (4,1·10 ⁻³)	-55,18 (3,5·10 ⁻³)

Таблица 3.3

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_c) процессов, протекающих в системе NdW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{NdW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ М (фоновый электролит Na₂SO₄) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _c (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I=0,032	I=0,065	I=0,13	I=0,16	I=0,195	I=0,26	I=0,52	I=0,78		
1	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + H ⁺ ⇌ HNdW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	5,53 (2,5·10 ⁻³)	5,68 (1,6·10 ⁻³)	5,62 (2,7·10 ⁻³)	5,39 (4,0·10 ⁻³)	5,38 (1,8·10 ⁻²)	5,39 (3,9·10 ⁻²)	5,51 (4,7·10 ⁻²)	5,52 (3,3·10 ⁻²)		
2	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁷⁻	11,73 (1,1·10 ⁻⁴)	11,84 (7,7·10 ⁻⁵)	11,83 (1,3·10 ⁻⁴)	11,95 (5,2·10 ⁻⁵)	11,95 (2,6·10 ⁻⁴)	12,03 (5,2·10 ⁻⁴)	12,04 (1,1·10 ⁻³)	11,98 (9,0·10 ⁻⁴)		
3	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁶⁻	16,34 (6,1·10 ⁻⁴)	16,54 (4,5·10 ⁻⁴)	16,66 (3,4·10 ⁻⁴)	16,75 (2,8·10 ⁻⁴)	16,62 (1,5·10 ⁻³)	16,66 (3,2·10 ⁻³)	16,63 (4,6·10 ⁻³)	16,55 (4,9·10 ⁻³)		
4	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4H ⁺ ⇌ H ₄ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁵⁻	20,47 (6,8·10 ⁻⁴)	20,23 (5,3·10 ⁻³)	-	20,47 (2,9·10 ⁻³)	20,48 (7,0·10 ⁻³)	20,70 (1,0·10 ⁻²)	20,84 (2,9·10 ⁻³)	20,67 (6,4·10 ⁻³)		
5	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 5H ⁺ ⇌ H ₅ NdW ₁₀ O ₃₆ ⁴⁻	24,61 (3,1·10 ⁻⁴)	24,77 (6,2·10 ⁻⁴)	25,25 (2,5·10 ⁻⁴)	25,31 (1,8·10 ⁻⁴)	25,03 (1,0·10 ⁻³)	24,55 (1,3·10 ⁻³)	-	23,92 (1,1·10 ⁻¹)		
6	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 6H ⁺ ⇌ H ₆ NdW ₁₀ O ₃₆ ³⁻	-	27,04 (8,7·10 ⁻²)	-	-	-	-	-	-		
7	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 7H ⁺ ⇌ H ₇ NdW ₁₀ O ₃₆ ²⁻	30,07 (3,2·10 ⁻³)	30,70 (3,6·10 ⁻³)	32,08 (3,1·10 ⁻⁴)	32,34 (1,4·10 ⁻⁴)	32,21 (6,6·10 ⁻⁴)	32,53 (1,4·10 ⁻³)	32,72 (2,7·10 ⁻³)	32,36 (2,1·10 ⁻³)		
8	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 20H ⁺ ⇌ H ₂ NdW ₅ O ₁₈ ²⁻ + 5WO ₄ ²⁻	-13,66 (1,7·10 ⁻³)	-13,41 (6,7·10 ⁻⁴)	-13,43 (3,9·10 ⁻³)	-13,69 (2,2·10 ⁻³)	-13,83 (2,2·10 ⁻²)	-	-14,07 (1,5·10 ⁻¹)	-13,61 (3,1·10 ⁻²)		
9	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 40H ⁺ ⇌ NdW ₅ O ₁₈ ³⁻ + 5WO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-26,65 (1,9·10 ⁻⁴)	-26,51 (1,5·10 ⁻⁴)	-25,90 (2,1·10 ⁻⁴)	-26,37 (9,4·10 ⁻⁵)	-26,24 (4,7·10 ⁻³)	-26,18 (1,3·10 ⁻³)	-26,50 (1,9·10 ⁻³)	-26,36 (1,4·10 ⁻³)		
10	NdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 80H ⁺ ⇌ Nd ³⁺ + 10WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	-57,12 (4,3·10 ⁻³)	-56,46 (1,1·10 ⁻³)	-54,89 (1,5·10 ⁻³)	-55,70 (8,1·10 ⁻⁴)	-55,52 (4,0·10 ⁻³)	-55,20 (8,5·10 ⁻³)	-55,99 (1,8·10 ⁻²)	-55,54 (1,3·10 ⁻²)		

Как видно из приведенной кривой, увеличение концентрации исходного ГПВ–Nd привело к увеличению величины pH исходного раствора и сузило область гомогенности, которая лежит в пределах $Z_{H^+/OH^-} = -4.19 - 4.0$. Кривая pH-потенциометрического титрования, в целом, имеет общий вид с рассмотренной ранее для системы с $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (солевой фон $NaNO_3$, $I = 0,1$ моль/л) (рис. 3.1), что позволяет сделать предположение об отсутствии кардинальных изменений в процессах, протекающих в исследуемой системе. Следовательно, для математического моделирования равновесных переходов была использована базовая модель 5, включающая процессы:

– протонирования в кислотном диапазоне исследований:



– образования ГПА 5-го ряда $H_2NdW_5O_{18}^{3-}$ и $NdW_5O_{18}^{3-}$ из исходного $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ и дальнейшего разрушения всех комплексных анионов до ионов Nd^{3+} и WO_4^{2-} .

Адекватность базовой модели реальному процессу подтверждается соответствием в уточненных и экспериментальных значениях pH ($\Delta pH < 0,15$) (рис. 3.7) и величиной критериальной функции ($CF = 127,98$).

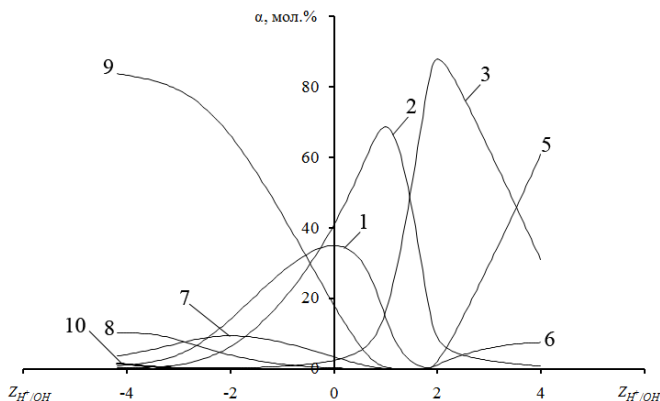


Рис. 3.8 Диаграмма распределения ионов в растворе $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ ($C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, фоновый электролит $NaNO_3$ ($I = 0,1$ моль/л)):

- 1 – $NdW_{10}O_{36}^{9-}$; 2 – $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$; 3 – $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$; 4 – $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$;
 5 – $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$; 6 – $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$; 7 – $H_2NdW_5O_{18}^{3-}$;
 8 – $NdW_5O_{18}^{3-}$; 9 – WO_4^{2-} ; 10 – Nd^{3+}

Значения равновесных концентраций ионов, присутствующих в растворе ГПВ–Nd с $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит $NaNO_3$ ($I = 0,1$ моль/л)), рассчитанные в программе CLINP 2.1 из величин логарифмов концентрацион-

ных констант процессов, предложенных для описания равновесных переходов ионных форм, были использованы для построения зависимостей мольных долей частиц (α , %) от величины Z_{H^+/OH^-} (рис. 3.8).

При сравнении аналогичного ионного распределения в растворе с $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, можно отметить изменение содержания основных ГПВ–Nd: уменьшение мольной доли апротонного декавольфрамоннеодимата(III), приблизительно в 1,6 раза; увеличение количества дипротонного ГПВА в 1,5 раза. Доминирующими по содержанию ионами в кислотной области исследований являются анионы $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$ и $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$, максимальные мольные доли которых составляют 67 и 86 мол. %, наблюдающиеся в растворе при значениях Z_{H^+/OH^-} равных 0,90 и 1,90, соответственно. Интересной особенностью является значительное уменьшение (практически в 10 раз) содержания аниона $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$ по сравнению с раствором с $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 3.3), для которого последний был определен как один из основных, образующихся в кислотном диапазоне ($Z_{H^+/OH^-} \approx 4$). Как видно из приведенной на рис. 3.7 диаграммы, процессы образования тетра- и пентапротонированных анионов начинаются практически одновременно ($Z_{H^+/OH^-} \approx 2$), предположительно из $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$, образование и расход которого в растворе скорее всего происходят настолько быстро, что содержание трипротонированного аниона не фиксируется. При этом, вероятно, процессы образования частиц $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$ и $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$ протекают параллельно из $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$, и на границе кислотного диапазона исследований содержание $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$ монотонно возрастает до 59,4 мол. %, (7,4 мол. %), а содержание $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$ стремится к насыщению.

Характер процессов, протекающих в щелочной области исследования системы с $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, по своему качественному составу аналогичен процессам в растворе при $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однако, количественное содержание ГПВА 5-го ряда заметно отличается. Соотношение мольных долей анионных форм $NdW_5O_{18}^{3-} : H_2NdW_5O_{18}^-$ в растворе с концентрацией ГПВ–Nd равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л практически равно 1 : 1, а в растворе с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет приблизительно 4 : 1. Увеличение содержания ортовольфрамат-иона (до 84 мол. %) и катионов неодима (до 1,5 мол. %) происходит аналогично с рассмотренными ранее диаграммами, что подтверждает разрушение различных форм ГПВ до мономерных ионов.

Влияние концентрации фонового электролита $NaNO_3$ ($I = 0,2-1,2$ моль/л) на процессы, протекающие в растворе, рассматривалось с помощью базовой модели. Сравнительный анализ полученных в результате моделирования данных показал, что с целью ликвидации избыточности модели для $I \geq 0,2$ моль/л

следует исключить рассмотрение образования тетрагидродекавольфрамоннеодимат(III)-аниона. Можно предположить, что увеличение ионной силы в растворе приводит к более быстрому переходу $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ при добавлении кислоты в анион $\text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$ и, как следствие, концентрация тетрапротонированного аниона составляет менее $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что равнозначно его отсутствию.

Таким образом после минимальной выбраковки в качестве рабочей была использована все та же модель 5, включающая в свой состав следующий набор в разной степени протонированных декавольфрамоннеодиматов(III) десятого и пятого рядов, ортовольфраамат-анион и катион Nd^{3+} : 1 – $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, 2 – $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, 3 – $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, 5 – $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, 6 – $\text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, 7 – $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^-$, 8 – $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – Nd^{3+} (номера ионов сохранены такими, как в подписях к рисункам).

Рассчитанные величины десятичных логарифмов концентрационных констант для реакций, протекающих в исследуемом растворе с $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при разных ионных силах ($I = 0,2-1,2$ моль/л), а также значения остаточных дисперсий обобщены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_с) процессов, протекающих в системе NdW₁₀O₃₆⁹⁻ при $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²) [75]

№	Процесс	lgK _с (S ²) при полной силе I (моль/л)									
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4	I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2		
1	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + H^+ \rightleftharpoons HNdW_{10}O_{36}^{8-}$	6,89 (1,2·10 ⁻³)	6,81 (3,4·10 ⁻³)	6,73 (2,8·10 ⁻³)	6,36 (2,3·10 ⁻³)	6,65 (2,9·10 ⁻³)	6,48 (2,9·10 ⁻³)	6,39 (2,9·10 ⁻³)	6,28 (2,4·10 ⁻³)		
2	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$	12,48 (7,5·10 ⁻⁴)	11,84 (2,2·10 ⁻³)	11,65 (1,9·10 ⁻³)	11,08 (1,4·10 ⁻³)	11,53 (1,9·10 ⁻³)	11,15 (2,1·10 ⁻³)	10,99 (2,1·10 ⁻³)	10,86 (1,8·10 ⁻³)		
3	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$	19,77 (8,0·10 ⁻²)	—	—	—	—	—	—	—		
4	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$	24,63 (2,0·10 ⁻³)	22,87 (6,0·10 ⁻³)	22,48 (4,2·10 ⁻³)	21,57 (4,8·10 ⁻³)	22,16 (5,0·10 ⁻³)	21,28 (6,8·10 ⁻³)	20,75 (7,1·10 ⁻³)	20,60 (6,4·10 ⁻³)		
5	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 20H^+ \rightleftharpoons H_2NdW_5O_{18}^{5-} + 5WO_4^{2-}$	-13,88 (1,9·10 ⁻³)	-13,93 (5,5·10 ⁻³)	-13,64 (4,2·10 ⁻³)	-14,01 (4,3·10 ⁻³)	-13,86 (4,8·10 ⁻³)	-13,48 (3,2·10 ⁻³)	-13,59 (3,3·10 ⁻³)	-13,62 (2,7·10 ⁻³)		
6	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 40H^+ \rightleftharpoons NdW_5O_{18}^{3-} + 5WO_4^{2-} + 2H_2O$	-28,73 (1,1·10 ⁻³)	-29,25 (1,8·10 ⁻²)	-29,02 (4,0·10 ⁻²)	-29,41 (6,2·10 ⁻²)	-30,28 (4,5·10 ⁻³)	—	—	—		
7	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 80H^+ \rightleftharpoons Nd^{3+} + 10WO_4^{2-} + 4H_2O$	-59,89 (8,1·10 ⁻³)	-59,89 (3,8·10 ⁻²)	-58,86 (2,2·10 ⁻²)	-59,58 (6,4·10 ⁻²)	-59,51 (4,7·10 ⁻²)	-57,93 (3,9·10 ⁻²)	-58,34 (6,7·10 ⁻²)	-58,38 (6,5·10 ⁻²)		

3.4. Состояние ионов $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Приведенное выше изучение процессов, протекающих в растворе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при добавлении кислоты и щелочи, не предполагало внесения существенных изменений в модель, иллюстрирующую протекание данных реакций. С целью подтверждения подобного предположения были рассмотрены полученные результаты проведенного рН-потенциметрического титрования исследуемой системы с концентрацией ГПВА $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 3.9) в присутствии фонового электролита NaNO_3 , при значении ионной силы $I = 0,1$ моль/л ($CF=73,47$).

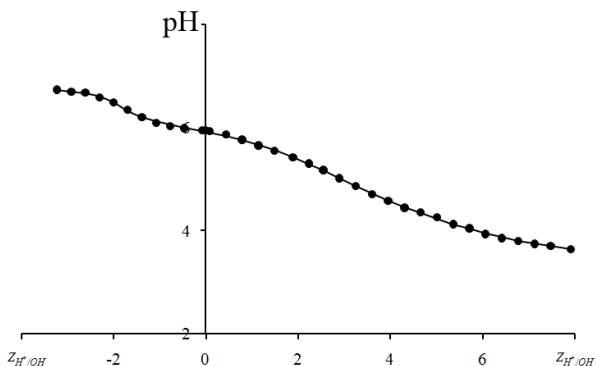


Рис. 3.9 Кривые потенциметрического титрования раствора $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л; точки – эксперимент; кривые – уточнение)

Несмотря на достаточно существенные смещения границ проведенных исследований, кривая рН-потенциметрического титрования имеет общий характер с аналогичной зависимостью для раствора ГПВ–Nd с общей концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 3.1). Однако, значительное увеличение $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 7,92$ в кислотном диапазоне, возможно, определяется образованием в растворе высокопротонированных форм ГПВА, таких, как $\text{H}_6\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ и $\text{H}_7\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$. Таким образом, базовая модель 5 была расширена и включала образование следующих ионных форм:

- $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} > 0$: $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, $\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, $\text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, $\text{H}_6\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$, $\text{H}_7\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$;
- $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} < 0$: $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^-$, $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, WO_4^{2-} , Nd^{3+} .

Статистические параметры, определенные программой CLINP 2.1, свидетельствуют о правильности выбранной модели ($CF = 73,47$), причем выбраковка подлежат именно гекса- и гептапротонированные ГПВА, концентрации ко-

торых составляют $3,4 \cdot 10^{-15}$ моль/л и $6,4 \cdot 10^{-13}$ моль/л, соответственно. Удаление этих анионов в дальнейшем позволило избежать избыточности математической модели и привело к достаточно незначительному увеличению критериальной функции до значения 73,92, что дало возможность вернуться к базовой модели 5. Рассчитанные при компьютерной обработке базовой модели величины логарифмов концентрационных констант позволили определить молярное содержание ионных форм в растворе и, как следствие, построить диаграммы их распределения (рис. 3.10).

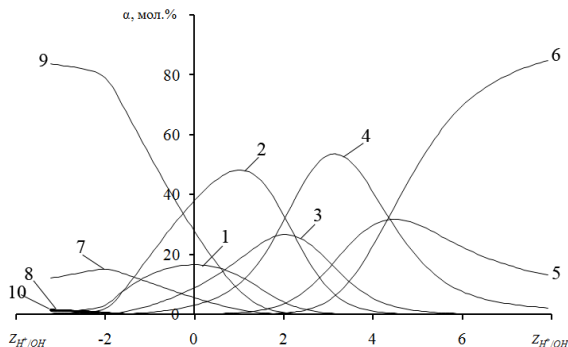


Рис. 3.10 Диаграмма распределения ионов в растворе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л): 1 – $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, 2 – $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, 3 – $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, 4 – $\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, 5 – $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, 6 – $\text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, 7 – $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{-}$, 8 – $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – Nd^{3+}

Как видно из рис. 3.10, наблюдается ряд особенностей по сравнению с ранее рассмотренными концентрациями исходного ГПВ–Nd. Во-первых, значительное увеличение содержания ортовольфрамат-аниона в 1,5 раза по сравнению с раствором $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ и в 5,6 раза – с раствором $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Во-вторых, уменьшение мольной доли исходного аниона $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$: в 2,1 и в 3,3 раза сравнительно с концентрациями $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В-третьих, постепенное увеличение концентрации раствора ГПВ–Nd привело к возрастанию содержания дигидродекавольфрамонеодимат(III)-аниона в ряду концентраций: 2,4 мол. % ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – 4,4 мол. % ($C = 1 \cdot 10^{-3}$) – 8,9 мол. % ($C = 1 \cdot 10^{-4}$). Мольные доли низкопротонированных ГПВА в кислотном диапазоне существенно меньше, чем в ранее рассмотренных системах, и максимально составляют: 48 мол. % – $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 1,05$); 27 мол. % – $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 2,07$); 54 мол. % – $\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 3,17$); 34 мол. % – $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 4,40$). Вероятно, такое изменение общего характера распределения ионных форм обусловлено присутствием аниона

$\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, который при больших концентрациях в растворе не фиксировался. Содержание ГПВА 5-го ряда в щелочном интервале так же имеет ряд особенностей: мольная доля $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^-$ составляет 15,06 мол. % (при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = -2,0$) и является максимальной для всех концентраций, в то же время, частица $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ содержится в меньшем количестве (1,4 мол. %) по сравнению с другими системами.

Сравнительный анализ диаграмм распределения ионных форм в присутствии фонового электролита NaNO_3 ($I = 0,1$ моль/л) и различных концентрациях ГПВ–Nd, равных $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л позволил сделать следующие выводы:

1) понижение величины рН при уменьшении концентрации исходного раствора обуславливает увеличение мольной доли $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ в начальной точке титрования;

2) качественный состав смеси при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ различен для разных концентраций, при этом содержание $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ максимально при концентрациях $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ортовольфрамат-аниона – минимально. Для растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается полностью противоположная зависимость, что может быть обусловлено увеличением степени диссоциации исходного декавольфрамонеодимат(III)-аниона при уменьшении его концентрации (об этом же свидетельствует появление пентамера);

3) содержание иона $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ максимально в растворе при $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, иона $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^-$ при $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что может быть в дальнейшем учтено при синтезе соответствующих кристаллических соединений.

При увеличении концентрации солевого фона от $I = 0,1$ до $I = 1,2$ моль/л общий характер кривых рН-потенциометрического титрования оставался без изменений. Поэтому использование базовой модели для определения влияния концентрации солевого фона на процессы, протекающие в растворе $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, было основополагающим при дальнейшем математическом моделировании. В результате компьютерного расчета были сделаны определенные уточнения. Так как в растворах с большими ионными силами $I = 0,8-1,2$ моль/л образование трипротонированного ГПВ–Nd не фиксируется (содержание очень низкое) и подобное наблюдается для пентапротонированной частицы при $I \geq 0,4$ моль/л, то обоснованным являлось исключение из базовой модели, для данных условий, процессов образования анионов $\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ и $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$.

Таким образом после минимальной выбраковки в качестве рабочей была использована все та же модель 5, включающая в свой состав следующий набор

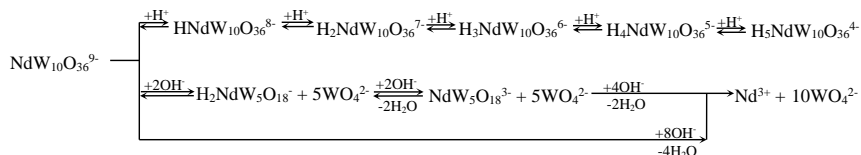
по разному протонированных гидродекавольфрамонеодиматов(III) десятого и пятого рядов, ортовольфрамат-анион и катион неодима(3+): 1 – $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, 2 – $\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, 6 – $\text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, 7 – $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^-$, 8 – $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – Nd^{3+} (номера ионов сохранены такими, как в подписях к рисункам).

Рассчитанные величины десятичных логарифмов концентрационных констант для реакций, протекающих в исследуемом растворе с $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при разных ионных силах $I = 0,2-1,2$ моль/л, а также значения остаточных дисперсий обобщены в табл. 3.5.

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_с) процессов, протекающих в системе NdW₁₀O₃₆⁹⁻ при $C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _с (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + H^+ \rightleftharpoons HNdW_{10}O_{36}^{8-}$	6,28 (2,7·10 ⁻²)	5,60 (1,9·10 ⁻²)	6,43 (6,2·10 ⁻²)	5,73 (3,0·10 ⁻²)	5,96 (3,0·10 ⁻²)	5,31 (1,5·10 ⁻²)	5,72 (2,3·10 ⁻³)	5,95 (2,0·10 ⁻²)		
2	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$	11,56 (4,1·10 ⁻³)	11,30 (1,5·10 ⁻³)	11,57 (1,5·10 ⁻²)	11,34 (2,6·10 ⁻³)	11,39 (4,2·10 ⁻³)	—	—	—		
3	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$	17,01 (1,8·10 ⁻²)	16,40 (5,6·10 ⁻³)	17,03 (4,6·10 ⁻²)	16,28 (9,8·10 ⁻³)	16,55 (1,3·10 ⁻²)	15,83 (3,3·10 ⁻³)	15,91 (1,1·10 ⁻²)	16,26 (1,1·10 ⁻²)		
4	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$	21,44 (9,4·10 ⁻³)	21,01 (1,8·10 ⁻³)	21,50 (3,2·10 ⁻²)	20,76 (5,4·10 ⁻³)	20,98 (9,0·10 ⁻³)	18,84 (4,5·10 ⁻²)	—	19,32 (3,6·10 ⁻²)		
5	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$	25,89 (1,3·10 ⁻²)	24,73 (3,9·10 ⁻³)	25,20 (4,3·10 ⁻²)	—	—	—	—	—		
6	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 2OH^- \rightleftharpoons H_2NdW_5O_{18}^- + 5WO_4^{2-}$	-11,53 (1,4·10 ⁻²)	-12,25 (3,0·10 ⁻³)	-11,55 (4,4·10 ⁻²)	-11,90 (8,7·10 ⁻³)	-11,71 (1,3·10 ⁻²)	-12,18 (1,5·10 ⁻²)	-11,55 (2,2·10 ⁻²)	-11,62 (2,2·10 ⁻²)		
7	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 4OH^- \rightleftharpoons NdW_5O_{18}^{3-} + 5WO_4^{2-} + 2H_2O$	-25,91 (1,8·10 ⁻²)	-26,17 (2,8·10 ⁻³)	-25,38 (1,8·10 ⁻²)	-25,27 (4,1·10 ⁻³)	-25,02 (6,1·10 ⁻³)	-25,65 (3,6·10 ⁻³)	-24,22 (9,4·10 ⁻³)	-24,16 (8,3·10 ⁻³)		
8	$NdW_{10}O_{36}^{9-} + 8OH^- \rightleftharpoons Nd^{3+} + 10WO_4^{2-} + 4H_2O$	-52,47 (2,1·10 ⁻²)	-53,72 (1,5·10 ⁻²)	-52,19 (7,7·10 ⁻²)	-52,39 (1,8·10 ⁻²)	-51,85 (2,1·10 ⁻²)	-51,43 (5,6·10 ⁻²)	-50,41 (3,0·10 ⁻²)	-50,40 (2,4·10 ⁻²)		

Рассмотрев процессы, протекающие в растворах ГПВ–Nd с различными концентрациями ($5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в присутствии фоновых электролитов (NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4), можно сделать вывод об общем характере качественного состава исследуемых систем. Как итог, предложена схема, иллюстрирующая процессы, протекающие в растворах $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при добавлении кислоты либо щелочи [77]:



Предложенная схема может считаться универсальной, независимой от концентрации раствора и природы фонового электролита и использоваться как унифицированная при выборе условий и создании оптимальных методик синтеза солей с гетерополивольфрамолантанидат(III)-анионами.

3.5. Состояние ионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Изучение процессов, протекающих в растворе гетерополивольфрамогольмиата(III) 10-го ряда (ГПВ–Ho) с концентрацией $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, проводили методами рН-потенциометрического титрования и математического моделирования. С целью рассмотрения влияния природы фонового электролита на равновесные реакции в исследуемом растворе, солевой фон задавали и варьировали добавлением строго рассчитанного количества электролитов NaNO_3 ($I = 0,1-1,6$), NaCl ($I = 0,1-1,2$), Na_2SO_4 ($I = 0,03-0,78$ моль/л). Экспериментальные данные рН-потенциометрического титрования представлены на рис. 3.11 в виде зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ для растворов ГПВ–Ho с ионной силой 0,1 (NaNO_3 , NaCl) и 0,13 моль/л (Na_2SO_4). Обращает на себя внимание продолжительная, как и в случае ГПВ–Nd, область буферности у фонового электролита NaNO_3 , охватывающая область $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-5,66)-1,15$.

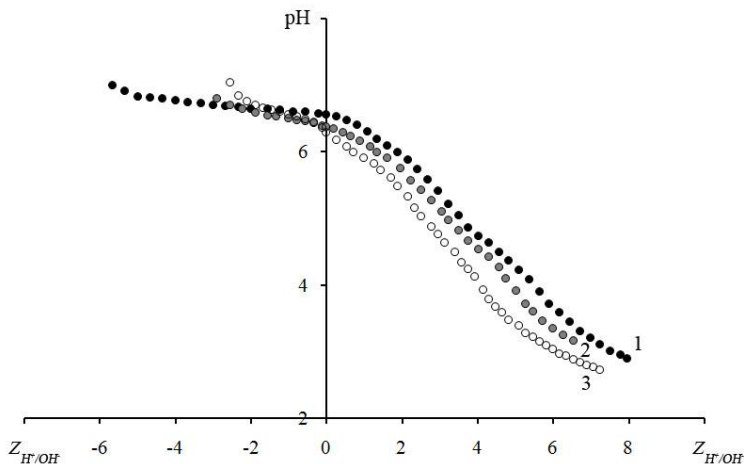


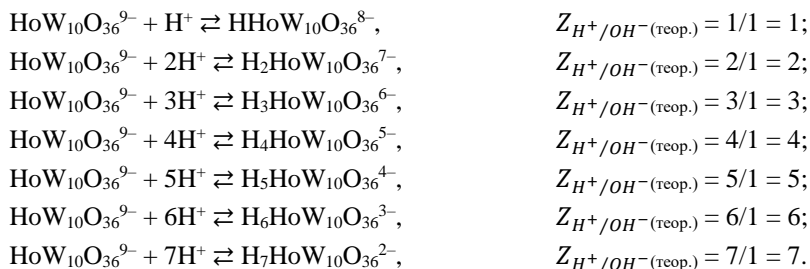
Рис. 3.11 Экспериментальные кривые потенциометрического титрования растворов $\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в системах с различными фоновыми электролитами: 1 – NaNO_3 ($I = 0,1$), 2 – NaCl ($I = 0,1$), 3 – Na_2SO_4 ($I = 0,13$ моль/л)

Значения pH растворов в начальных точках титрования для различных систем лежат в одном диапазоне и отличаются незначительно: 6,56 (NaNO_3), 6,38 (NaCl) и 6,29 (Na_2SO_4). Диапазоны проведенных исследований ограничивались областями существования гомогенных систем, которые составляют $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-5,66)–7,95$ (NaNO_3), $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,85)–6,52$ (NaCl), $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,50)–7,27$ (Na_2SO_4). Несмотря на достаточно существенные различия в значениях $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ начала образования гетерогенных смесей, граничные величины pH во всех случаях приблизительно одинаковы и составляют приблизительно 7 и 3 для щелочного и кислотного диапазонов, соответственно. Независимо от природы фонового электролита, кривые pH-потенциометрического титрования имеют общий S-образный характер, проявляющийся в виде неявно выраженных скачков в кислотном диапазоне ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 2, 4$), что весьма характерно для образования в титруемой системе слабых электролитов. В щелочной области при достижении значений $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ менее -2 (NaCl , Na_2SO_4) и -5 (NaNO_3) начинается образование гетерогенных смесей, что, вероятно, обусловлено осаждением трудно-растворимых соединений. Таким образом, сравнение кривых pH-потенциометрического титрования растворов ГПВ–Ho с $C_{\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в присутствии различных фоновых электролитов позволило сделать предположение об одинаковом качественном ионном составе исследуемых систем и незначитель-

ном отличии в количественном содержании частиц при разных солевых фонах, что обусловлено мало отличающимися величинами рН. В данном случае обособленным является рассмотрение создания модели процессов ионных переходов для одной из исследуемых систем. В качестве подобного примера был выбран раствор ГПВ–Но с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и ионной силой $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л.

Отсутствие характерных отличий в характере зависимостей рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ растворов ГПВ–Но (рис. 3.11) и ГПВ–Nd (рис. 3.1) делает маловероятной гипотезу об образовании принципиально новых ГПВА. С целью подтверждения отсутствия последних, математическое моделирование проводили поэтапно, по аналогии с растворами $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$. При этом не рассматривались модели, включающие образование ИПВА, несостоятельность которых была показана ранее. В качестве критериев адекватность были выбраны такие же характеристики, как и в предыдущем случае: разница в экспериментальных и уточненных значениях рН (ΔpH) и величина критериальной функции (CF).

Начальная расчетная модель, исходя из соображений, рассмотренных ранее для модели 1 системы ГПВ–Nd, включала только образование протонированных форм ГПВ–Но по следующим схемам:



Расширение диапазона процессов протонирования до образования $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$, по сравнению с системой с ГПВ–Nd, обусловлено более пролонгированной кислотной областью ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = 7,95$) осуществленного исследования. Проведенный расчет по начальной модели представлен на рис. 3.12 а в виде зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$.

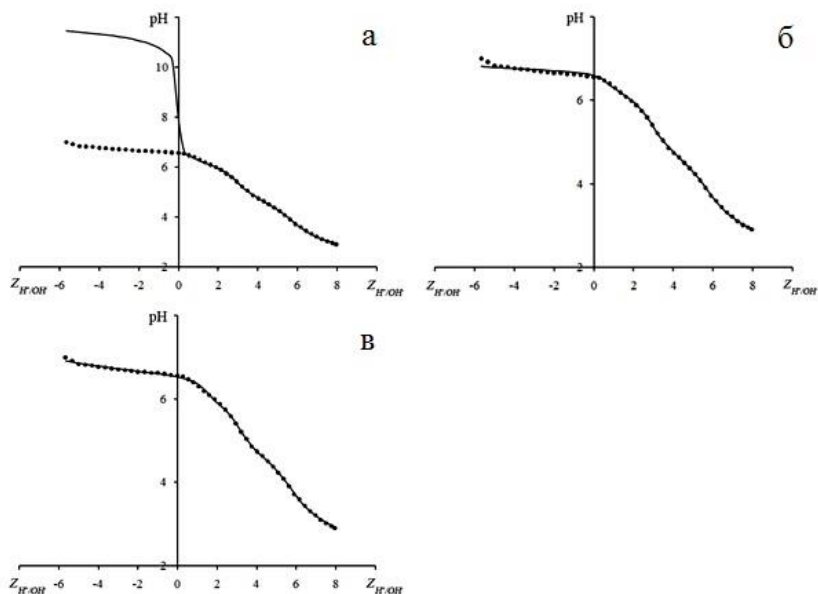
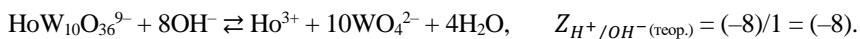


Рис. 3.12 Кривые потенциметрического титрования раствора $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л; точки – эксперимент; кривые – уточнение): а – модель 1 (CF = 838,89); б – модель 2 (CF = 131,05); в – модель 3 (CF = 66,05)

Согласование экспериментальных значений рН и рассчитанных при компьютерной обработке стартовой модели 1 достаточно полное ($\Delta\text{pH} < 0,15$) наблюдается практически во всем кислотном диапазоне и свидетельствует об адекватности предложенной модели для интервала $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0,36\text{--}7,95$. Щелочная область характеризуется слишком большим значением критерия ΔpH во всем диапазоне, максимальное значение которого составляет 4,6 единицы рН. Критериальная функция при расчете также слишком велика и равна 838,89.

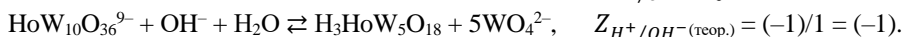
Следующим этапом было расширение модели 1 добавлением реакции деполимеризации исходного комплексного аниона до мономерных ионов:



Внесение подобного изменения в модель обусловлено образованием в растворе труднорастворимых соединений при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \leq (-5,66)$, предположительно средних или основных ортовольфраматов гольмия. Как следует из рис. 3.12б, компьютерное моделирование, проведенное с использованием модели 2, увели-

чилось соответствие уточненной и экспериментальной кривых рН-потенциометрического титрования и значительно уменьшило величину CF до 131,05. Небольшое несовпадение в приведенных зависимостях наблюдается в щелочной области в интервалах $Z_{H^+/OH^-} = (-5,22) - (-5,66)$ и $(-4,45) - 0$, которое, однако, лежит в пределах допустимой ошибки и составляет менее 0,15 единиц рН.

Завершающей стадией было создание модели 3, включающей образование в различной степени протонированных гетерополивольфраматов гольмия 5-го ряда из исходного аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$:



Расчет по модели 3, приведенный в виде зависимости рН от Z_{H^+/OH^-} (рис. 3.12в) показал правильность внесенных изменений, так как заметно улучшилось совпадение в значениях уточненного и экспериментального рН в щелочном диапазоне проведенного исследования. Так же до значения 65,55 уменьшилась величина CF, рассчитываемая при использовании программы CLINP 2.1. Небольшие молярные концентрации порядка 10^{-14} и 10^{-12} моль/л анионов $\text{H}\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{2-}$ и $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{-}$ в растворе, полученные при расчете, позволяют рассматривать это как их практическое отсутствие. Следовательно, удаление моно- и дипротонированных ГПВА гольмия 5-го ряда из модели 3 не изменило разницу ΔpH во всем диапазоне Z_{H^+/OH^-} , но позволило упростить математическую модель, о чем свидетельствуют значения матрицы Якоби, при этом величина критериальной функции изменилась незначительно ($\text{CF} = 66,05$).

Таким образом, по результатам проведенного компьютерного моделирования процессов, протекающих в растворе ГПВ–Ho с концентрацией $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в присутствии фонового электролита $\text{I}(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л, было установлено образование следующих ионных форм [78]:

– в кислотной области ($Z_{H^+/OH^-} = 0 - 7,95$): $\text{H}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, $\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, $\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$, $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$;

– в щелочной области ($Z_{H^+/OH^-} = (-5,66) - 0$): $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, Ho^{3+} , WO_4^{2-} .

Сопоставление базовой модели, разработанной для растворов ГПВ–Nd (модель 5) и модели 3, описывающей равновесные реакции в растворах ГПВ–Ho, оставляет возможность образования аниона $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{-}$ в системах с другими ионными силами, фоновыми электролитами или концентрациями. Вот почему базовая модель для ГПВ–Ho была расширена добавлением к модели 3 реакции, иллюстрирующей образование дигидропентавольфрамогольмиат(III)-аниона, тогда как вопрос о монопротонированном ГПВ–Ho остался открытым.

Величины логарифмов концентрационных констант для процессов, протекающих в растворе ГПВ–Ho при добавлении кислоты либо щелочи, и значения равновесных концентраций образующихся при этом ионных форм были получены в результате математического моделирования при расчете по программе CLINP 2.1 (табл. 3.6), что позволило построить зависимости мольной доли каждой частицы (α , мол.%) от величины Z_{H^+/OH^-} (рис. 3.13).

Как следует из диаграммы распределения ионов (рис. 3.13), начальная точка титрования $Z_{H^+/OH^-} = 0$ характеризуется наличием смеси анионных форм, мольные доли (мол. %) которых составляют: 13,00 ($HoW_{10}O_{36}^{9-}$), 59,83 ($HNoW_{10}O_{36}^{8-}$), 4,14 ($H_2HoW_{10}O_{36}^{7-}$), 3,17 ($H_3HoW_{10}O_{36}^{6-}$), 3,75 ($HoW_5O_{18}^{3-}$), 16,14 (WO_4^{2-}).

Таблица 3.6

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9$ при $S_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит NaNO_3) и величины остаточных дисперсий (S^2) [79]

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 1,0	I = 1,2	I = 1,6		
1	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	7,19 (3,9·10 ⁻²)	6,91 (1,5·10 ⁻²)	—	—	5,87 (2,2·10 ⁻²)	5,86 (3,4·10 ⁻²)	5,89 (3,0·10 ⁻²)	—	—	
2	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	12,56 (1,1·10 ⁻²)	12,11 (2,6·10 ⁻²)	12,42 (2,6·10 ⁻³)	12,35 (3,6·10 ⁻³)	12,07 (1,4·10 ⁻³)	12,21 (2,0·10 ⁻³)	12,26 (1,8·10 ⁻³)	12,27 (4,0·10 ⁻³)	—	
3	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	19,04 (3,0·10 ⁻²)	18,68 (1,0·10 ⁻²)	17,75 (2,3·10 ⁻³)	17,68 (3,1·10 ⁻³)	17,34 (3,2·10 ⁻³)	17,45 (3,9·10 ⁻³)	17,47 (3,5·10 ⁻³)	17,27 (4,2·10 ⁻³)	—	
4	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	23,63 (2,2·10 ⁻²)	23,25 (6,9·10 ⁻³)	21,87 (7,4·10 ⁻³)	21,54 (1,3·10 ⁻²)	20,99 (8,5·10 ⁻³)	20,21 (1,9·10 ⁻¹)	19,90 (5,3·10 ⁻¹)	20,22 (9,1·10 ⁻²)	—	
5	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4+}$	28,42 (2,9·10 ⁻²)	27,80 (1,1·10 ⁻²)	26,18 (3,2·10 ⁻³)	25,96 (4,0·10 ⁻³)	25,39 (3,0·10 ⁻³)	25,06 (4,3·10 ⁻³)	24,90 (4,1·10 ⁻³)	24,44 (6,1·10 ⁻³)	—	
6	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	32,39 (2,6·10 ⁻²)	31,86 (8,0·10 ⁻³)	28,79 (8,4·10 ⁻³)	—	—	—	—	—	—	
7	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$	35,20 (2,9·10 ⁻²)	34,98 (9,3·10 ⁻³)	—	—	—	—	—	—	—	
8	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{7-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	—	—	-13,32 (6,0·10 ⁻³)	-13,25 (8,8·10 ⁻³)	—	—	—	-13,10 (7,5·10 ⁻³)	—	
9	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HoW}_5\text{O}_{18}^{5-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,96 (3,1·10 ⁻²)	-26,04 (9,0·10 ⁻³)	—	—	-26,08 (4,0·10 ⁻³)	-26,29 (4,5·10 ⁻³)	-26,30 (4,3·10 ⁻³)	—	—	
10	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ho}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-53,68 (2,5·10 ⁻²)	-54,78 (8,6·10 ⁻³)	-54,91 (8,2·10 ⁻³)	-55,49 (1,1·10 ⁻²)	-54,59 (1,2·10 ⁻¹)	-56,20 (1,6·10 ⁻¹)	-55,69 (4,2·10 ⁻¹)	-55,09 (3,1·10 ⁻²)	—	

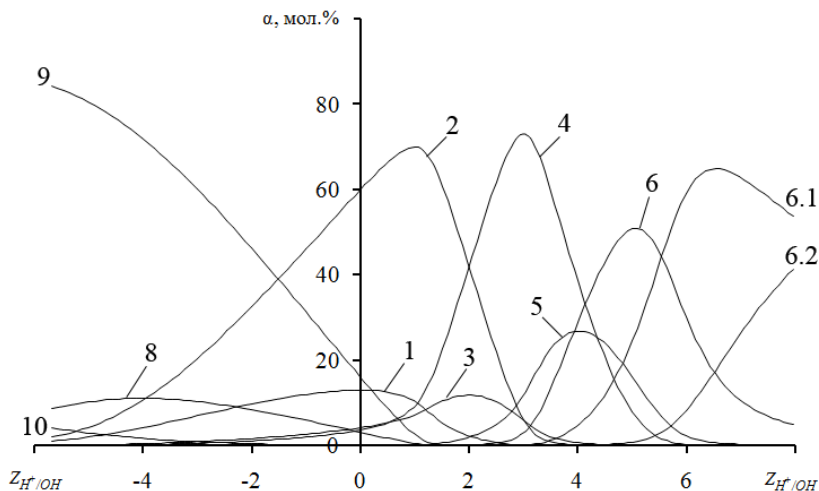


Рис. 3.13 Диаграммы распределения ионов в растворе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л): 1 – $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, 2 – $\text{HHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, 3 – $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, 4 – $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, 5 – $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, 6 – $\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, 6.1 – $\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$, 6.2 – $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$, 7 – $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 8 – $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – HO_3^+

Интересной особенностью, по сравнению с исследованием раствора ГПВ–Nd, проведенного при тех же условиях, является расширение качественного состава исходного раствора, а именно, присутствие в достаточно значимых количествах трипротонированной формы ГПВ–Ho и апротонного ГПВА 5-го ряда. Так же следует отметить достаточно низкое содержание основного аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и большую в 4,6 раза мольную долю аниона $\text{HHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$. В целом, кислотная область характеризуется протекающими в ней последовательно-параллельными реакциями протонирования исходного ГПВ–Ho с образованием соответствующих протонированных ГПВА. При этом максимальное содержание таких форм в растворе наблюдается при значениях $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ приблизительно равных теоретически рассчитанным:

	$\text{HHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	$\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	$\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	$\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$
α_{max} , мол. %	69,69	11,52	72,76	26,78
$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$	0,89	1,79	2,95	3,93
	$\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	$\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	$\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$	
α_{max} , мол. %	50,19	64,28	41,29	
$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$	4,92	6,35	7,95	

В щелочной области наблюдается увеличение мольной доли образующегося гетерополианиона 5-го ряда, максимальное содержание которого составляет 10,56 мол. % при $Z_{H^+/OH^-} = (-4)$, что согласуется с уравнением реакции образования данного аниона. Наличие в исследуемой системе ортовольфрамат-аниона фиксируется на уровне 0,50 мол. % уже при значении $Z_{H^+/OH^-} = 1,34$ и достигает максимума 84,21 мол. % при граничном значении $Z_{H^+/OH^-} = (-5,66)$. Тем не менее, резкое увеличение содержания WO_4^{2-} наблюдается в области $Z_{H^+/OH^-} \leq 0$, что оценочно иллюстрируется соотношением $\Delta\alpha/\Delta Z_{H^+/OH^-} = 68,07/5,66 = 12,03$. В области значения $Z_{H^+/OH^-} \approx (-4)$ на кривой распределения ортовольфрамат-аниона наблюдается плавный переход и более медленное увеличение содержания этого иона. Также в этой области в значимом количестве (1,67 мол. %) фиксируется присутствие катиона $Ho(III)$, мольная доля которого начинает увеличиваться более резко и достигает 4,11 мол. % при граничном значении Z_{H^+/OH^-} . Такой характер изменения содержания ионов WO_4^{2-} и Ho^{3+} вполне объясним с точки зрения начала разрушения ГПВ–Ho уже при значении $Z_{H^+/OH^-} \approx (-4)$ и возможного достижения максимума при $Z_{H^+/OH^-} = (-8)$, что, вследствие образования твердой фазы, не может быть зафиксировано на диаграмме, представленной только для гомогенных равновесий.

Система уравнений реакций, определяющая равновесные переходы в растворе ГПВ–Ho с $C_{HoW_{10}O_{36}^{9-}}$ в присутствии фонового электролита $NaNO_3$ ($I = 0,1$ моль/л), была в дальнейшем использована с целью определения влияния концентрации солевого фона на протекающие в растворе процессы и величины IgK_c . Подобное действие обусловлено отсутствием принципиальных отличий в ходе кривых рН-потенциометрических исследований растворов при различной ионной силе. Тем не менее, изменение величины рН в начальной точке титрования (6,56 при $I = 0,1$; 6,42 при $I = 1,2$ моль/л) и на границе кислотного диапазона (2,90 и 2,51, соответственно), сопровождающегося незначительным пролонгированием величины Z_{H^+/OH^-} на 0,07 единиц позволяют предположить возможность различий в образовании протонированных ГПВА. Значительное «сужение» щелочного диапазона от $Z_{H^+/OH^-} = (-5,66)–0$ ($pH = 7,00$) при $I = 0,1$ до $Z_{H^+/OH^-} = (-3,11)–0$ ($pH = 7,13$) при $I = 1,2$ так же характеризуется образованием гетерогенной области, что свидетельствует о влиянии концентрации солевого фона на растворимость образующихся осадков и отсутствии образования принципиально новых ГПВА в данной области. Уточнения, которые вносились в базовую модель при моделировании процессов в растворах со значениями $I = 0,2–1,6$, были сделаны исходя из рассчитанных равновесных концентраций ионов (при концентрации менее 10^{-6} моль/л присутствие частицы в системе

маловероятно) и значений величин остаточных дисперсий, которые позволяют оценить погрешность вычислений. Начиная со значений ионных сил $I \geq 0,3$, из базовой модели 3 были исключены высокопротонированные частицы $\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ и $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$, что вполне оправдано, так как существование данных частиц маловероятно при большой концентрации солевого фона. Достаточно существенные коррективы были внесены в расчетные модели для растворов с $I = 0,3, 0,4$ и $1,6$ моль/л. В данных системах фиксируется образование дипротонированного аниона $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$ вместо аprotонного $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ и отсутствие процесса образования монопротонированного иона $\text{H}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$. Возможность образования в различной степени протонированных ГПВА и равновесные переходы между данными анионами достаточно вероятны и вполне допустимы. Одновременное с данными процессами отсутствие в системе монопротонированного ГПВ–Ho, вероятно, предполагает конкурентность прохождения реакций образования частиц $\text{H}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ и $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$, определяющуюся внешними факторами, в том числе и ионной силой раствора. Результаты проведенного компьютерного расчета по уточненным моделям логарифмов концентрационных констант и величин их остаточных дисперсий приведены в табл. 3.6.

Влияние природы и концентрации ионов солевого фона на реакции, протекающие в растворе ГПВ–Ho с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, рассматривалось с помощью введения в исследуемые растворы фоновых электролитов NaCl и Na_2SO_4 с различными концентрациями, по аналогии с растворами ГПВ–Nd, и моделированием на основе полученных результатов рН-потенциометрического титрования равновесных реакций. Апробацию базовой модели 3 проводили для растворов с ионными силами $I(\text{NaCl}) = 0,1$ и $I(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,13$ моль/л (рис. 3.14).

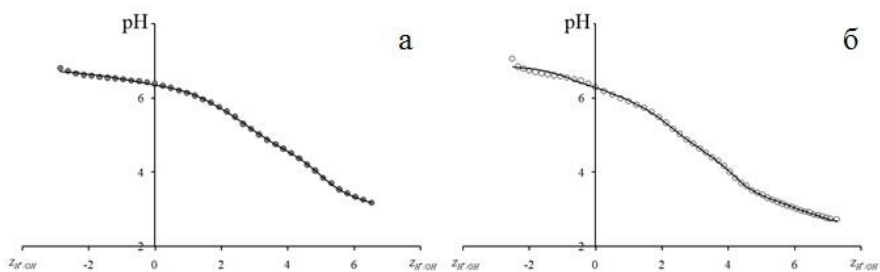


Рис. 3.14 Кривые потенциометрического титрования раствора $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; точки – эксперимент; кривые – уточнение):
 а – фоновый электролит NaCl, $I = 0,1$ моль/л (CF = 57,89);
 б – Na_2SO_4 , $I = 0,13$ (CF = 90,58)

Как следует из приведенных уточненных и экспериментальных кривых рН-потенциметрического титрования, величина ΔpH не превышает допустимую погрешность равную 0,15 единиц рН. Это говорит об адекватности используемой модели для иллюстрации равновесных реакций, протекающих в присутствии фоновых электролитов NaCl ($I = 0,1$) (рис. 3.14а) и Na_2SO_4 ($I = 0,13$ моль/л) (рис. 3.14б). Несмотря на это, статистический аппарат программы CLINP 2.1 определил используемую модель как избыточную и требующую определенных уточнений в обоих случаях. При этом, в щелочной области фиксируется образование только одной формы ГПВА 5-го ряда – $H_2HoW_5O_{18}^-$, а содержание апротонного аниона $HoW_5O_{18}^{3-}$ настолько незначительно, что равносильно отсутствию последнего в исследуемом растворе. Таким образом, из модели была удалена реакция образования апротонного ГПВА гольмия 5-го ряда, что позволило избежать избыточности и незначительно изменить параметр CF. Величины равновесных концентраций образующихся частиц, рассчитанные при компьютерной обработке предложенной модели, были использованы для построения диаграмм распределения ионных форм в растворе в зависимости от количества добавленной кислоты либо щелочи (рис. 3.15).

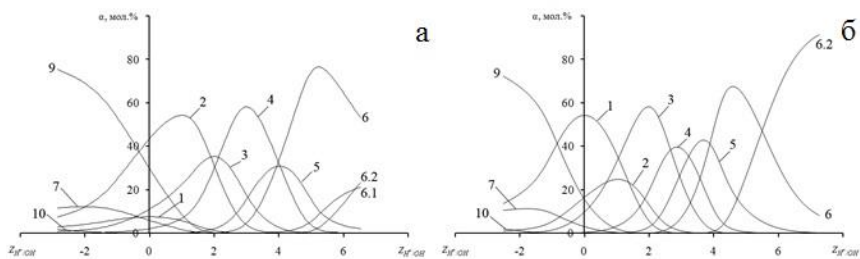


Рис. 3.15 Диаграммы распределения ионов в растворе $HoW_{10}O_{36}^{9-}$ ($C_{HoW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): а – фоновый электролит NaCl ($I = 0,1$ моль/л); б – фоновый электролит Na_2SO_4 ($I = 0,13$ моль/л); 1 – $HoW_{10}O_{36}^{9-}$, 2 – $HHoW_{10}O_{36}^{8-}$, 3 – $H_2HoW_{10}O_{36}^{7-}$, 4 – $H_3HoW_{10}O_{36}^{6-}$, 5 – $H_4HoW_{10}O_{36}^{5-}$, 6 – $H_5HoW_{10}O_{36}^{4-}$, 6.1 – $H_5HoW_{10}O_{36}^{4+}$, 6.2 – $H_7HoW_{10}O_{36}^{2-}$, 7 – $H_2HoW_5O_{18}^-$, 8 – $HoW_5O_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – Ho^{3+}

Как видно из рис. 3.15, точка начала исследования ($Z_{H^+}/OH^- = 0$) характеризуется наличием смеси ионных форм. При этом качественный анионный состав одинаковый, а количественный – существенно отличается между собой. Содержание исходного комплексного аниона $HoW_{10}O_{36}^{9-}$ минимально в системе с NaCl (7,52 мол. %) (рис. 3.15а) и максимально в системе с Na_2SO_4 (54,25 мол. %) (рис. 3.15б), а мольные доли монопротонированного аниона $HHoW_{10}O_{36}^{8-}$ соответственно составляют 43,50 мол. % и 16,53 мол. %. В данных растворах

ГПВ–Но в начальной точке фиксируется присутствие дипротонированных ГПВА $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ (~ 10 мол. %) и $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$ (~ 6 мол. % в растворе с NaCl и 3,5 мол. % в случае Na_2SO_4). Также при данных условиях в растворах присутствует ортовольфрамат-анион, мольная доля которого в присутствии солевого фона Na_2SO_4 практически в 2 раза меньше, чем в присутствии NaCl . Молярный состав исходного раствора ГПВ–Но, вероятно, определяет образование и доминирование тех или иных протонированных форм, образующихся при добавлении кислоты. Так, для системы с фоновым электролитом NaCl максимально возможное содержание кислых анионов с нечетным количеством протонов составляет 54,09 мол. % ($\text{HNoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$) и 57,67 мол. % ($\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$), а с четным – значительно меньше: 7,53 мол. % ($\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$), 34,85 мол. % ($\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$) и 30,85 мол. % ($\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$). В растворе с солевым фоном Na_2SO_4 наблюдается обратное – в максимальных количествах присутствуют анионы $\text{H}_n\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ (54,25 мол. % ($n = 0$), 57,98 мол. % ($n = 2$) и 42,71 мол. % ($n = 4$)), а в минимальных – анионы $\text{H}_{n+1}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{(8-n)-}$ (24,70 мол. % ($n = 0$) и 39,10 мол. % ($n = 2$)). Однако, мольные доли пентапротонированного аниона в системах с разными фоновыми электролитами имеют достаточно большие значения и составляют приблизительно 70 мол. %. Следует отметить, что во всех рассмотренных случаях максимальному содержанию протонированных форм отвечают значения $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ приблизительно равные теоретически рассчитанным. В щелочном диапазоне исследований при использовании в качестве фонового электролита как NaCl , так и Na_2SO_4 наблюдается образование дигидрогетерополивольфрамгольмиат-аниона 5-го ряда из исходного ГПВ–Но. Максимальное содержание аниона $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$ приблизительно составляет 11 мол. % и наблюдается при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx (-2)$. Наряду с этим, в системах с разными солевыми фонами наблюдается увеличение мольной доли ионов WO_4^{2-} (~ 75 мол. %) и Ho^{3+} (~ 2 мол. %) при граничных значениях величины $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$.

При сравнении количественного состава ионов, образующихся при добавлении кислоты и щелочи к растворам ГПВ–Но с общей концентрацией $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и фоновыми электролитами NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 ($I \approx 0,1$ моль/л), можно выделить следующие особенности:

1) при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ мольные доли основных ГПВА значительно отличаются в случае использования Na_2SO_4 ($\alpha' = [\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}]/[\text{HNoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}] = 3,3$) от NaNO_3 ($\alpha' = 0,22$) и NaCl ($\alpha' = 0,17$);

2) сравнение мольных долей α' при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} > 0$ показывает максимальное содержание протонированных анионов $\text{H}_n\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$: если $\alpha' > 1$, то при $n = 0, 2, 4$ (Na_2SO_4); если $\alpha' < 1$, то при $n = 1, 3$ (NaNO_3 , NaCl);

3) в начальной точке рН-титрования в значительных количествах присутствуют анионы WO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; соотношение между мольными долями

которых уменьшается в ряду: 3,9 (NaNO_3) – 2,7 (NaCl) – 1,6 (Na_2SO_4), на что, вероятно, оказывает влияние изменение величин рН исходных растворов: 6,56 (NaNO_3) – 6,38 (NaCl) – 6,29 (Na_2SO_4).

Варьирование концентраций солевых фонов привело к незначительному изменению величин рН начала титрования от 6,38 ($I = 0,1$) до 6,39 ($I = 1,2$) в случае использования NaCl и от 6,24 ($I = 0,032$) до 6,34 ($I = 0,78$ моль/л) в растворах Na_2SO_4 . Подобные изменения рН не отразились на общем ходе кривых, но внесли ряд изменений в протяженность и характеристики диапазонов исследований. В растворе с фоновым электролитом NaCl щелочная область рН-потенциометрического титрования уменьшилась, а кислотная – увеличилась: $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,85)–6,52$ (рН = 6,80–3,17) при $I = 0,1$; $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,06)–7,38$ (рН = 6,79–2,27) при $I = 1,2$ моль/л. Для систем с фоновым электролитом Na_2SO_4 изменения не так значимы: $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,96)–6,30$ (рН = 6,73–3,07) при $I = 0,032$ и $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,96)–7,98$ (рН = 7,08–3,21) при $I = 0,78$ моль/л. Использование ранее рассмотренных математических моделей для растворов с солевыми фонами NaCl и Na_2SO_4 позволило провести компьютерную обработку данных рН-потенциометрических исследований растворов с варьируемыми значениями ионной силы $I = 0,2–1,2$ (NaCl) и $I = 0,32–0,78$ моль/л (Na_2SO_4). В кислотном диапазоне в растворах с солевым фоном NaCl и высоких значениях $I = 0,4–1,2$ концентрация аниона $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$ составляет менее $1,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л, что рассматривалось как его практическое отсутствие, и, следовательно, данная частица была удалена из модели. Для растворов с фоновым электролитом Na_2SO_4 в интервале $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} > 0$ только для системы со значением $I = 0,065$ моль/л фиксируется присутствие аниона $\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ в количестве $3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в то время как молярная концентрация $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$ составляет менее $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Таким образом можно предположить, что равновесие между гекса- и гептапротонированными ГПВА 10-го ряда в достаточной степени зависит не только от природы фонового электролита, но и от его концентрации в исследуемой системе. Однако, можно сделать вывод о большей устойчивости гептапротонированных ГПВ–Но. Для описания процессов, протекающих в растворе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при добавлении раствора щелочи, никаких изменений в базовую модель, рассмотренную для систем с солевым фоном NaNO_3 , внесено не было. Следовательно, при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} < 0$ в начале происходит разрушение исходного $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ с образованием только одной формы ГПВА 5-го ряда, а именно $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$, а затем и полная деполимеризация на WO_4^{2-} и Ho^{3+} . Рассчитанные значения десятичных логарифмов концентрационных констант для предложенных равновесных реакций, а также величины остаточных дисперсий приведены в табл. 3.7 (NaCl) и табл. 3.8 (Na_2SO_4).

3.6. Состояние ионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

С целью изучения влияния концентрации ГПВА на равновесные процессы, протекающие при добавлении кислоты или щелочи к исследуемому раствору, содержание аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ было увеличено до $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В качестве фонового электролита был использован раствор NaNO_3 , а ионная сила варьировалась в диапазоне $I = 0,1-1,2$ моль/л. На рис. 3.16 приведены экспериментальная и расчетная зависимости рН-потенциометрического титрования раствора Более концентрированный раствор ГПВ–Ho ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) характеризуется более высоким значением $\text{pH} = 7,14$ исходного раствора по сравнению с раствором с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для которого при значении $I = 0,1$ моль/л величина $\text{pH} = 6,56$.

Таблица 3.7

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит NaCl) и величины остаточных дисперсий (S^2) [80]

№	Процесс	lgK _C (S^2) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 1,0	I = 1,2			
1	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_1\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	7,19 (3,9·10 ⁻²)	6,91 (1,5·10 ⁻²)	—	—	5,87 (2,2·10 ⁻²)	5,86 (3,4·10 ⁻²)	5,89 (3,0·10 ⁻²)			
2	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	12,56 (1,1·10 ⁻²)	12,11 (2,6·10 ⁻²)	12,42 (2,6·10 ⁻³)	12,35 (3,6·10 ⁻³)	12,07 (1,4·10 ⁻³)	12,21 (2,0·10 ⁻³)	12,26 (1,8·10 ⁻³)			
3	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	19,04 (3,0·10 ⁻²)	18,68 (1,0·10 ⁻²)	17,75 (2,3·10 ⁻³)	17,68 (3,1·10 ⁻³)	17,34 (3,2·10 ⁻³)	17,45 (3,9·10 ⁻³)	17,47 (3,5·10 ⁻³)			
4	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	23,63 (2,2·10 ⁻²)	23,25 (6,9·10 ⁻³)	21,87 (7,4·10 ⁻³)	21,54 (1,3·10 ⁻²)	20,99 (8,5·10 ⁻³)	20,21 (1,9·10 ⁻¹)	19,90 (5,3·10 ⁻¹)			
5	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	28,42 (2,9·10 ⁻²)	27,80 (1,1·10 ⁻²)	26,18 (3,2·10 ⁻³)	25,96 (4,0·10 ⁻³)	25,39 (3,0·10 ⁻³)	25,06 (4,3·10 ⁻³)	24,90 (4,1·10 ⁻³)			
6	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	32,39 (2,6·10 ⁻²)	31,86 (8,0·10 ⁻³)	28,79 (8,4·10 ⁻³)	—	—	—	—			
7	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$	35,20 (2,9·10 ⁻²)	34,98 (9,3·10 ⁻³)	—	—	—	—	—			
8	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{7-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	—	—	-13,32 (6,0·10 ⁻³)	-13,25 (8,8·10 ⁻³)	—	—	—			
9	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HoW}_5\text{O}_{18}^{5-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,96 (3,1·10 ⁻²)	-26,04 (9,0·10 ⁻³)	—	—	-26,08 (4,0·10 ⁻³)	-26,29 (4,5·10 ⁻³)	-26,30 (4,3·10 ⁻³)			
10	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ho}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-53,68 (2,5·10 ⁻²)	-54,78 (8,6·10 ⁻³)	-54,91 (8,2·10 ⁻³)	-55,49 (1,1·10 ⁻²)	-54,59 (1,2·10 ⁻¹)	-56,20 (1,6·10 ⁻¹)	-55,69 (4,2·10 ⁻¹)			

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9$ при $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит Na_2SO_4) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I=0,032	I=0,065	I=0,13	I=0,16	I=0,195	I=0,26	I=0,52	I=0,78		
1	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	6,70 (1,3·10 ⁻¹)	6,48 (1,1·10 ⁻²)	5,76 (1,7·10 ⁻²)	6,14 (1,9·10 ⁻²)	5,64 (7,3·10 ⁻²)	5,61 (1,2·10 ⁻¹)	5,87 (9,3·10 ⁻²)	6,00 (2,2·10 ⁻¹)		
2	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	12,34 (5,3·10 ⁻²)	12,22 (3,1·10 ⁻³)	11,81 (1,0·10 ⁻³)	11,96 (3,2·10 ⁻³)	11,83 (2,9·10 ⁻³)	12,03 (3,9·10 ⁻³)	11,93 (8,7·10 ⁻³)	12,10 (2,8·10 ⁻²)		
3	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	17,80 (9,7·10 ⁻²)	17,39 (7,5·10 ⁻³)	16,74 (5,7·10 ⁻³)	16,99 (9,6·10 ⁻³)	16,66 (1,8·10 ⁻²)	16,74 (2,3·10 ⁻²)	16,61 (4,5·10 ⁻²)	16,68 (1,3·10 ⁻¹)		
4	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	22,49 (7,9·10 ⁻²)	22,06 (4,8·10 ⁻³)	21,32 (2,2·10 ⁻³)	21,41 (5,4·10 ⁻³)	21,20 (7,5·10 ⁻³)	21,30 (9,9·10 ⁻³)	20,89 (3,5·10 ⁻²)	20,97 (1,0·10 ⁻¹)		
5	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	26,73 (8,6·10 ⁻²)	25,88 (6,1·10 ⁻³)	25,46 (2,6·10 ⁻³)	25,44 (7,1·10 ⁻³)	25,23 (8,9·10 ⁻³)	25,19 (1,4·10 ⁻²)	24,89 (3,4·10 ⁻²)	24,96 (1,1·10 ⁻¹)		
6	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	—	28,73 (5,7·10 ⁻³)	—	—	—	—	—	—		
7	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$	32,13 (8,7·10 ⁻²)	—	31,85 (2,5·10 ⁻³)	31,81 (4,6·10 ⁻³)	32,02 (7,3·10 ⁻³)	32,10 (9,9·10 ⁻³)	32,01 (2,0·10 ⁻²)	32,34 (5,6·10 ⁻²)		
8	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 20\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-13,66 (1,7·10 ⁻³)	-13,41 (6,7·10 ⁻⁴)	-13,43 (3,9·10 ⁻⁴)	-13,69 (2,2·10 ⁻³)	-13,83 (2,2·10 ⁻²)	—	-14,07 (1,5·10 ⁻¹)	-13,61 (3,1·10 ⁻²)		
9	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 80\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ho}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-52,35 (6,8·10 ⁻²)	-54,04 (5,2·10 ⁻³)	-54,50 (4,4·10 ⁻³)	-53,48 (6,4·10 ⁻³)	-54,50 (1,6·10 ⁻²)	-55,05 (2,0·10 ⁻²)	-54,88 (4,1·10 ⁻²)	-54,90 (9,9·10 ⁻²)		

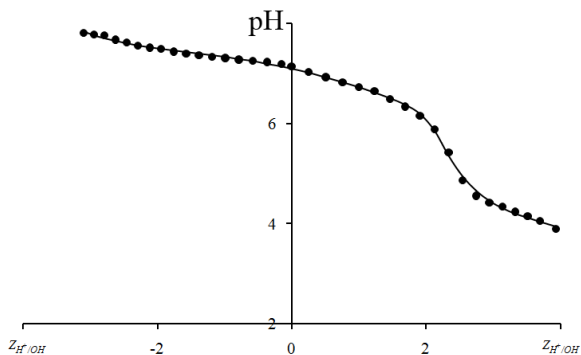


Рис. 3.16 Кривая рН-потенциометрического титрования раствора $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л, $\text{CF} = 90,11$; точки – эксперимент, кривые – уточнение)

Изменение молярной концентрации аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ так же повлияло на области гомогенности проведенного исследования. Последние значительно «сузились» и ограничили интервалами $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0-3,93$ в кислотном диапазоне, что на 4,02 единицы меньше, чем в случае $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-3,09)-0$ в щелочном, что также меньше чем в предыдущем случае на 2,57 единицы. При этом вполне обосновано наблюдается увеличение самих граничных значений $\text{pH} = 7,80$ в щелочной области и $\text{pH} = 3,89$ в кислой области, по сравнению с $\text{pH} = 7,00$ и $\text{pH} = 2,90$ для растворов с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в соответствующих областях. Экспериментальная кривая рН-потенциометрического титрования в целом имеет общий вид с аналогичной для растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л) (рис. 3.11а). Наблюдается S-образный характер и перегиб в области $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 2$, который, вероятно, определяет образование слабых электролитов, а также начало гетерогенной области в щелочном диапазоне при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} < (-2)$, которое сопровождается слабовыраженным перегибом при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx (-2)$. Проведенный сравнительный анализ экспериментальных кривых рН-потенциометрического титрования растворов с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в присутствии солевого фона ($I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л) позволил сделать предположение об отсутствии образования принципиально новых ГПВА, обладающих составом и строением, отличным от ранее рассмотренных. Тем не менее, изменение значений рН и областей $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ проведенного исследования для растворов с большей молярной концентрацией, вероятно, свидетельствует об изменении содержания образующихся ионных форм и уменьшении степени их протонирования. Таким образом, на наш взгляд, впол-

не обоснованным было использование базовой модели 3, разработанной для систем с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л, включающей:

- образование протонированных форм ГПВ–Но: $\text{H}_n\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 1-7$) в кислотном диапазоне;
- разрушение ГПВ–Но до гетерополианионов 5-го ряда $\text{H}_m\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0, 2$) и ортовольфрамат-аниона;
- деполимеризацию всех анионных форм до мономерных WO_4^{2-} и Ho^{3+} .

Расчет по описанной базовой модели демонстрирует состоятельность сделанного предположения, так как разница в значениях между экспериментальными и уточненными рН практически отсутствует во всем диапазоне $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ ($\Delta\text{pH} < 0,15$). При моделировании процессов, протекающих в кислотном диапазоне, рассчитанные молярные концентрации тетра- и гептапротонированных ГПВ–Но оказались равными менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и вычислены с большой погрешностью, что позволило исключить их присутствие в растворе. При этом образование иона $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$ представляется маловероятным вследствие уменьшения области гомогенности до значения $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 4$, что значительно меньше теоретически рассчитанной $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ образования гептагидродекавольфраматогольмиат(III)-аниона. С другой стороны, незначительное содержание иона $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ может быть предположительно рассмотрено с позиции существования его как промежуточной «короткоживущей» формы для пента- и гексапротонированных анионов. Расчет по измененной базовой модели (рис. 3.16), предполагающей исключение реакций образования анионов $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ и $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$, показал отсутствие в изменении соответствия значений $\text{pH}_{\text{уточн.}}$ и $\text{pH}_{\text{эксп.}}$, при этом значение критериальной функции составило 90,11.

Полученные в ходе компьютерного расчета по программе CLINP 2.1 значения логарифмов концентрационных констант равновесных реакций, протекающих при добавлении кислоты либо щелочи в растворе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, и рассчитанные с их использованием молярные концентрации всех ионных форм, позволили построить зависимости молярного содержания частиц (α , мол. %) от величины $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ (рис. 3.17).

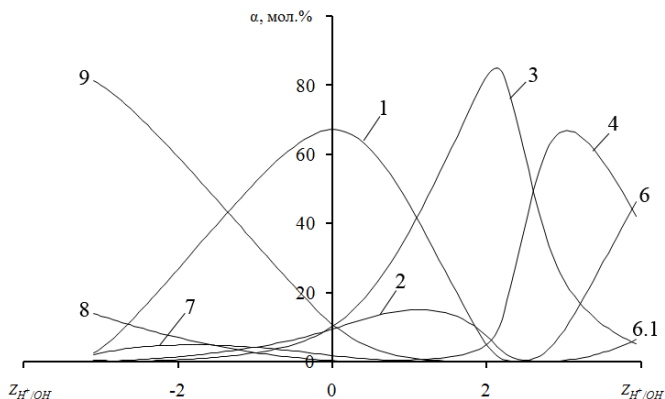


Рис. 3.17 Диаграмма распределения ионов в растворе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л): 1 – $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, 2 – $\text{H}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, 3 – $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, 4 – $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, 5 – $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, 6 – $\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, 6.1 – $\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$, 7 – $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{8-}$, 8 – $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – Ho^{3+}

Как видно из приведенной диаграммы, точка $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$, как и в предыдущих случаях, характеризуется наличием смеси анионных форм. Доминирующим ГПВА является исходный $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, мольная доля которого составляет 67,13 мол. %, что приблизительно в 5 раз больше, чем для раствора с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следует отметить значительное уменьшение количества монопротонированного ГПВ–Но до 9,55 мол. %, что в сравнении с менее концентрированным раствором меньше приблизительно в 6 раз. Также в исходной системе присутствуют анионы $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ и WO_4^{2-} в количестве около 10 мол. % и фиксируется присутствие дипротонированного ГПВА 5-го ряда, содержание которого приблизительно 2 мол. %. Максимальное содержание анионов $\text{H}_n\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ в кислотной области наблюдается при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$, приблизительно равных теоретически рассчитанным значениям. Исключение составляют высокопротонированные формы, так как экстремумы на кривых их мольных долей, вероятно, лежат за границами $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} > 3,93$:

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 5	n = 6
α_{max} , мол. %	15,08	85,05	66,84	46,39	6,45
$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$	1,08	2,12	3,07	3,93	3,93

Следует отметить, что в отличие от раствора с $C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, доминирующей формой является $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, мольная доля которой в 7,4 раза больше,

чем в предыдущем случае, а содержание аниона $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ наоборот в 4 раза меньше. Данные сопоставления мольных долей подтверждают то, что моно- и дипротонированные формы в растворе являются сопряженными, а реакции их образования конкурентными. Характер распределения ионных форм в щелочной области показывает наличие ГПВА 5-го ряда, причем как дипротонированного аниона $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$ ($\alpha_{\max} = 6,95$ мол. % при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-2,00)$), так и апротонного $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ ($\alpha_{\max} = 13,91$ мол. % при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-3,09)$), образование которого не было зафиксировано при $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Постепенное увеличение мольной доли ортовольфрамат-аниона, которая максимально равна 81,32 мол. % на границе щелочного диапазона исследования, наблюдается в интервале $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 1,08 - (-3,09)$. Однако, значительно «суженная» щелочная область характеризуется достаточно низким содержанием катионов Ho^{3+} (~ 0,15 мол. %), образующихся в результате полного распада ГПВА, что невозможно распознать на общей диаграмме (рис. 3.17).

Таким образом, сравнительный анализ диаграмм распределения ионных форм в растворах ГПВ–Но с различной концентрацией ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) позволяет сделать вывод о правильности сделанного предположения об идентичности качественного состава растворов и достаточно существенных различиях в количественном составе.

При использовании базовой модели для компьютерной обработки данных рН-потенциометрического титрования растворов ГПВА гольмия 10-го ряда при различных значениях ионных сил $I = 0,2 - 1,2$ (фоновый электролит NaNO_3) был сделан ряд уточнений, что обусловлено изменением основных характеристик проведенного титрования. Увеличение ионной силы от 0,1 до 1,2 привело к незначительному уменьшению исходного значения рН от 7,14 до 7,10, сохранению протяженности щелочного диапазона $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-3,09) - 0$ и граничных значений рН = 7,80, а также уменьшению протяженности кислотной области исследования $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0 - 3,93$ ($I = 0,1$); $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0 - 3,42$ ($I = 1,2$), характеризующейся незначительным понижением граничных величин рН от 3,89 до 3,81, соответственно. Несмотря на это, общий ход кривых остается для растворов с разными величинами I без изменений с сохранением областей перегибов. Подобные закономерности нашли отражение в сделанных при математическом моделировании уточнениях. Во-первых, пентапротонированный анион $\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, наряду с $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, практически полностью отсутствует (молярная концентрация составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-18}$ М) в растворах с промежуточной ионной силой ($I = 0,5$) и с большими значениями I (1,0; 1,2 моль/л). В тоже время, образование тетрапротонированной формы в максимальном количестве $2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается при отсутствии в растворе пентапротонированного

аниона ($I = 0,3$). Данные изменения в условиях образования тетрагидро- и пентагидро-ГПВА 10-го ряда дают возможность предположить лабильность равновесия $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, на которое в достаточной степени влияет концентрация солевого фона. Во-вторых, в системах с ионной силой 0,5, 0,6 и 1,0 не наблюдается образование апротонного ГПВА гольмия 5-го ряда. Результаты компьютерного расчета (величины $\lg K_C$ и S^2) по уточненным базовым моделям обобщены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_C$) процессов, протекающих в системе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9$ при $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (фоновый электролит NaNO_3) и величины остаточных дисперсий (S^2)

№	Процесс	$\lg K_C (S^2)$ при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,6	I = 0,7	I = 1,0	I = 1,2	
1	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_1\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	6,24 ($1,1 \cdot 10^{-2}$)	6,34 ($1,1 \cdot 10^{-2}$)	7,42 ($9,6 \cdot 10^{-3}$)	5,97 ($6,6 \cdot 10^{-2}$)	6,46 ($2,5 \cdot 10^{-2}$)	6,42 ($2,5 \cdot 10^{-2}$)	6,51 ($2,1 \cdot 10^{-2}$)	6,69 ($5,0 \cdot 10^{-3}$)	6,54 ($2,6 \cdot 10^{-3}$)	
2	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	13,36 ($6,1 \cdot 10^{-4}$)	13,69 ($3,3 \cdot 10^{-4}$)	13,99 ($3,9 \cdot 10^{-3}$)	13,54 ($7,4 \cdot 10^{-4}$)	13,75 ($1,5 \cdot 10^{-3}$)	13,63 ($1,6 \cdot 10^{-3}$)	13,77 ($1,3 \cdot 10^{-3}$)	13,46 ($1,2 \cdot 10^{-3}$)	13,23 ($4,8 \cdot 10^{-4}$)	
3	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	18,22 ($1,1 \cdot 10^{-3}$)	19,50 ($5,5 \cdot 10^{-4}$)	20,34 ($5,6 \cdot 10^{-3}$)	18,71 ($1,2 \cdot 10^{-3}$)	19,00 ($2,3 \cdot 10^{-3}$)	18,72 ($2,6 \cdot 10^{-3}$)	18,89 ($2,1 \cdot 10^{-3}$)	18,20 ($1,8 \cdot 10^{-3}$)	17,87 ($7,5 \cdot 10^{-4}$)	
4	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	—	—	24,56 ($5,2 \cdot 10^{-3}$)	—	—	—	—	—	—	
5	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	26,15 ($1,0 \cdot 10^{-2}$)	27,77 ($1,0 \cdot 10^{-3}$)	—	26,42 ($9,0 \cdot 10^{-2}$)	—	26,01 ($1,6 \cdot 10^{-1}$)	26,36 ($2,8 \cdot 10^{-2}$)	—	—	
6	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	29,24 ($4,4 \cdot 10^{-1}$)	31,43 ($2,2 \cdot 10^{-3}$)	33,05 ($5,6 \cdot 10^{-3}$)	29,79 ($3,7 \cdot 10^{-2}$)	30,69 ($3,7 \cdot 10^{-4}$)	30,02 ($6,1 \cdot 10^{-2}$)	29,79 ($6,1 \cdot 10^{-2}$)	29,90 ($2,9 \cdot 10^{-3}$)	29,28 ($1,5 \cdot 10^{-3}$)	
7	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{2-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-14,98 ($5,1 \cdot 10^{-3}$)	-15,16 ($4,7 \cdot 10^{-3}$)	-14,26 ($8,1 \cdot 10^{-3}$)	-15,22 ($7,5 \cdot 10^{-3}$)	-14,98 ($3,6 \cdot 10^{-3}$)	-15,03 ($4,9 \cdot 10^{-3}$)	-15,23 ($5,8 \cdot 10^{-3}$)	-14,62 ($2,2 \cdot 10^{-3}$)	-14,81 ($1,9 \cdot 10^{-3}$)	
8	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-29,83 ($9,0 \cdot 10^{-3}$)	-30,12 ($5,2 \cdot 10^{-4}$)	-29,65 ($3,8 \cdot 10^{-3}$)	-30,40 ($1,4 \cdot 10^{-3}$)	—	—	-31,18 ($5,5 \cdot 10^{-3}$)	—	-30,47 ($2,7 \cdot 10^{-3}$)	
9	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ho}_3^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-62,91 ($2,4 \cdot 10^{-1}$)	-61,70 ($2,7 \cdot 10^{-3}$)	-61,66 ($1,4 \cdot 10^{-2}$)	-62,86 ($3,7 \cdot 10^{-2}$)	-62,26 ($8,7 \cdot 10^{-3}$)	-61,89 ($9,8 \cdot 10^{-3}$)	-64,14 ($1,2 \cdot 10^{-1}$)	-61,44 ($6,1 \cdot 10^{-3}$)	-62,89 ($1,9 \cdot 10^{-1}$)	

3.7. Состояние ионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Для подтверждения возможности протекания однопипных по своему характеру реакций комплексообразования в растворах ГПВА при различных концентрациях основного аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ было проведено рН-потенциметрическое титрование раствора с концентрацией $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии фонового электролита NaNO_3 ($I = 0,1-1,2$ моль/л), который был использован и в случае больших концентраций. Данные проведенного исследования при значении ионной силы $I = 0,1$ моль/л представлены в виде зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ и ограничены областью гомогенности системы в интервале $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (-4,53)-7,33$ (рис. 3.18).

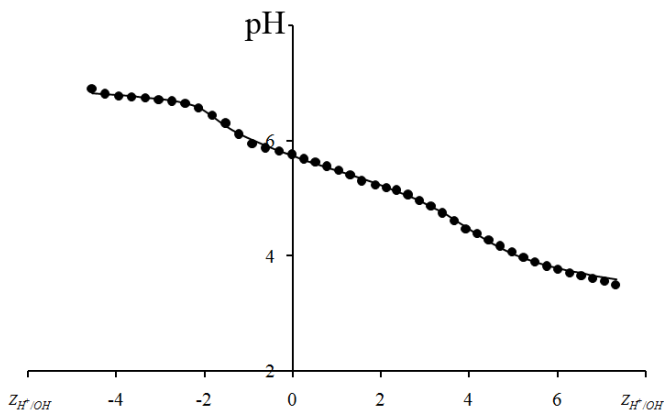
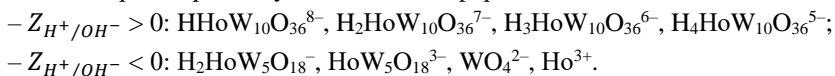


Рис. 3.18 Кривые потенциметрического титрования раствора $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л; $CF = 196,27$; точки – эксперимент, кривые – уточнение)

Величина $\text{pH} = 5,76$ исходного раствора при $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л закономерно меньше (на 0,8 единицы), чем в случае $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При сравнении областей протекания возможных равновесных процессов следует отметить незначительное сокращение кислотного диапазона (на 0,62 единицы) и достаточно существенное уменьшение щелочного диапазона (на 1,13 единицы). Однако, граничные значения рН для щелочной и кислотной областей составляют 6,90 и 3,49, соответственно, что практически равнозначно аналогичным величинам для раствора с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривая потенциметрического титрования имеет два слабовыраженных скачка: в кислотной области при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 2$, что позволяет предположить образование в значительных количе-

ствах дипротонированного ГПВ–Но и в щелочной области при $Z_{H^+/OH^-} \approx (-2)$. Что, вероятно, свидетельствует о доминировании в растворе реакции образования дипротонированного ГПВА гольмия 5-го ряда из исходного комплексного аниона. Таким образом, достаточно близкий характер экспериментальных кривых рН-потенциометрического титрования растворов с концентрациями $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л делает обоснованным использование математической модели системы равновесных процессов, протекающих при добавлении H^+ и OH^- , разработанной для растворов с большей концентрацией, при условии введения в нее определенных уточнений.

Рассчитанная по базовой модели при помощи программы CLINP 2.1 зависимость рН от Z_{H^+/OH^-} практически полностью соответствует кривой рН-потенциометрического титрования исследуемой системы, так как величина ΔpH имеет значения, меньшие допустимой погрешности (0,15 единиц рН). Однако, компьютерный расчет по базовой модели показал отсутствие образования в растворе высокопротонированных форм $H_nHoW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 5, 6, 7$). Подобный вывод был сделан, исходя из значений максимальных молярных концентраций данных анионов в растворе с $I = 0,1$ моль/л, которые наблюдаются на границе кислотного диапазона и составляют $3,1 \cdot 10^{-15}$ моль/л, $1,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л и $1,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л, соответственно. Следовательно, они найдены с недопустимо большой погрешностью, что равносильно их практическому отсутствию. Исключение анионов $H_3HoW_{10}O_{36}^{4-}$, $H_6HoW_{10}O_{36}^{3-}$ и $H_7HoW_{10}O_{36}^{2-}$ улучшило статистический аппарат математической модели, позволило ее упростить, но незначительно увеличило величину критериальной функции, которая стала составлять 98,41 (по сравнению с предыдущим расчетом $CF = 96,27$). При этом соответствие уточненных и экспериментальных значений рН осталось прежним (рис. 3.18). Таким образом, проведенное моделирование позволило определить образование в растворе следующих ионных форм:



Полученные в результате компьютерного расчета значения молярных концентраций всех частиц, присутствующих в растворе ГПВ–Но в кислотном и щелочном диапазонах, позволили вычислить мольные доли и построить диаграмму распределения (рис. 3.19).

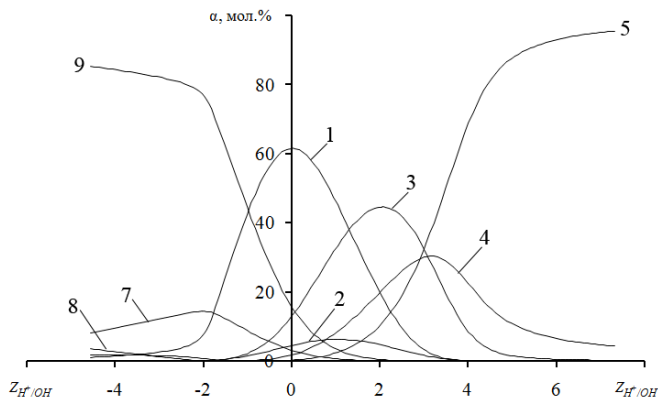


Рис. 3.19 Диаграмма распределения ионов в растворе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, фоновый электролит $\text{I}(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л):
 1 – $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, 2 – $\text{HHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, 3 – $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, 4 – $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$,
 5 – $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, 7 – $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{8-}$, 8 – $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, 9 – WO_4^{2-} , 10 – Ho^{3+}

Как и в рассмотренных ранее случаях, начальная точка титрования характеризуется наличием смеси анионных форм, при этом количественный состав значительно отличается от раствора с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Содержание основного ГПВА при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ составляет 61,52 мол. %, что в 4,7 раза больше, чем для раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а мольная доля монопротонированного $\text{HHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, наоборот, уменьшилась в 13,2 раза и составляет 4,52 мол. %. Данные изменения содержания основных ГПВ–Ho еще раз подтверждают сопряженность существования в растворе апротонной и монопротонированной форм. Также в начальной точке исследования присутствуют анионы WO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, которые содержатся в достаточно больших количествах, равных соответственно 15,93 и 12,81 мол. %. При этом следует отметить, что содержание WO_4^{2-} по сравнению с раствором с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л осталось практически прежним, а мольная доля дигидродекавольфрамогольмиат(III)-аниона возросла в 3 раза. Помимо описанных анионов, в исходной точке титрования присутствует ГПВА гольмия 5-го ряда $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{8-}$ в незначительном количестве (~ 3 мол. %). Как видно из приведенной диаграммы, добавление к раствору ГПВ–Ho ионов H^+ приводит к образованию в различной степени гидрированных гетерополианионов и их взаимным последовательно-параллельным переходам. Отсутствие многообразия протонированных форм существенно отражается на количественном составе раствора в кислотном диапазоне. Так, доминирующими формами являются $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ и $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$,

максимальные мольные доли которых наблюдаются при Z_{H^+/OH^-} , равных 2,04 и 7,33, и составляют 44,58 и 95,45 мол. %, соответственно. В меньших количествах присутствуют $\text{HnHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ($\alpha_{\text{max}} = 6,27$ мол. %) и $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ ($\alpha_{\text{max}} = 30,32$ мол. %), также образующиеся при значениях Z_{H^+/OH^-} , приблизительно равных теоретически рассчитанным. Добавление OH^- группы к исходному раствору ГПВ–Но, как и предполагалось, приводит к его разрушению с образованием дипротонированного и апротонного ГПВА гольмия 5-го ряда. При этом доминирующей формой в растворе является $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$, мольная доля которой максимально составляет 14,41 мол. % при значении $Z_{H^+/OH^-} = (-2,02)$, а анион $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ присутствует в количестве 1,75 мол. % при $Z_{H^+/OH^-} = (-4,03)$. Граничное значение Z_{H^+/OH^-} щелочной области проведенного исследования характеризуется максимальным содержанием ортовольфрамат-аниона (85,28 мол. %) и катионов гольмия (3,56 мол. %). Следует отметить, что изменение мольной доли WO_4^{2-} немонотонно и состоит из трех этапов: при $Z_{H^+/OH^-} = 2-0$ наблюдается достаточно медленное увеличение ($\Delta\alpha/\Delta Z_{H^+/OH^-} \approx 8$). Далее следует область $Z_{H^+/OH^-} = 0-(-2)$, в которой мольная доля стремительно увеличивается ($\Delta\alpha/\Delta Z_{H^+/OH^-} \approx 32$), и в конце в области $Z_{H^+/OH^-} = (-2)-(-4,54)$ содержание ортовольфрамат-аниона практически выходит на плато ($\Delta\alpha/\Delta Z_{H^+/OH^-} \approx 2,5$). Резкое увеличение мольной доли WO_4^{2-} на втором участке кривой достаточно обоснованно и связано с практически полным разрушением аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ до $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$ и WO_4^{2-} . В то же время более монотонное увеличение содержания ортовольфрамат-аниона при $Z_{H^+/OH^-} < (-2)$ и незначительное значение α аниона $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ свидетельствуют о протекании реакции образования апротонного ГПВА 5-го ряда в значительно меньшей степени, чем дипротонированного. Данное заключение позволяет предположить возможность отсутствия частицы $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ при изменении ионной силы раствора. Образование катионов Ho^{3+} в исследуемом растворе наблюдается уже при $Z_{H^+/OH^-} \approx (-2)$ и достигает максимума (3,56 мол. %) на границе щелочного диапазона. Вероятно, реакции разрушения $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ до $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$ и до Ho^{3+} и WO_4^{2-} идут в растворе параллельно и являются конкурирующими.

Сравнительный анализ диаграмм распределения ионных форм, присутствующих в растворах с различными концентрациями $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при добавлении H^+ или OH^- , позволяет выделить следующие особенности:

1) в точке $Z_{H^+/OH^-} = 0$ в растворах с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л основным ГПВА является $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($\alpha > 60$ мол. %), а при $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л – $\text{HnHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ($\alpha \approx 60$ мол. %);

2) содержание ортовольфрамат-аниона и дигидрогетерополивольфрамгольмиат(III)-аниона в начальной точке при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л приблизительно одинаковы, а при $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л – в 4 раза больше;

3) различия в исходном составе растворов определяют доминирование низкопротонированных форм в области $Z_{H^+/OH^-} < 0$: в растворах с $C_{HoW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в максимальном количестве образуется анион $H_2HoW_{10}O_{36}^{7-}$, а при $C_{HoW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л – $H_3HoW_{10}O_{36}^{6-}$;

4) в ряду концентраций $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается увеличение максимального содержания иона $H_4HoW_{10}O_{36}^{5-}$, а доля иона $H_5HoW_{10}O_{36}^{4-}$ уменьшается;

5) ГПВА 5-го ряда в растворе с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л образуются в виде апротонного иона, а при концентрациях $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л доминирующей формой является $H_2HoW_5O_{18}^-$.

Изменение ионной силы исследуемых растворов ГПВ–Но с $C_{HoW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии фонового электролита $NaNO_3$ не внесло существенных изменений в общий ход кривых рН-потенциометрического титрования, что позволило предположить отсутствие возможности протекания принципиально новых равновесных процессов. Однако, отличия начальных величин рН растворов (5,76 при $I = 0,1$ и 5,88 при $I = 1,2$ моль/л) и изменения протяженности границ рН-потенциометрического исследования ($Z_{H^+/OH^-} = (-4,53) - 7,33$ при $I = 0,1$ и $Z_{H^+/OH^-} = (-4,04) - 8,28$ при $I = 1,2$ моль/л) предполагают внесение определенных уточнений в используемые при расчете математические модели. Система равновесных реакций, используемая для описания процессов в растворе при $I = 0,1$ моль/л, была применена для моделирования процессов в растворах с разными ионными силами ($I = 0,2 - 1,0$ моль/л). Существование монопротонированного аниона $HoW_{10}O_{36}^{8-}$ было зафиксировано только в растворе с $I = 0,2$ моль/л, а системы с большими ионными силами содержат данную частицу в количестве менее $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л ($I = 0,3$) при значении $Z_{H^+/OH^-} \approx 1$, что соответствует теоретической кислотности образования данного иона. В растворах с большими ионными силами ($I = 0,8 - 1,0$) наблюдается образование высокопротонированного аниона $H_5HoW_{10}O_{36}^{4-}$, что ранее не наблюдалось. Как и предполагалось, изменение значения ионной силы ($I = 0,2, 0,4$) привело к значительному уменьшению содержания аниона $HoW_5O_{18}^-$, образующегося в щелочном диапазоне, при этом максимальная молярная концентрация равна менее $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Небольшие величины концентраций описанных ГПВА ($< 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), вычисленные с большой погрешностью ($S^2 \approx 10^8 - 10^9$), позволяют говорить о практическом отсутствии данных ионов в исследуемом растворе, что позволяет исключить реакции их образования из математической мо-

дели. Это, в свою очередь, упрощает компьютерный расчет и улучшает статистические параметры. Величины $\lg K_C$ и S^2 , рассчитанные при использовании программы CLINP 2.1 с внесением рассмотренных уточнений, приведены в табл. 3.10.

Полученные данные математического моделирования состояния ионов в растворах ГПВ–Ho в кислотном и щелочном диапазоне при различной концентрации $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии различных фоновых электролитов (NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4) позволяют предложить унифицированную обобщенную схему ионных переходов [77]:

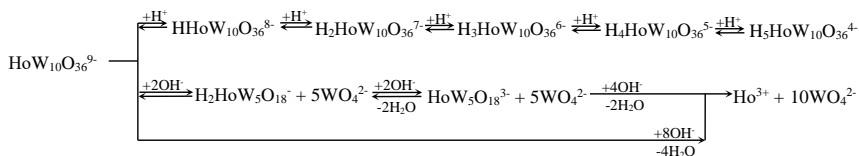


Таблица 3.10

Значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_C$) процессов, протекающих в системе $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (фоновый электролит NaNO_3) и величины остаточных дисперсий (S^2)

№	Процесс	$\lg K_C (S^2)$ при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0			
1	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HHoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	4,61 (1,6·10 ⁻¹)	5,38 (6,8·10 ⁻²)	—	—	—	—	—	—	—	—
2	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	10,80 (1,3·10 ⁻²)	10,31 (1,4·10 ⁻¹)	10,91 (3,6·10 ⁻³)	11,02 (1,6·10 ⁻³)	11,04 (2,2·10 ⁻³)	11,24 (1,0·10 ⁻³)	11,18 (8,7·10 ⁻⁴)	11,18 (8,7·10 ⁻⁴)	11,18 (8,7·10 ⁻⁴)	11,18 (8,7·10 ⁻⁴)
3	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	15,68 (3,5·10 ⁻²)	15,84 (1,6·10 ⁻²)	15,89 (2,9·10 ⁻³)	15,45 (2,2·10 ⁻²)	15,21 (5,9·10 ⁻²)	16,08 (3,3·10 ⁻³)	15,43 (3,2·10 ⁻²)	15,43 (3,2·10 ⁻²)	15,43 (3,2·10 ⁻²)	15,43 (3,2·10 ⁻²)
4	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	20,62 (5,5·10 ⁻³)	20,20 (6,0·10 ⁻³)	20,67 (2,0·10 ⁻²)	20,93 (1,1·10 ⁻³)	20,76 (1,8·10 ⁻³)	21,11 (1,4·10 ⁻³)	21,20 (6,2·10 ⁻⁴)	21,20 (6,2·10 ⁻⁴)	21,20 (6,2·10 ⁻⁴)	21,20 (6,2·10 ⁻⁴)
5	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	—	—	—	—	—	—	—	—	25,19 (1,4·10 ⁻³)	24,49 (2,5·10 ⁻³)
6	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^- + 5\text{WO}_4^{2-}$	-11,99 (7,6·10 ⁻³)	-11,92 (6,0·10 ⁻²)	-11,81 (1,5·10 ⁻³)	-12,29 (6,0·10 ⁻⁴)	-12,22 (2,1·10 ⁻³)	-12,16 (6,2·10 ⁻⁴)	-12,26 (7,0·10 ⁻³)	-12,26 (7,0·10 ⁻³)	-12,26 (7,0·10 ⁻³)	-12,26 (7,0·10 ⁻³)
7	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-26,31 (1,2·10 ⁻¹)	—	-25,89 (4,4·10 ⁻²)	—	-27,06 (3,1·10 ⁻¹)	-26,01 (4,6·10 ⁻³)	-25,62 (1,0·10 ⁻³)	-25,62 (1,0·10 ⁻³)	-25,62 (1,0·10 ⁻³)	-25,62 (1,0·10 ⁻³)
8	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ho}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-53,02 (2,0·10 ⁻²)	-52,53 (1,4·10 ⁻²)	-52,51 (1,2·10 ⁻²)	-53,67 (3,5·10 ⁻³)	-52,87 (1,4·10 ⁻²)	-53,12 (3,7·10 ⁻³)	-53,15 (4,9·10 ⁻³)	-53,15 (4,9·10 ⁻³)	-53,15 (4,9·10 ⁻³)	-53,15 (4,9·10 ⁻³)

3.8. Состояние ионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Yb, Lu}$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Влияния природы лантанидного гетероатома на ионный состав растворов при введении ионов H^+ или OH^- изучали методами рН-потенциометрического титрования и математического моделирования. Концентрация растворов задавалась $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в качестве фонового электролита использовали раствор нитрата натрия, а ионную силу варьировали в диапазоне $I = 0,1-1,2$ моль/л. Общий ход кривых титрования (рис. 3.20) аналогичен рассмотренным ранее для ГПВ–Nd и ГПВ–Ho. Щелочная и кислотная области исследований определяются гомогенностью рассматриваемых систем. Зависимости рН от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ имеют определенную общность в виде двух неявновыраженных перегибов в областях $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \approx 2$ и 4.

При этом наблюдается смещение скачков в область $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} < 2$ по мере уменьшения порядкового номера гетероатома (ГА). Для всех рассматриваемых систем наблюдается резкое изменение рН в щелочной области при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} \leq (-4)$, причем подобное изменение для растворов ГПВА с легкими р.з.э. (рис. 3.20а–б), в отличие от анионов с тяжелыми р.з.э. (рис. 3.20ж–з), фиксируется достаточно слабо.

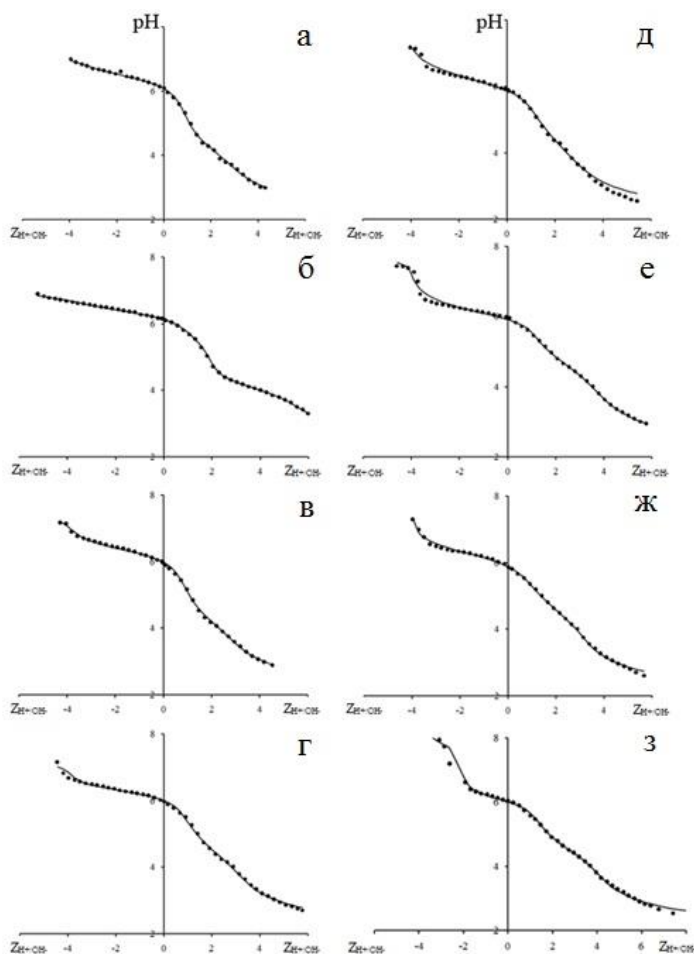
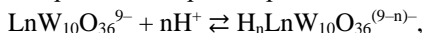


Рис. 3.20 Кривые pH-потенциметрического титрования растворов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л; точки – эксперимент, кривые – уточнение): а – Ln = La (CF = 74,40); б – Ln = Pr (CF = 39,06); в – Ln = Sm (CF = 74,60); г – Ln = Gd (CF = 129,38); д – Ln = Tb (CF = 123,35); е – Ln = Er (CF = 160,36); ж – Ln = Yb (CF = 163,78); з – Ln = Lu (CF = 173,66)

Следовательно, обоснованным является предположение о возможности протекания однотипных равновесных процессов при добавлении кислоты или щелочи к раствору исходного гетерополидекавольфраомолантанидат(III)-аниона (ГПВЛА) независимо от природы ГА. В этом случае для математического мо-

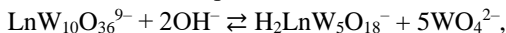
делирования можно воспользоваться базовой моделью, разработанной для компьютерного расчета в растворах $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [81]:

– образование протонированных ГПВЛА при добавлении кислоты:



$$n \leq 7 - \text{Lu}^{3+}; n \leq 6 - \text{Pr}^{3+}; n < 6 - \text{Ln}^{3+}, Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = n.$$

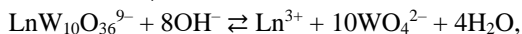
– образование апротонных и дипротонированных ГПВА 5-го ряда и полное разрушение комплексных анионов при добавлении щелочи:



$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = (-2)/1 = (-2);$$



$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = (-4)/1 = (-4);$$



$$Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}(\text{теор.}) = (-8)/1 = (-8).$$

Ограничение в математической модели величины n сделано, исходя из значения $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ протяженности кислотного диапазона.

Как видно из приведенных на рис. 3.20 зависимостей, уточненные по базовым моделям зависимости pH от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными как по величине $\Delta\text{pH} \leq 0,15$ ед., так и по величине CF . Для этого реакции образования высокопротонированных форм ГПВА в случае их низкого молярного содержания (менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) были удалены из модели для следующих систем: анион $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ в растворах ГПВЛА с $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$; частица $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$ для систем $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$; гекса- и гептапротонированные ГПВЛА с $\text{Ln} = \text{Lu}$. В результате математического моделирования были получены значения логарифмов концентрационных констант для процессов, протекающих в растворах ГПВЛА (табл. 3.11–3.18), которые позволили рассчитать равновесные концентрации всех образующихся в исследуемых системах ионов и представить их в виде диаграмм распределения [71, 81–82].

Как видно (рис. 3.21), во всех рассматриваемых системах при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ присутствует смесь анионов, в которой доминируют $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, в меньших, но значимых, количествах присутствуют $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$ и WO_4^{2-} .

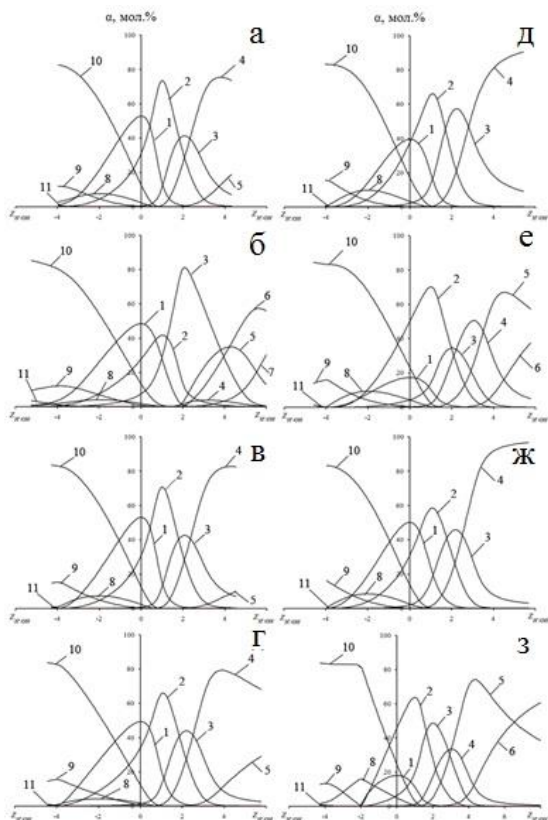


Рис. 3.21 Диаграммы распределения ионов в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л): 1 – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; 2 – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; 3 – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; 4 – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; 5 – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; 6 – $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$; 7 – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 8 – $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 9 – WO_4^{2-} ; 10 – Ln^{3+} ; а – $\text{Ln} = \text{La}$; б – $\text{Ln} = \text{Pr}$; в – $\text{Ln} = \text{Sm}$; г – $\text{Ln} = \text{Gd}$; д – $\text{Ln} = \text{Tb}$; е – $\text{Ln} = \text{Er}$; ж – $\text{Ln} = \text{Yb}$; з – $\text{Ln} = \text{Lu}$

Следует отметить, что мольные содержания различных ГПВА и ортовольфрамат-аниона существенно различаются для гетерополианионов с различными ГА. Для более детального анализа данных различий, исходные мольные составы обобщены в табл. 3.19.

Значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_c$) процессов, протекающих в системе $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $C_{\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит NaNO_3) и величины остаточных дисперсий (S^2)

№	Процесс	$\lg K_c (S^2)$ при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLaW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	5,86 (6,2·10 ⁻⁴)	5,99 (4,5·10 ⁻⁴)	5,86 (5,1·10 ⁻⁴)	5,95 (5,7·10 ⁻⁴)	5,85 (5,7·10 ⁻⁴)	5,84 (5,0·10 ⁻⁴)	5,71 (1,5·10 ⁻³)	5,82 (1,5·10 ⁻³)		
2	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	10,19 (6,0·10 ⁻³)	10,27 (5,0·10 ⁻³)	10,08 (5,4·10 ⁻⁴)	9,99 (8,0·10 ⁻³)	9,86 (5,9·10 ⁻⁴)	9,71 (6,8·10 ⁻⁴)	9,43 (1,9·10 ⁻³)	9,44 (2,3·10 ⁻³)		
3	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	14,20 (9,6·10 ⁻⁴)	14,13 (1,6·10 ⁻³)	12,87 (8,4·10 ⁻²)	13,75 (3,0·10 ⁻³)	12,33 (7,6·10 ⁻²)	12,87 (7,6·10 ⁻³)	12,21 (5,9·10 ⁻³)	13,05 (2,7·10 ⁻³)		
4	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	16,61 (7,9·10 ⁻³)	17,48 (1,0·10 ⁻³)	16,86 (2,9·10 ⁻³)	17,08 (1,7·10 ⁻³)	15,91 (3,9·10 ⁻³)	16,17 (2,2·10 ⁻³)	–	–		
5	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-12,74 (1,5·10 ⁻³)	-12,89 (1,2·10 ⁻³)	-12,75 (1,2·10 ⁻³)	-12,71 (1,2·10 ⁻³)	-12,60 (1,3·10 ⁻³)	-12,55 (9,8·10 ⁻⁴)	-12,48 (3,2·10 ⁻³)	-12,55 (3,0·10 ⁻³)		
6	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-26,03 (7,8·10 ⁻⁴)	-26,36 (6,7·10 ⁻⁴)	-26,28 (1,2·10 ⁻³)	-26,25 (1,0·10 ⁻³)	-26,18 (2,3·10 ⁻³)	-26,12 (1,0·10 ⁻³)	-26,38 (2,6·10 ⁻²)	-26,31 (7,4·10 ⁻³)		
7	$\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{La}_3^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-54,71 (1,6·10 ⁻²)	-55,17 (1,1·10 ⁻²)	-54,64 (1,1·10 ⁻²)	-54,84 (1,2·10 ⁻²)	-54,13 (1,1·10 ⁻²)	-54,53 (9,3·10 ⁻³)	-53,92 (4,6·10 ⁻²)	-54,54 (6,5·10 ⁻²)		

Таблица 3.12

Значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_C$) процессов, протекающих в системе $\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $C_{\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит NaNO_3) и величины остаточных дисперсий (S^2)

№	Процесс	$\lg K_C (S^2)$ при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HPrW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	5,89 (7,2·10 ⁻⁴)	5,57 (2,2·10 ⁻³)	6,08 (8,4·10 ⁻⁴)	6,17 (7,4·10 ⁻⁴)	5,96 (1,0·10 ⁻³)	5,95 (1,2·10 ⁻³)	5,63 (1,1·10 ⁻³)	5,85 (1,0·10 ⁻³)		
2	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	11,45 (1,4·10 ⁻⁴)	11,39 (1,6·10 ⁻⁴)	10,64 (5,4·10 ⁻⁴)	11,16 (4,4·10 ⁻⁴)	10,21 (7,0·10 ⁻⁴)	10,13 (8,4·10 ⁻⁴)	9,28 (1,5·10 ⁻³)	9,66 (1,4·10 ⁻³)		
3	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	14,51 (8,5·10 ⁻²)	14,87 (2,4·10 ⁻²)	—	—	—	—	—	—		
4	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	19,54 (1,5·10 ⁻³)	19,29 (8,4·10 ⁻³)	17,97 (1,3·10 ⁻³)	18,33 (2,4·10 ⁻³)	17,20 (1,2·10 ⁻³)	16,85 (4,6·10 ⁻³)	14,95 (4,3·10 ⁻³)	15,97 (2,9·10 ⁻³)		
5	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	23,49 (1,1·10 ⁻³)	23,19 (5,9·10 ⁻³)	20,16 (5,7·10 ⁻²)	22,15 (7,9·10 ⁻⁴)	—	19,40 (3,9·10 ⁻²)	—	—		
6	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	26,54 (1,1·10 ⁻³)	26,78 (1,1·10 ⁻³)	—	—	—	—	—	—		
7	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PrW}_5\text{O}_{18}^- + 5\text{WO}_4^{2-}$	-12,90 (1,8·10 ⁻³)	-13,24 (5,8·10 ⁻³)	-12,34 (1,0·10 ⁻³)	-12,40 (8,4·10 ⁻⁴)	-12,26 (1,6·10 ⁻³)	-12,18 (1,8·10 ⁻³)	-12,38 (2,7·10 ⁻³)	-12,49 (3,0·10 ⁻²)		
8	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PrW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,51 (1,8·10 ⁻⁴)	-25,71 (2,8·10 ⁻⁴)	-25,78 (7,5·10 ⁻⁴)	-25,83 (5,5·10 ⁻⁴)	-25,71 (1,8·10 ⁻³)	-25,67 (2,6·10 ⁻³)	-25,83 (4,7·10 ⁻³)	-25,90 (3,6·10 ⁻³)		
9	$\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-53,03 (5,6·10 ⁻⁴)	-53,22 (6,5·10 ⁻⁴)	-53,04 (7,6·10 ⁻³)	-56,12 (3,2·10 ⁻¹)	-54,27 (2,2·10 ⁻¹)	-53,79 (9,4·10 ⁻²)	-54,07 (2,5·10 ⁻¹)	-54,30 (3,1·10 ⁻²)		

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе SmW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{SmW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ моль/л (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + H ⁺ ⇌ HSmW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	5,75 (5,6·10 ⁻⁴)	5,64 (5,5·10 ⁻⁴)	6,00 (8,3·10 ⁻⁴)	5,97 (5,2·10 ⁻⁴)	5,46 (1,3·10 ⁻³)	5,48 (8,8·10 ⁻⁴)	5,51 (2,2·10 ⁻³)	5,61 (2,1·10 ⁻³)		
2	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ SmW ₁₀ O ₃₆ ⁷⁻	10,09 (4,6·10 ⁻⁴)	9,80 (8,0·10 ⁻⁴)	10,08 (7,9·10 ⁻⁴)	9,93 (6,3·10 ⁻⁴)	9,97 (7,6·10 ⁻⁴)	9,94 (6,8·10 ⁻⁴)	8,99 (4,8·10 ⁻³)	9,05 (4,5·10 ⁻³)		
3	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ SmW ₁₀ O ₃₆ ⁶⁻	14,07 (7,4·10 ⁻⁴)	13,78 (1,0·10 ⁻³)	13,70 (1,9·10 ⁻³)	13,61 (1,3·10 ⁻³)	13,89 (1,5·10 ⁻³)	13,85 (1,2·10 ⁻³)	11,50 (2,7·10 ⁻²)	12,03 (8,3·10 ⁻³)		
4	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4H ⁺ ⇌ H ₄ SmW ₁₀ O ₃₆ ⁵⁻	16,07 (2,4·10 ⁻²)	16,12 (1,1·10 ⁻³)	16,15 (8,3·10 ⁻³)	16,12 (5,3·10 ⁻³)	16,50 (5,1·10 ⁻³)	16,44 (4,2·10 ⁻³)	-	-		
5	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2OH ⁻ ⇌ H ₂ SmW ₅ O ₁₈ ⁸⁻ + 5WO ₄ ²⁻	-12,55 (1,0·10 ⁻³)	-12,82 (1,4·10 ⁻³)	-12,50 (1,8·10 ⁻³)	-12,71 (1,4·10 ⁻³)	-12,71 (1,9·10 ⁻³)	-12,73 (1,3·10 ⁻³)	-12,37 (5,1·10 ⁻³)	-12,26 (4,6·10 ⁻³)		
7	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4OH ⁻ ⇌ SmW ₅ O ₁₈ ³⁻ + 5WO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-25,55 (4,9·10 ⁻⁴)	-25,97 (6,1·10 ⁻⁴)	-25,64 (8,8·10 ⁻⁴)	-25,91 (6,2·10 ⁻⁴)	-25,85 (9,1·10 ⁻⁴)	-26,00 (7,5·10 ⁻⁴)	-25,66 (5,2·10 ⁻³)	-25,56 (4,7·10 ⁻³)		
8	SmW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 8OH ⁻ ⇌ Sm ³⁺ + 10WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	-55,31 (5,8·10 ⁻³)	-55,91 (8,1·10 ⁻³)	-55,02 (2,2·10 ⁻²)	-55,45 (1,7·10 ⁻²)	-55,42 (3,1·10 ⁻²)	-55,76 (2,5·10 ⁻²)	-54,24 (8,0·10 ⁻²)	-54,07 (6,6·10 ⁻²)		

Таблица 3.14

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе GdW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{GdW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ моль/л (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4	I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2		
1	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + H ⁺ ⇌ HGdW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	5,85 (2,1·10 ⁻³)	5,79 (1,8·10 ⁻³)	5,89 (1,2·10 ⁻³)	5,92 (1,4·10 ⁻³)	5,95 (1,8·10 ⁻³)	5,68 (3,4·10 ⁻³)	5,85 (3,3·10 ⁻³)	5,84 (2,6·10 ⁻³)		
2	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ GdW ₁₀ O ₃₆ ⁷⁻	10,48 (1,0·10 ⁻³)	10,16 (1,2·10 ⁻³)	10,24 (8,6·10 ⁻⁴)	10,17 (1,1·10 ⁻³)	10,51 (1,0·10 ⁻³)	11,07 (9,6·10 ⁻⁴)	9,86 (2,9·10 ⁻³)	9,78 (2,5·10 ⁻³)		
3	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ GdW ₁₀ O ₃₆ ⁶⁻	14,69 (1,8·10 ⁻³)	14,24 (2,1·10 ⁻³)	14,04 (1,9·10 ⁻³)	14,08 (2,3·10 ⁻³)	14,45 (2,0·10 ⁻³)	15,07 (1,9·10 ⁻³)	12,89 (7,3·10 ⁻³)	13,21 (1,0·10 ⁻²)		
4	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4H ⁺ ⇌ H ₄ GdW ₁₀ O ₃₆ ⁵⁻	17,11 (7,0·10 ⁻³)	16,83 (5,4·10 ⁻³)	16,59 (6,6·10 ⁻³)	16,90 (3,3·10 ⁻³)	17,00 (6,5·10 ⁻³)	17,71 (4,2·10 ⁻³)	–	15,97 (1,2·10 ⁻²)		
5	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2OH ⁻ ⇌ H ₂ GdW ₅ O ₁₈ ⁻ + 5WO ₄ ²⁻	-12,68 (8,8·10 ⁻³)	-12,81 (1,5·10 ⁻²)	-12,64 (4,1·10 ⁻³)	-12,73 (5,7·10 ⁻³)	-12,74 (7,5·10 ⁻³)	-12,73 (4,2·10 ⁻³)	-12,40 (6,1·10 ⁻³)	-12,33 (5,0·10 ⁻²)		
6	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4OH ⁻ ⇌ GdW ₅ O ₁₈ ³⁻ + 5WO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-25,12 (1,4·10 ⁻³)	-25,05 (1,4·10 ⁻³)	-25,46 (1,1·10 ⁻³)	-25,53 (1,4·10 ⁻³)	-25,40 (1,4·10 ⁻³)	-25,58 (1,4·10 ⁻³)	-25,71 (4,4·10 ⁻³)	-25,42 (2,9·10 ⁻³)		
7	GdW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 8OH ⁻ ⇌ Gd ³⁺ + 10WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	-54,02 (9,6·10 ⁻³)	-53,85 (8,5·10 ⁻³)	-54,10 (7,2·10 ⁻³)	-54,16 (8,9·10 ⁻³)	-54,31 (9,3·10 ⁻³)	-55,64 (4,3·10 ⁻²)	-54,90 (8,7·10 ⁻²)	-54,61 (7,3·10 ⁻²)		

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе TbW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{TbW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ моль/л (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + H ⁺ ⇌ HTbW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	5,85 (7,7·10 ⁻³)	6,35 (7,9·10 ⁻³)	5,72 (5,9·10 ⁻³)	6,00 (2,1·10 ⁻³)	5,85 (2,8·10 ⁻³)	5,92 (1,7·10 ⁻³)	5,72 (1,8·10 ⁻³)	5,85 (2,4·10 ⁻³)		
2	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ TbW ₁₀ O ₃₆ ⁷⁻	10,49 (4,6·10 ⁻³)	10,71 (5,6·10 ⁻³)	10,26 (4,2·10 ⁻³)	10,44 (1,4·10 ⁻³)	9,97 (2,0·10 ⁻³)	10,24 (1,3·10 ⁻³)	9,73 (1,5·10 ⁻³)	9,83 (2,3·10 ⁻³)		
3	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ TbW ₁₀ O ₃₆ ⁶⁻	14,26 (6,9·10 ⁻³)	14,98 (7,6·10 ⁻³)	13,33 (9,4·10 ⁻³)	14,29 (2,2·10 ⁻³)	13,23 (8,2·10 ⁻³)	13,01 (3,6·10 ⁻²)	12,67 (3,9·10 ⁻³)	13,30 (3,8·10 ⁻³)		
4	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4H ⁺ ⇌ H ₄ TbW ₁₀ O ₃₆ ⁵⁻	–	16,40 (2,9·10 ⁻¹)	–	–	15,39 (7,0·10 ⁻²)	16,66 (2,8·10 ⁻³)	–	–		
5	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2OH ⁻ ⇌ H ₂ TbW ₅ O ₁₈ ⁻ + 5WO ₄ ²⁻	-12,06 (7,2·10 ⁻³)	-11,92 (7,9·10 ⁻³)	-12,26 (7,5·10 ⁻³)	-12,35 (2,4·10 ⁻³)	-12,08 (4,3·10 ⁻³)	-12,29 (2,7·10 ⁻³)	-12,14 (2,7·10 ⁻³)	-12,34 (3,6·10 ⁻³)		
6	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4OH ⁻ ⇌ TbW ₅ O ₁₈ ³⁻ + 5WO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-25,15 (6,5·10 ⁻³)	-25,18 (6,9·10 ⁻³)	-25,30 (6,1·10 ⁻³)	-25,62 (2,0·10 ⁻²)	-25,02 (2,7·10 ⁻³)	-25,42 (1,7·10 ⁻³)	-25,19 (1,2·10 ⁻³)	-25,64 (2,9·10 ⁻³)		
7	TbW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 8OH ⁻ ⇌ Tb ³⁺ + 10WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	-55,63 (1,1·10 ⁻¹)	-55,89 (8,8·10 ⁻²)	-55,67 (3,2·10 ⁻¹)	-56,27 (7,2·10 ⁻²)	-54,54 (6,3·10 ⁻²)	-55,33 (7,3·10 ⁻²)	-55,10 (1,0·10 ⁻¹)	-55,88 (1,2·10 ⁻¹)		

Таблица 3.16

Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_C) процессов, протекающих в системе ErW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{ErW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ моль/л (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _C (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + H ⁺ ⇌ HErW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	6,38 (3,9·10 ⁻²)	6,58 (3,2·10 ⁻²)	6,74 (1,3·10 ⁻¹)	6,82 (2,4·10 ⁻¹)	6,55 (4,2·10 ⁻²)	6,67 (7,2·10 ⁻²)	6,55 (4,4·10 ⁻²)	7,23 (8,3·10 ⁻¹)		
2	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ ErW ₁₀ O ₃₆ ⁷⁻	11,25 (1,9·10 ⁻²)	11,54 (2,1·10 ⁻²)	11,68 (9,9·10 ⁻²)	11,76 (1,9·10 ⁻¹)	11,53 (3,0·10 ⁻²)	11,55 (5,6·10 ⁻²)	11,44 (3,4·10 ⁻²)	12,07 (7,7·10 ⁻¹)		
3	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ ErW ₁₀ O ₃₆ ⁶⁻	15,99 (3,6·10 ⁻²)	15,96 (3,2·10 ⁻²)	16,03 (1,2·10 ⁻¹)	15,89 (2,3·10 ⁻¹)	15,63 (3,8·10 ⁻²)	15,34 (7,1·10 ⁻²)	15,07 (4,6·10 ⁻²)	15,85 (8,2·10 ⁻¹)		
4	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4H ⁺ ⇌ H ₄ ErW ₁₀ O ₃₆ ⁵⁻	19,99 (2,7·10 ⁻²)	20,07 (2,5·10 ⁻²)	19,10 (1,1·10 ⁻¹)	19,23 (2,1·10 ⁻¹)	18,59 (3,5·10 ⁻²)	18,45 (6,2·10 ⁻²)	17,86 (4,3·10 ⁻²)	18,75 (7,7·10 ⁻¹)		
5	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 5H ⁺ ⇌ H ₅ ErW ₁₀ O ₃₆ ⁴⁻	22,75 (3,9·10 ⁻²)	22,93 (3,0·10 ⁻²)	—	—	—	—	—	—		
6	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 2OH ⁻ ⇌ H ₂ ErW ₅ O ₁₈ ⁻ + 5WO ₄ ²⁻	-11,68 (3,1·10 ⁻²)	-11,41 (3,0·10 ⁻²)	-11,61 (1,3·10 ⁻¹)	-11,56 (2,5·10 ⁻¹)	-11,98 (4,4·10 ⁻²)	-11,84 (7,6·10 ⁻²)	-11,98 (4,5·10 ⁻²)	-11,35 (8,4·10 ⁻¹)		
7	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 4OH ⁻ ⇌ ErW ₅ O ₁₈ ³⁻ + 5WO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-24,56 (2,8·10 ⁻²)	-23,98 (2,5·10 ⁻²)	—	—	—	—	—	—		
8	ErW ₁₀ O ₃₆ ⁹⁻ + 8OH ⁻ ⇌ Er ³⁺ + 10WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	-55,46 (3,7·10 ⁻²)	-53,97 (3,5·10 ⁻²)	-50,89 (9,7·10 ⁻²)	-50,69 (1,7·10 ⁻¹)	-51,76 (4,5·10 ⁻²)	-51,58 (7,0·10 ⁻²)	-52,21 (5,4·10 ⁻²)	-51,39 (7,1·10 ⁻¹)		

Значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_C$) процессов, протекающих в системе $YbW_{10}O_{36}^{9-}$ при $C_{YbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (фоновый электролит $NaNO_3$) и величины остаточных дисперсий (S^2)

№	Процесс	$\lg K_C (S^2)$ при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + H^+ \rightleftharpoons H YbW_{10}O_{36}^{8-}$	5,67 (6,8·10 ⁻³)	5,93 (3,5·10 ⁻³)	5,87 (6,6·10 ⁻³)	5,90 (3,8·10 ⁻³)	5,84 (2,7·10 ⁻³)	6,16 (9,1·10 ⁻³)	5,93 (1,0·10 ⁻²)	6,10 (9,8·10 ⁻³)		
2	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2 YbW_{10}O_{36}^{7-}$	10,39 (3,3·10 ⁻³)	10,53 (2,3·10 ⁻³)	10,31 (4,4·10 ⁻³)	10,30 (2,9·10 ⁻³)	9,97 (2,0·10 ⁻³)	10,47 (6,6·10 ⁻³)	10,18 (8,0·10 ⁻³)	10,32 (7,4·10 ⁻³)		
3	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3 YbW_{10}O_{36}^{6-}$	14,63 (4,7·10 ⁻³)	14,80 (3,7·10 ⁻³)	14,21 (6,5·10 ⁻³)	14,40 (5,0·10 ⁻³)	13,23 (8,0·10 ⁻³)	14,26 (1,2·10 ⁻²)	13,03 (1,7·10 ⁻²)	13,98 (1,5·10 ⁻²)		
4	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4 YbW_{10}O_{36}^{5-}$	–	17,79 (4,4·10 ⁻³)	–	17,29 (6,6·10 ⁻³)	15,39 (6,8·10 ⁻²)	17,06 (1,3·10 ⁻²)	–	16,17 (8,5·10 ⁻²)		
5	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 2OH^- \rightleftharpoons H_2 YbW_5O_{18}^{7-} + 5WO_4^{2-}$	-12,27 (5,5·10 ⁻³)	-12,54 (3,9·10 ⁻³)	-12,13 (6,2·10 ⁻³)	-12,47 (3,9·10 ⁻³)	-12,09 (4,1·10 ⁻³)	-11,98 (8,6·10 ⁻³)	-11,93 (1,0·10 ⁻²)	-12,06 (9,3·10 ⁻³)		
6	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 4OH^- \rightleftharpoons YbW_5O_{18}^{3-} + 5WO_4^{2-} + 2H_2O$	-25,27 (4,6·10 ⁻³)	-25,64 (3,8·10 ⁻³)	-25,40 (6,0·10 ⁻³)	-25,81 (3,5·10 ⁻³)	-25,02 (2,6·10 ⁻³)	-25,53 (8,4·10 ⁻³)	-25,48 (1,1·10 ⁻²)	-25,78 (9,5·10 ⁻³)		
7	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 8OH^- \rightleftharpoons Yb^{3+} + 10WO_4^{2-} + 4H_2O$	-57,16 (8,3·10 ⁻¹)	-57,32 (3,0·10 ⁻¹)	-56,15 (2,1·10 ⁻¹)	-57,27 (2,1·10 ⁻¹)	-54,62 (3,0·10 ⁻²)	-56,16 (1,8·10 ⁻¹)	-55,71 (2,7·10 ⁻¹)	-56,39 (1,9·10 ⁻¹)		

Таблица 3.18

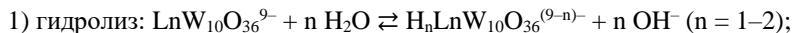
Значения логарифмов концентрационных констант (lgK_c) процессов, протекающих в системе LuW₁₀O₃₆⁹⁻ при C_{LuW₁₀O₃₆⁹⁻} = 1·10⁻³ моль/л (фоновый электролит NaNO₃) и величины остаточных дисперсий (S²)

№	Процесс	lgK _c (S ²) при ионной силе I (моль/л)									
		I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2		
1	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLuW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	6,47 (2,5·10 ⁻²)	6,44 (1,9·10 ⁻²)	6,02 (1,0·10 ⁻¹)	5,89 (3,6·10 ⁻³)	6,01 (8,0·10 ⁻²)	6,11 (8,1·10 ⁻³)	6,10 (1,6·10 ⁻²)	6,14 (1,3·10 ⁻²)		
2	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	11,61 (1,4·10 ⁻²)	11,22 (1,3·10 ⁻²)	10,85 (4,6·10 ⁻³)	10,87 (1,4·10 ⁻³)	10,31 (6,6·10 ⁻³)	10,21 (7,0·10 ⁻²)	10,10 (1,4·10 ⁻²)	10,06 (1,2·10 ⁻²)		
3	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	16,08 (2,8·10 ⁻²)	15,52 (1,9·10 ⁻²)	15,03 (1,2·10 ⁻²)	14,68 (1,3·10 ⁻²)	13,67 (1,0·10 ⁻²)	13,82 (9,8·10 ⁻³)	13,16 (2,4·10 ⁻²)	13,53 (1,6·10 ⁻²)		
4	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	20,45 (1,8·10 ⁻²)	19,01 (1,6·10 ⁻²)	18,97 (6,7·10 ⁻³)	18,93 (2,3·10 ⁻³)	—	—	—	—		
5	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	23,27 (2,3·10 ⁻²)	—	—	21,54 (7,0·10 ⁻²)	—	—	—	—		
6	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 20\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LuW}_5\text{O}_{18}^{2-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-11,75 (1,8·10 ⁻²)	-12,02 (1,6·10 ⁻²)	-12,08 (8,9·10 ⁻³)	-12,47 (4,0·10 ⁻³)	-12,14 (6,8·10 ⁻³)	-12,26 (7,1·10 ⁻³)	-11,96 (1,5·10 ⁻²)	-11,98 (1,2·10 ⁻²)		
7	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 40\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LuW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-27,51 (1,9·10 ⁻²)	-27,30 (1,7·10 ⁻²)	-24,84 (6,6·10 ⁻³)	-25,16 (2,0·10 ⁻³)	—	—	—	—		
8	$\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 80\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Lu}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-61,44 (3,2·10 ⁻²)	-61,78 (5,9·10 ⁻²)	-55,70 (4,7·10 ⁻²)	-55,77 (2,4·10 ⁻²)	-57,14 (6,4·10 ⁻²)	-56,98 (6,2·10 ⁻²)	-55,23 (1,2·10 ⁻¹)	-55,25 (8,7·10 ⁻²)		

Мольное содержание (α , мол, %) ионных форм в растворах ГПВДА при $Z_{H^+/OH^-} = 0$
 ($C_{LnW_{10}O_{36}}^{9-} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, фоновый электролит $NaNO_3$, $I = 0,1$ моль/л)

№	Анион	α , мол, %										
		La	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu	
1	$LnW_{10}O_{36}^{9-}$	52,93	48,51	55,17	53,18	49,46	39,56	13,00	17,51	50,10	8,03	
2	$H_1LnW_{10}O_{36}^{8-}$	31,33	27,76	27,25	31,06	34,36	37,83	59,83	50,13	30,93	42,49	
3	$H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$	0,55	7,43	3,98	0,71	1,44	2,21	4,15	4,41	2,11	4,03	
4	$H_2LnW_5O_{18}^{3-}$	2,40	1,90	1,63	2,34	1,82	3,31	3,21	4,31	2,70	7,70	
5	$LnW_5O_{18}^{3-}$	0,18	0,86	0,68	0,21	0,68	0,15	–	0,39	0,16	$2 \cdot 10^{-3}$	
6	WO_4^{2-}	12,6	13,51	11,29	12,48	12,21	16,89	16,08	22,96	13,94	37,62	

Наличие при $Z_{H^+ / OH^-} = 0$ указанных выше анионных смесей можно объяснить возможностью протекания двух параллельных процессов:



2) гидролиз с деполимеризацией:



При этом доминирование первого процесса приводит к увеличению значения рН раствора, а второго – к его уменьшению.

Как видно из приведенного рис. 3.22а, мольная доля $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ в растворе в ряду от La ($N = 57$) до Gd ($N = 64$) уменьшается незначительно и составляет около 52 мол. %. А для лантанидов от Gd ($N = 64$) до Lu ($N = 71$) наблюдается резкое уменьшение $\alpha(\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-})$ от значения 49,46 до 8,03 мол. % (рис 3.22а). Обратное изменению содержания $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, меняется $\alpha(\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-})$, $\alpha(\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-)$ и $\alpha(\text{WO}_4^{2-})$ (рис. 3.22б–г).

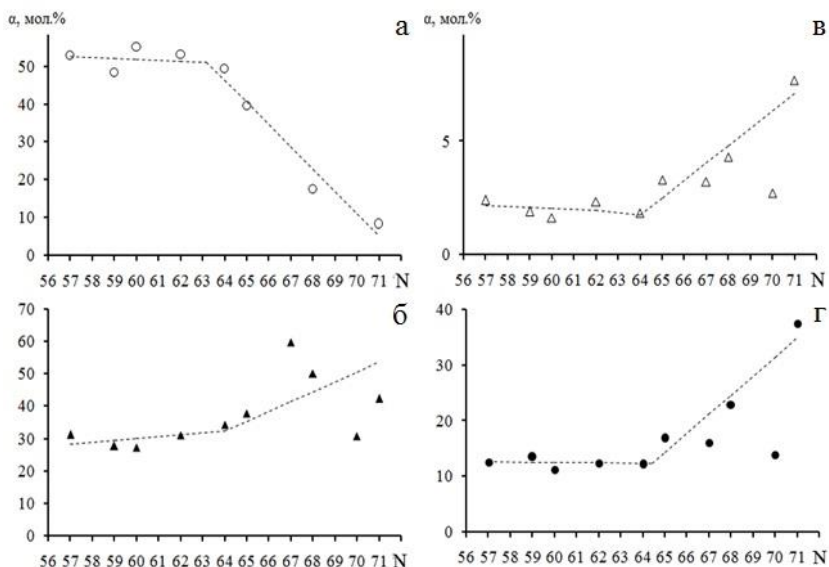


Рис. 3.22 Зависимости мольной доли анионов (α , мол. %)

от порядкового номера ГА–лантанида при $Z_{H^+ / OH^-} = 0$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л): а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; в – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$; г) WO_4^{2-}

В случае легких ГА-лантанидов ($N = 57-64$) содержание данных ионов остается практически неизменными и составляет около 30, 2,0 и 12 мол. %, соответственно. Для ГПВА с тяжелыми ГА-лантанидами ($N = 64-71$) наблюдается увеличение содержания монопротонированного ГПВЛА, максимально до 50,13 мол. % (Ег), дипротонированного ГПВА 5-го ряда (до 7,7 мол. % (Lu)) и

ортовольфрамат-аниона (до 37,62 мол. % (Lu)). Поэтому интерес представляло определение процесса, доминирующего в исследуемых растворах при значении кислотности $Z_{H^+}/OH^- = 0$. Можно предположить, что усиление процесса гидролиза практически не меняет суммарного содержания ГПВЛА, тогда как гидролиз с деполимеризацией увеличивает суммарное содержание $H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$. Зависимость отношения суммарного молярного содержания ГПВЛА к аналогичному содержанию ГПВА 5-го ряда $\alpha_1 = \frac{\sum \alpha(H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-})}{\sum \alpha(H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-})}$ от порядкового номера лантанида (рис. 3.23) показала, что для ГПВА легких лантанидов ($N = 57-64$), общее молярное содержание в исходных растворах ГПВЛА значительно больше (приблизительно в 30 раз), чем ГПВА 5-го ряда, но соотношение между ними практически одинаково.

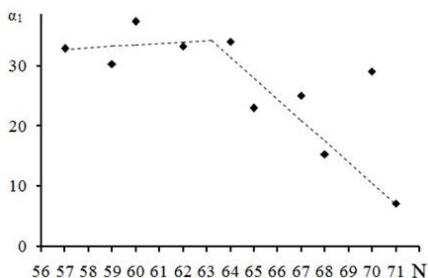


Рис. 3.23 Зависимость отношения суммарного молярного содержания ГПВЛА к молярному содержанию ГПВА 5-го ряда от порядкового номера ГА-лантанида при $Z_{H^+}/OH^- = 0$ ($C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 0,1$ моль/л)

Резкое уменьшение соотношения α_1 , начиная с ГПВЛА с ГА-Gd (34,10 ед.) до ГПВЛА с ГА-Lu (7,10 ед.), свидетельствует об увеличении содержания в исходных растворах ГПВА 5-го ряда по мере роста порядкового номера ГА-лантанида. Вероятно, одновременное протекание процессов гидролиза и деполимеризации ГПВЛА в начальной точке титрования, характеризующиеся, соответственно, увеличением и уменьшением pH, а также образование буферных растворов объясняет несильное уменьшение исходных величин pH ($pH \approx 5,8-6,2$) в зависимости от природы ГА-лантанида (рис. 3.24).

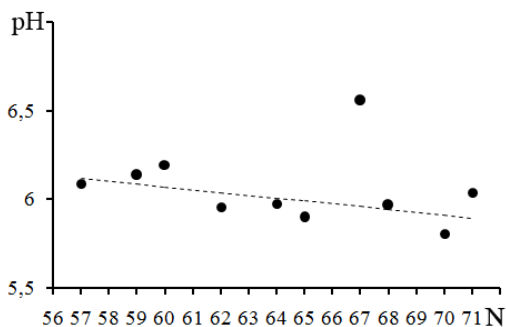


Рис. 3.24 Зависимость величин рН исходных растворов ГПВЛА от порядкового номера лантанида ($C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 0,1$ моль/л)

В результате анализа, для исходных растворов можно сделать следующие выводы:

1) ГПВЛА с легкими ГА-лантанидами обладают достаточной устойчивостью, и процессы гидролиза и деполимеризации протекают в данных растворах в незначительной степени;

2) растворы ГПВЛА тяжелых ГА-лантанидов в большей степени гидролизуют и распадаются на ГПВА 5-го ряда и WO_4^{2-} . При этом, по мере роста порядкового номера ГА, происходит такое смещение равновесий, которое способствует более быстрому накоплению анионов $H_nLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$, по сравнению с $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$.

Диаграммы распределения ионов (рис. 3.21) позволяют выявить области преимущественного содержания различных анионных форм, которые, в свою очередь, могут быть использованы при разработке методик синтеза кристаллических соединений различного состава. Данные о максимальном содержании различных форм ГПВА, ортовольфрамат-ионов и катионов лантанидов, а также соответствующие значения Z_{H^+/OH^-} приведены в табл. 3.20.

Максимальное содержание протонированных ГПВЛА в кислотной области наблюдается при значениях Z_{H^+/OH^-} , приблизительно равных теоретическим: $Z_{H^+/OH^-}(LnW_{10}O_{36}^{9-}) = 0$; $Z_{H^+/OH^-}(HLnW_{10}O_{36}^{8-}) \approx 1$; $Z_{H^+/OH^-}(H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}) \approx 2$. Вместе с тем, одновременное протекание двух процессов объясняет незначительное смещение значений Z_{H^+/OH^-} соответствующих всем α_{max} в более кислую область. Образование пентагидро-ГПВЛА в количествах более 30 мол. % наблюдается при Z_{H^+/OH^-} только в растворах с ГА Pr^{3+} (5,68), Nd^{3+} 5,28, Ho^{3+} (5,09), Er^{3+} (5,76) и Lu^{3+} (8,02). Образование высокопротонированных $H_6LnW_{10}O_{36}^{3-}$ не характерно и зафиксировано лишь для ГПВЛА с Pr^{3+} (30,52 мол. %),

Ho^{3+} (64,89 мол. %) и Er^{3+} (1,69 мол. %) на границе кислотной области. Так как пента- и гексагидро-ГПВЛА фиксируются только в некоторых системах, то закономерности в доминировании протонированных форм ГПВЛА рассматривались для частиц $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ и $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ (рис. 3.25а–г).

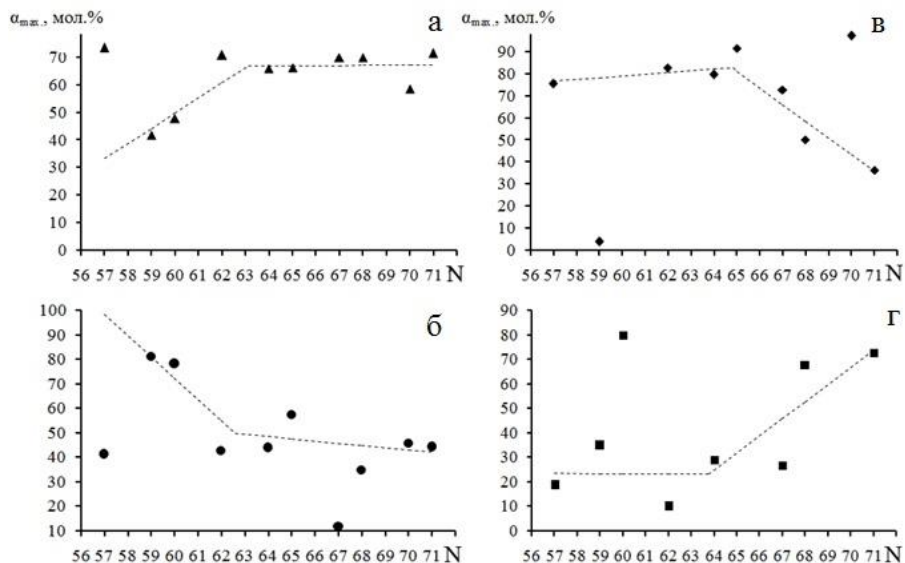


Рис. 3.25 Зависимости максимальной мольной доли анионов (α_{max} , мол. %) от порядкового номера ГА ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ моль/л):

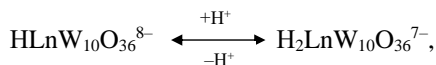
а – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, б – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, в – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, г – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$

Таблица 3.20

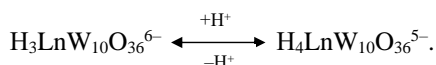
Максимальное молярное содержание (α_{\max} , мол. %) ионных форм в растворах ГПВЛА и соответствующие значения Z_{H^+}/OH^- ($C_{LnW_{10}O_{36}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 0,1$ моль/л)

№	Ион	α_{\max} , мол. % / Z_{H^+}/OH^-										
		La	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu	
1	$LnW_{10}O_{36}^{9-}$	52,93/0	48,51/0	55,17/0	53,18/0	49,46/0	39,59/0	13,00/0	17,51/0	50,10/0	8,32/0,41	
2	$HLnW_{10}O_{36}^{8-}$	73,51/ 0,99	41,75/ 1,07	47,74/ 0,99	70,79/ 0,99	66,03/ 1,08	66,23/ 1,07	69,94/ 0,98	70,04/ 0,99	58,67/ 1,07	71,47/ 1,40	
3	$H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$	41,38/ 2,06	81,27/ 2,06	78,37/ 2,04	42,66/ 2,06	44,04/ 2,22	57,50/ 2,22	11,76/ 1,97	34,78/ 1,97	45,82/ 2,22	44,34/ 2,39	
4	$H_3LnW_{10}O_{36}^{6-}$	75,51/ 3,79	3,78/ 3,21	—	82,78/ 4,28	79,73/ 3,87	91,63/ 5,76	72,86/ 3,05	50,16/ 3,05	97,37/ 6,26	36,35/ 3,46	
5	$H_4LnW_{10}O_{36}^{5-}$	18,77/ 4,32	35,00/ 4,28	79,91/ 4,36	10,08/ 4,53	29,09/ 5,76	—	26,78/ 4,02	67,88/ 4,53	—	72,98/ 4,77	
6	$H_5LnW_{10}O_{36}^{4-}$	—	57,46/ 5,68	31,04/ 5,28	—	—	—	50,81/ 5,09	35,02/ 5,76	—	42,02/ 8,02	
7	$H_6LnW_{10}O_{36}^{3-}$	—	30,52/ 6,01	—	—	—	—	64,89/ 6,53	1,69/ 5,76	—	—	
8	$H_3LnW_5O_{18}^{-}$	7,79/ (-1,98)	3,98/ (-1,90)	3,79/ (-1,92)	7,35/ (-1,98)	4,21/ (-1,98)	10,01/ (-1,98)	—	5,96/ (-1,98)	8,76/ (-1,98)	16,65/ (-1,59)	
9	$LnW_5O_{18}^{3-}$	12,23/ (-3,97)	12,10/ (-3,81)	14,11/ (-4,01)	15,32/ (-3,97)	15,55/ (-3,97)	15,82/ (-3,97)	11,28/ (-4,00)	16,35/ (-3,97)	16,35/ (-3,97)	13,45/ (-3,57)	
10	WO_4^{2-}	82,63/ (-3,97)	85,41/ (-5,24)	84,28/ (-4,77)	83,65/ (-4,28)	83,88/ (-4,44)	83,21/ (-4,05)	84,08/ (-5,67)	84,17/ (-4,60)	83,26/ (-4,13)	83,64/ (-3,89)	
11	Ln^{3+}	0,84/ (-3,97)	3,55/ (-5,24)	1,96/ (-4,77)	0,82/ (-4,28)	1,12/ (-4,44)	0,28/ (-4,05)	4,12/ (-5,67)	1,39/ (-4,60)	0,35/ (-4,13)	1,09/ (-3,89)	

Как видно из приведенного рис. 3.25, для ГПВЛА с легкими ГА (Pr – Gd) максимальное содержание $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ немонотонно увеличивается от 41,75 до 66,03 мол. %, а $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ уменьшается от 81,27 (Pr) до 44,04 (Gd) мол. %. При этом значения α_{max} анионов $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ и $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ в целом практически не изменяются и составляют приблизительно 80 и 20 мол. %, соответственно. Для протонированных ГПВЛА с тяжелыми ГА (Gd – Lu) величина α_{max} $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ и $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ незначительно уменьшается по мере роста порядкового номера ГА и приблизительно составляет 65 и 40 мол. %. Максимальное содержание $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ уменьшается от 91,36 (Tb) до 36,35 (Lu) мол. %, а $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ возрастает от 29,09 (Gd) до 72,98 (Lu) мол. %. Таким образом, для ГПВЛА с легкими ГА наиболее характерны равновесные переходы между моно- и дипротонированными формами:



а для тяжелых ГА – между три- и тетрапротонированными ГПВЛА:



Увеличение мольного содержания $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ и $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ для $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ свидетельствует о меньшей склонности их к гидролизу, по сравнению с $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$, у которых, в результате более глубокого гидролиза, доминирующими формами являются $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ и $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$. Полученная при анализе диаграмм распределения информация позволит в какой-то мере объяснить изменения граничных значений pH и $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ кислотной области исследований (рис. 3.26). При больших значениях $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ доминирующими являются либо $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ (La–Gd), либо $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ (Tb–Lu). Молярное содержание данных ГПА на границе кислотного диапазона значительно отличается для систем с различными ГА: $\frac{\alpha(\text{H}_3\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{6-})}{\alpha(\text{H}_4\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{5-})} = \frac{73,78}{18,77} = 3,93$;

$$\frac{\alpha(\text{H}_3\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-})}{\alpha(\text{H}_4\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-})} = \frac{68,30}{29,09} = 2,35; \quad \frac{\alpha(\text{H}_3\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{6-})}{\alpha(\text{H}_4\text{LuW}_{10}\text{O}_{36}^{5-})} = \frac{7,82}{38,50} = 0,20.$$

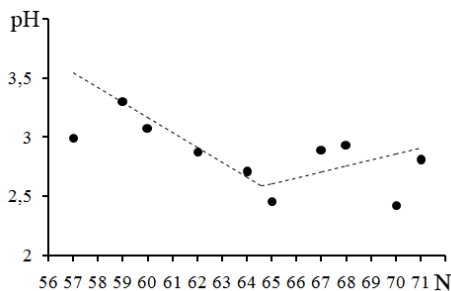
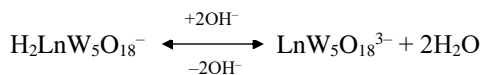


Рис. 3.26 Граничные значений pH кислотного диапазона исследований
 $(C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $I(NaNO_3) = 0,1$ моль/л)

При этом следует учесть, что у La, Sm, Gd, Tb вообще не наблюдается образование $H_5LnW_{10}O_{36}^{4-}$. Поэтому уменьшение граничных значений pH кислотного диапазона в ряду La–Tb от 3,00 до 2,46, соответственно (рис. 3.26), может быть объяснено увеличением содержания свободных протонов, не принимающих участия в образовании высокопротонированных ГПВЛА. Для растворов ГПВЛА с Tb–Lu (рис. 3.26) наблюдается незначительное увеличение pH от 2,46 до 2,81, вызванное связыванием ионов H^+ в тетра- и пентапротонированные анионы. Процессы, протекающие в растворах ГПВЛА при добавлении ионов OH^- также характеризуются различным мольным содержанием образующихся ионов $H_2LnW_5O_{18}^-$, $LnW_5O_{18}^{3-}$, WO_4^{2-} и Ln^{3+} (табл. 3.20). Так, для ГПВЛА с легкими ГА (N = 57–64) наблюдается уменьшение максимального содержания $H_2LnW_5O_{18}^-$ от 7,79 (La) до 4,21 (Gd) мол. %, а для ГПВЛА с тяжелыми ГА (N = 65–71) – увеличение до 16,65 (Lu) мол. % (рис. 3.27а). В тоже время, величина α_{max} частицы $LnW_5O_{18}^{3-}$ в ряду La–Gd увеличивается от 12,23 до 15,55 мол. %, а в ряду Tb–Lu уменьшается в интервале 15–16 мол. % (рис. 3.27б). На основании полученных закономерностей можно сделать вывод, что в случае равновесия:



для ГА от лантана до гадолиния доминирует прямая реакция, для ГА от тербия до лютеция – обратная.

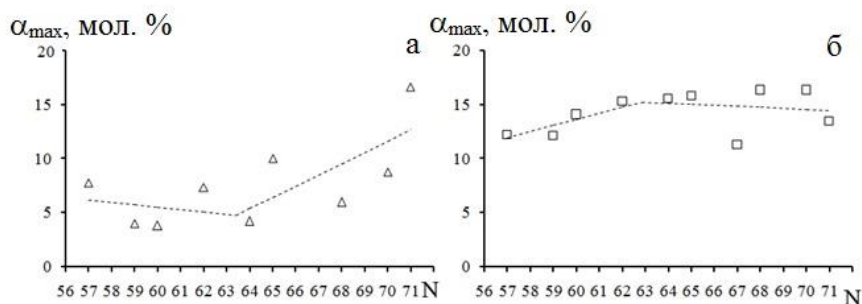


Рис. 3.27 Зависимости максимальной мольной доли от порядкового номера ГА ($C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 0,1$ моль/л): а – $H_2LnW_5O_{18}^-$; б – $LnW_5O_{18}^{3-}$

Следует отметить, что в растворах ГПВЛА склонность к деполимеризации несколько увеличивается по мере роста порядкового номера ГА и она характерна преимущественно для тяжелых лантанидных ГА. Исходя из полученных закономерностей была предпринята попытка проведения анализа изменения граничных значений рН и Z_{H^+/OH^-} щелочного диапазона исследований (рис. 3.28).

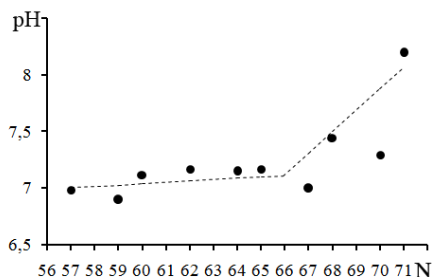


Рис. 3.28 Граничные значения рН щелочного диапазона исследований ($C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $I(NaNO_3) = 0,1$)

Увеличение граничных значений рН в растворах ГПВЛА с тяжелыми лантанидными ГА, с одной стороны, связано с большей, по сравнению с легкими лантанидными ГА, стабильностью ГПА 5-го ряда и с повышением склонности их к гидролизу. С другой стороны, граничные значения Z_{H^+/OH^-} щелочной области соответствуют началу области гетерогенности в исследуемых системах, обусловленной образованием труднорастворимых соединений, в первую очередь $Ln_2(WO_4)_3$. Тогда средние ортовольфраматы лантанидов, обладающие меньшей растворимостью, будут образовываться в растворах ГПВЛА соответствующих при меньших значениях Z_{H^+/OH^-} . Использование имеющихся спра-

вочных данных ($\Delta G_{Ln_2(WO_4)_3}^o$, $\Delta G_{Ln^{3+}}^o$, $\Delta G_{WO_4^{2-}}^o$) позволило вычислить значения произведений растворимости средних ортовольфраматов неодима и гадолиния и оценить их растворимость [83]:

$$PP_{Ln_2(WO_4)_3} = 10^{-\frac{\Delta G_{\text{реакции}}^o}{2.3 \cdot R \cdot T \cdot 10^{-3}}}; \quad S_{Ln_2(WO_4)_3} = \sqrt[5]{\frac{PP_{Ln_2(WO_4)_3}}{108}};$$

$$S_{Nd_2(WO_4)_3} = 1,64 \cdot 10^{-5}; \quad S_{Gd_2(WO_4)_3} = 3,64 \cdot 10^{-7}.$$

При сопоставлении данных величин со значениями Z_{H^+ / OH^-} начала образования труднорастворимых соединений, соответственно равных (-4,76) и (-4,44), можно отметить правильность сделанного предположения для ГПВА Nd и Gd.

С целью определения влияния концентрации солевого фона на процессы, протекающие в растворах ГПВЛА при добавлении кислоты либо щелочи, осуществляли варьирование значения ионной силы раствора в диапазоне 0,1–1,2 моль/л, задаваемой фоновым электролитом $NaNO_3$. Полученные результаты приведены в табл. 3.11–3.18, а в качестве примера более детально рассмотрены системы с ионной силой 1,2 моль/л. При сопоставлении приведенных значений мольного содержания основных ионов в точке $Z_{H^+ / OH^-} = 0$ для систем с $I = 0, 1$ и 1,2 моль/л (табл. 3.19, 3.21) можно отметить ряд следующих особенностей:

1) $\alpha(LnW_{10}O_{36}^{9-})$ для систем $Ln = La-Gd$ уменьшается незначительно ($\Delta\alpha \approx 5-7$ мол. %), а для $Ln = Tb-Lu$ приблизительно в 2–4 раза (рис. 3.29а);

2) $\alpha(HLnW_{10}O_{36}^{8-})$ увеличивается приблизительно на $\Delta\alpha \approx 3-5$ мол. % для всех растворов ГПВЛА (рис. 3.29б);

3) $\alpha(H_2LnW_5O_{18}^{-})$ и $\alpha(LnW_5O_{18}^{3-})$ соответственно увеличиваются (до 1 мол. %) и уменьшаются (приблизительно на 0,5 мол. %) во всех рассматриваемых системах ГПВЛА (рис. 3.22в–г);

4) $\alpha(WO_4^{2-})$ изменяется незначительно: для $Ln = La-Gd, Er, Yb$ – увеличивается на 2–5 мол. %; для $Ln = Tb, Ho, Lu$ – уменьшается на 3–5 мол. % (табл. 3.21).

Таблица 3.21

Мольное содержание (α , мол. %) ионных форм в растворах ГПВКА при $Z_{H^+ / OH^-} = 0$ ($C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 1,2$ моль/л)

№	Анион	α , мол. %									
		La	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
1	$LnW_{10}O_{36}^{9-}$	51,37	45,35	46,13	53,95	45,99	45,87	55,10	4,50	31,78	29,39
2	$HLnW_{10}O_{36}^{8-}$	32,42	36,62	34,69	30,74	36,18	36,00	16,46	59,31	44,57	46,45
3	$H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$	0,13	0,14	1,24	0,12	0,36	0,38	15,10	3,25	0,82	0,44
4	$H_2LnW_5O_{18}^{-}$	2,68	2,94	2,93	2,52	2,8	2,90	–	5,59	3,82	4,03
5	$LnW_5O_{18}^{3-}$	0,05	0,10	0,12	0,06	0,17	0,12	2,11	–	0,06	–
6	WO_4^{2-}	13,35	15,56	14,89	13,22	14,50	14,73	10,28	27,33	18,94	19,69

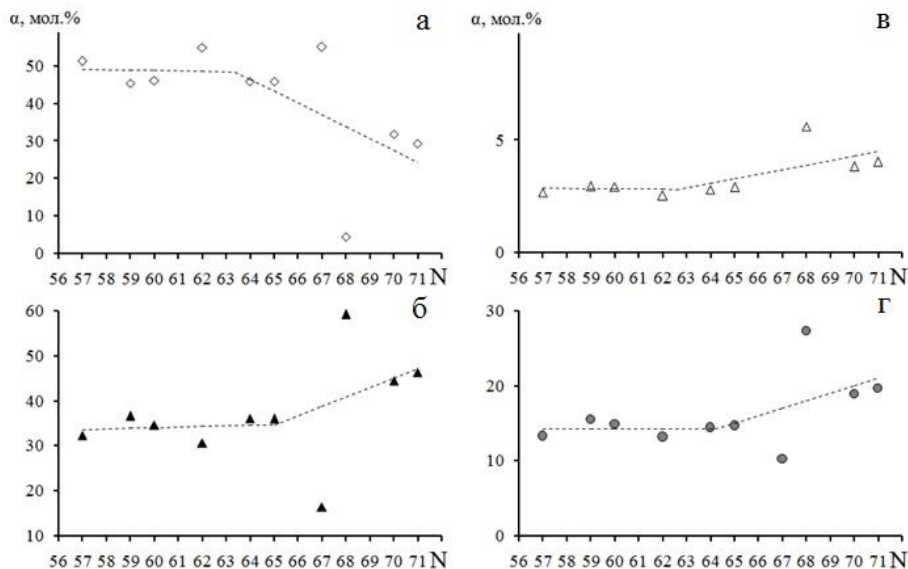


Рис. 3.29 Зависимости мольной доли анионов от порядкового номера лантанидного

ГА при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 1,2$ моль/л):

а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, в – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$, г – WO_4^{2-}

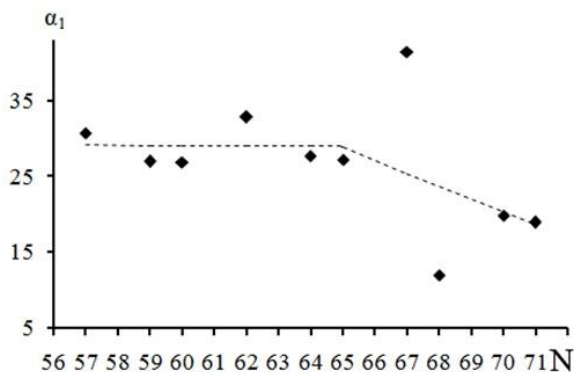


Рис. 3.30 Зависимость отношения суммарного молярного содержания ГПВЛА молярному содержанию ГПВА 5-го ряда (α_1) от порядкового номера ГА при $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 1,2$ моль/л)

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в начальной точке $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$ при больших ионных силах, так же как и при малых значениях I , протекают процессы как гидролиза аниона $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, так и деполимеризации.

Однако, сравнив изменения мольного соотношения анионов 10-го и 5-го ряда при разной ионной силе (рис. 3.23 и 3.30), можно отметить, что для ГПА с легкими ГА увеличение концентрации солевого фона приводит к усилению как гидролиза, так и деполимеризации исходного аниона. Для ГПА с тяжелыми ГА наблюдается увеличение устойчивости $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и ослабление процесса деполимеризации при повышении I . Незначительное понижение pH исходных растворов при $Z_{H^+}/O_{H^-} = 0$ с увеличением I до 1,2 моль/л (рис. 3.31), так же как и при $I = 0,1$ моль/л, вероятно, обусловлено одновременным протеканием процессов гидролиза и деполимеризации основного аниона $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, а также образованием буферных растворов.

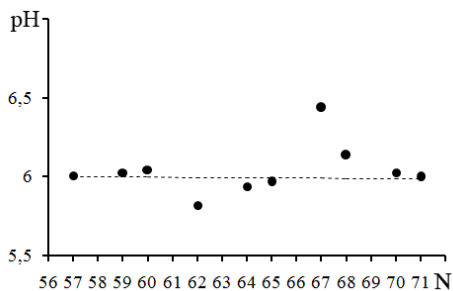


Рис. 3.31 Зависимость величины pH исходных растворов ГПВЛА
 $(C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 1,2$ моль/л)
от порядкового номера лантанида

Увеличение ионной силы раствора до значения 1,2 моль/л, в первую очередь, оказывает влияние на количественное содержание образующихся в растворах ГПВЛА, а не на качественный состав систем. Величины максимального мольного содержания основных ионных форм, образующихся в кислом и щелочном диапазонах исследований, и соответствующие им значения $Z_{H^+}/-$, приведены в табл. 3.22.

Максимальное молярное содержание (α_{max} , мол. %) ионных форм в растворах ГПВ.ЛА и соответствующие значения Z_{H^+}/OH^- ($C_{LmW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 1,2$ моль/л)

№	Анион	α_{max} , мол. % / Z_{H^+}/OH^-												
		La	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu			
1	$LnW_{10}O_{36}^{9-}$	51,37/ 0	45,35/ 0	46,13/ 0	53,95/ 0	45,99/ 0	45,87/ 0	55,10/ 0	4,50/ 0	31,78/ 0	29,39/ 0			
2	$HLnW_{10}O_{36}^{8-}$	85,65/ 0,99	87,61/ 1,07	69,51/ 1,03	85,35/ 1,07	81,33/ 0,99	80,78/ 1,07	21,10/ 0,92	83,01/ 0,99	80,94/ 1,07	86,26/ 0,99			
3	$H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$	33,46/ 2,30	34,56/ 2,39	84,72/ 2,17	45,71/ 2,72	45,80/ 2,21	47,65/ 2,39	60,27/ 1,84	62,57/ 2,06	48,43/ 2,30	45,55/ 2,22			
4	$H_3LnW_{10}O_{36}^{6-}$	90,41/ 6,17	76,36/ 4,28	–	81,82/ 10,29	50,44/ 4,12	92,53/ 10,29	83,05/ 2,68	57,55/ 3,54	72,60/ 4,86	93,98/ 10,29			
5	$H_4LnW_{10}O_{36}^{5-}$	–	–	6,40/ 4,58	–	61,69/ 8,02	–	2,48/ 3,57	76,92/ 10,29	37,86/ 10,29	–			
6	$H_5LnW_{10}O_{36}^{4-}$	–	–	70,60/ 5,73	–	–	–	99,55/ 7,46	–	–	–			
7	$H_2LnW_5O_{18}^{-}$	10,98/ (–1,98)	10,11/ (–1,91)	9,82/ (–2,00)	10,31/ (–1,98)	8,73/ (–1,98)	9,74/ (–1,98)	–	13,80/ (–1,98)	–	16,51/ (–1,98)			
8	$LnW_5O_{18}^{3-}$	7,84/ (–3,57)	8,97/ (–3,17)	8,74/ (–4,01)	11,74/ (–3,97)	14,28/ (–3,97)	15,20/ (–3,97)	15,94/ (–3,41)	–	14,54/ (–3,97)	–			
9	WO_4^{2-}	81,96/ (–3,57)	84,57/ (–3,17)	83,39/ (–4,26)	87,00/ (–4,05)	83,31/ (–4,05)	84,15/ (–3,97)	79,50/ (–3,41)	77,89/ (–2,70)	83,29/ (–3,97)	82,93/ (–2,46)			
10	Ln^{3+}	1,06/ (–3,57)	0,46/ (–3,17)	1,93/ (–4,26)	1,03/ (–4,05)	0,56/ (–4,05)	0,27/ (–3,97)	0,16/ (–3,41)	1,39/ (–2,70)	0,39/ (–3,97)	0,72/ (–2,46)			

При добавлении в исследуемые растворы ионов H^+ изменяются величины α_{\max} протонированных ГПВЛА (рис. 3.32). Максимальное содержание анионов $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 1-3$) для моно- и дипротонированных частиц в растворах с $I = 1,2$ моль/л наблюдается при значениях Z_{H^+/OH^-} , приблизительно равных теоретически рассчитанным ($Z_{H^+/OH^-} \approx n$). Для анионов $H_3LnW_{10}O_{36}^{6-}$ и $H_4LnW_{10}O_{36}^{5-}$ значения Z_{H^+/OH^-} смещены в более кислую область (табл. 3.22), аналогично растворам с $I = 0,1$ моль/л (табл. 3.19).

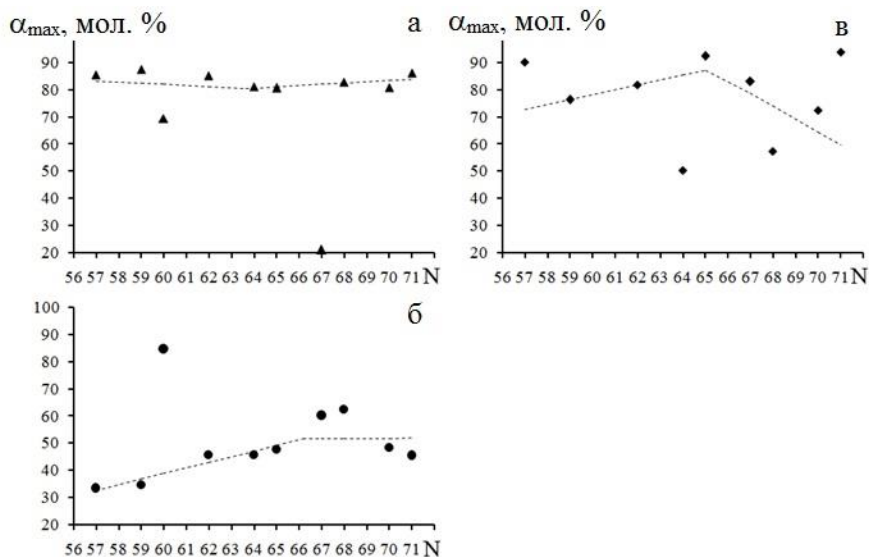
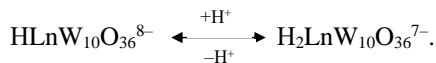


Рис. 3.32 Зависимости максимальной мольной доли анионов от порядкового номера ГА ($C_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(NaNO_3) = 1,2$ моль/л):

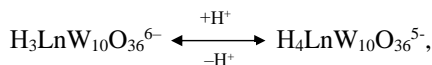
а – $HLnW_{10}O_{36}^{8-}$, б – $H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$, в – $H_3LnW_{10}O_{36}^{6-}$

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что в растворах с большими значениями ионной силы (1,2 моль/л), также, как и при $I = 0,1$ моль/л, для ГПВЛА с легкими лантанидными ГА наиболее сопряженными являются ионные переходы:



При этом следует отметить, что при $I = 1,2$ моль/л усиливается реакция образования анионов $H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$, в отличие от растворов с $I = 0,1$ моль/л. Подобное утверждение хорошо согласуется с предположением об усилении гидролиза анионов $LnW_{10}O_{36}^{9-}$ ($Ln = La-Gd$) (рис. 3.29а).

Для растворов ГПВЛА тяжелых лантанидных ГА увеличение ионной силы от 0,1 до 1,2 моль/л не приводит к изменению общего характера протекания равновесий в кислотной области. Наиболее характерным является равновесный переход:



который смещен в сторону образования трипротонированных анионов (как и при $I = 0,1$ моль/л) из-за неустойчивости тетрапротонированной формы.

Однако, в независимости от перераспределения направлений ионных равновесий в растворах с $I = 1,2$ моль/л для ГПВЛА с ГА La–Gd, доминирующими являются анионы $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ и $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, а для ГА от Tb до Lu возрастает стабильность аниона $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$. Отсутствие в растворах ГПВЛА легких лантанидных ГА образования анионов $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ определяет уменьшение граничных значений pH кислотного диапазона гомогенности (рис. 3.33). В растворах ГПВЛА тяжелых лантанидных ГА граничные значения pH приблизительно равны 2 ед. (рис. 3.33), что может быть объяснено достаточно большим молярным содержанием тетрапротонированного аниона.

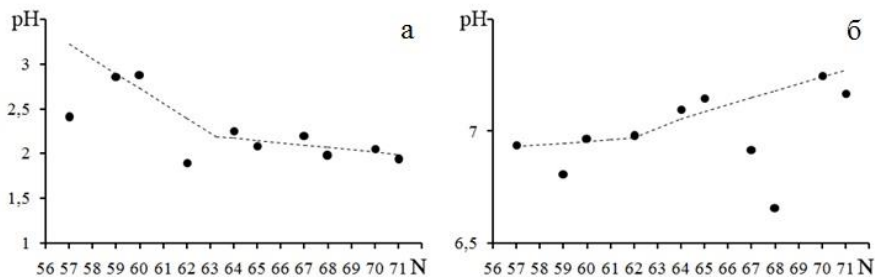
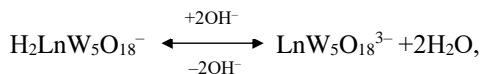


Рис. 3.33 Граничные значения pH кислотного (а) и щелочного (б) диапазонов исследований ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 1,2$ моль/л)

Максимальное содержание ионов $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$, $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, WO_4^{2-} и Ln^{3+} , образующихся в щелочной области исследований растворов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ при $I = 1,2$ моль/л (табл. 3.22) также имеет ряд закономерностей (рис. 3.34), аналогично, как и для растворов при $I = 0,1$ моль/л (табл. 3.20). Можно сделать вывод о том, что увеличение ионной силы от 0,1 до 1,2 моль/л не влияет на ионное равновесие:



которое для систем с легкими лантанидными ГА смещено в сторону образования $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, а для систем с тяжелыми лантанидными ГА – в сторону $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$.

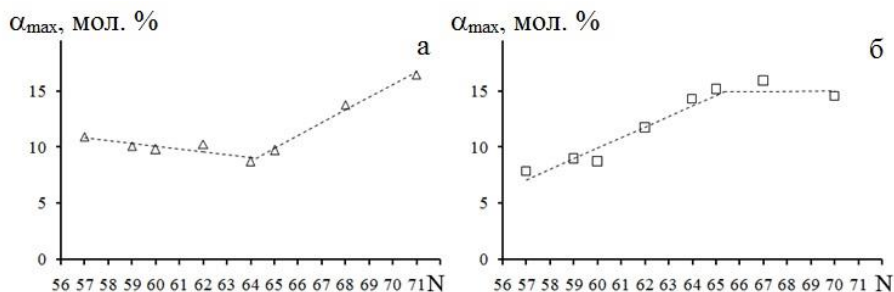


Рис. 3.34 Зависимости максимальной мольной доли анионов от порядкового номера лантанидного ГА ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I(\text{NaNO}_3) = 1,2$ моль/л):

а – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$, б – $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$

Граничные значения рН щелочного диапазона гомогенной области при $I = 1,2$ возрастают по мере увеличения порядкового номера лантанидного ГА (рис. 3.33б), однако, область варьирования данных значений, по сравнению с $I = 0,1$ моль/л, уменьшается и составляет $\text{pH} = 6,66\text{--}7,25$. Подобные изменения могут быть объяснены образованием основных ортовольфрамов лантанидов. Следует отметить, что граничные значения рН для растворов ГПВЛА с Ho (6,92) и Er (6,66) заметно меньше, чем для других лантанидов, что сопоставимо с меньшим содержанием катионов Ho^{3+} и Er^{3+} при данных условиях (табл. 3.22).

4. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Выполнение первых двух этапов алгоритма позволило вычислить логарифмы концентрационных констант ($\lg K_C$) комплексообразования, основным недостатком которых является зависимость их от концентрации раствора. Такие константы не могут считаться унифицированными и быть материалом справочной литературы. В тоже время, наличие $\lg K_C$, рассчитанных при нескольких ионных силах, созданных фоновым электролитом, дает возможность вычислить логарифмы термодинамических констант ($\lg K^0$) реакций образования ГПВЛА, которые не зависят от концентрации раствора и природы фонового электролита и могут быть включены в справочники и базы термодинамических величин. В таком плане необходимость выполнения этапа 3 с вычислением термодинамических характеристик ГПВЛА становится очевидной.

4.1. Методика вычисления логарифмов термодинамических констант образования ГПВЛА

Из большого разнообразия в качестве термодинамической модели процессов, протекающих в водных растворах, была выбрана модель, разработанная Питцером [84], которая позволяет учитывать характерные ионные взаимодействия в исследуемой системе, тем более, что именно метод Питцера рекомендован ИУРАС для вычисления термодинамических констант равновесия. Преимущество данного метода заключается в возможности описания свойств многокомпонентных систем небольшим числом параметров и в широком диапазоне концентраций. В данной модели не учитывается химизм взаимодействия ионов между собой и влияние молекул растворителя. Воздействие ионов солевого фона описывается при помощи стехиометрических коэффициентов активности, которые определяют константы в выражении закона действия масс для исследуемых реакций [85], общего вида:

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

где s – число реагентов, ν_i – стехиометрические коэффициенты, A_i – реагенты.

Уравнение Дебая–Хюккеля (4.1) было расширено введением в расчет коэффициентов активности (уравнение 4.2) и параметров, учитывающих взаимные влияния всех ионов:

$$\lg K_C = \lg K_T - \sum_{i=1}^s \nu_i \lg \gamma_i, \quad (4.1)$$

$$\lg \gamma_i \approx \frac{1}{\ln 10} \left(z_i^2 \cdot f^{\gamma} + 2 \sum_{n=1}^N m_n \lambda_{in} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right), \quad (4.2)$$

$$f^{\gamma} = -A^{\varphi} \left(\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln[1+b\sqrt{I}] \right). \quad (4.3)$$

В приведенных уравнениях A^{φ} – коэффициент Дебая–Хюккеля для осмотической функции ($A^{\varphi} = 0,3921$ при $T = 298$ К); b – параметр модели Питцера; I – ионная сила раствора; m_j , m_k – моляльности ионов солевого фона (индекс j относится к катионам; k – к анионам); NK , NA – числа катионов и анионов фона соответственно, N – суммарное количество ионов; z_1 – заряд 1 -ионов. Величины λ_{i1} и λ'_{jk} определяются выражениями 4.4–4.5:

$$\lambda_{i1} = \beta_{i1}^{(0)} - \frac{2\beta_{i1}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}, \quad (4.4)$$

$$\lambda'_{jk} = \frac{2\beta_{jk}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I} - \frac{\alpha^2 I}{2}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}, \quad (4.5)$$

где параметры $\beta_{i1}^{(0)}$, $\beta_{i1}^{(1)}$ – характеристики, учитывающие взаимодействия ионов различных сортов между собой, значения данных величин приведены в [65].

С учетом всех описанных параметров уравнение 4.1 имеет вид 4.6:

$$\lg K^m + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \lg K^T + \frac{2}{\ln 10} B_1 I + \frac{4}{\alpha^2 \cdot \ln 10} B_2 \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}, \quad (4.6)$$

где B_1 и B_2 – подгоночные параметры, являющиеся мерой электростатического и короткодействующего взаимодействия соответственно (уравнения 4.7):

$$B_1 = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_l v_i \beta_{il}^{(0)}}{I}; \quad B_2 = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_l v_i \beta_{il}^{(1)}}{I}. \quad (4.7)$$

Логарифм термодинамической константы равновесия и параметры B_1 и B_2 определяли линейным методом наименьших квадратов по экспериментальным $\lg K^m$ для разных ионных сил. Качество аппроксимации оценивали остаточной дисперсией (уравнение 4.8):

$$S^2 = \frac{1}{P-3} \sum_{p=1}^P \left\{ (\lg K_p^m)_{\text{эсп}} - (\lg K_p^m)_{\text{расч}} \right\}^2, \quad (4.8)$$

где p – количество измерений.

В процессе расчета использовалась методика нахождения средневзвешенных величин. Если n переменных x_i не коррелированы, а переменная y является их функцией:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n),$$

тогда дисперсию (S^2) величины y можно выразить в виде уравнения 4.9 [87]:

$$S^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dy}{dx_i} \right)^2 \cdot S_i^2. \quad (4.9)$$

При условии, если известны несколько значений переменной x_i (например, $\lg K$) и величины их дисперсий S_i^2 , которые существенно отличаются, то более обоснованным является расчет не средних, а средневзвешенных величин y (уравнение 4.10):

$$y = \sum_{i=1}^n (w_i \cdot x_i), \quad (4.10)$$

где w_i – статистические веса, которые могут быть рассчитаны по уравнению 4.11:

$$w_i = \frac{S_i^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}. \quad (4.11)$$

Величина дисперсии $S^2(y)$ может быть выражена уравнением 4.12:

$$S^2(y) = \sum_{i=1}^n (w_i^2 \cdot S_i^2), \quad (4.12)$$

тогда с учетом уравнения 4.11 дисперсия величины y определяется уравнением 4.13:

$$S^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{S_i^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \right)^2 \cdot S_i^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n S_i^2}. \quad (4.13)$$

4.2. Расчет термодинамических параметров образования $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$

При изучении процессов комплексообразования в водных растворах методом рН-потенциметрического титрования ионная сила в исследуемых системах задавалась постоянной путем добавления фоновых электролитов и варьировалась в достаточно широком диапазоне. Это, в свою очередь, позволяет в дальнейшем определить константы комплексообразования в системах при бесконечном разбавлении или нулевой ионной силе раствора. При расчете логарифмов термодинамических констант ($\lg K^0$) процессов, протекающих в растворах ГПВЛА, как уже было сказано, использован метод Питцера [84–86], который учитывает влияние фоновых электролитов на константы, выраженные законом действующих масс. Начиная с 2002 г., согласно мнению IUPAC, данный метод рекомендован для расчета термодинамических характеристик с использованием данных рН-потенциметрии, так как результаты расчета по методу Питцера наиболее хорошо сопоставимы с экспериментально установленными [87]. Основные уравнения и принципы данного метода уже рассмотрены в разделе 4.1.

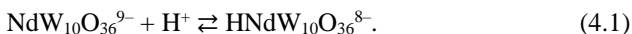
Для расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в растворах ГПВЛА с GA-Nd , были использованы значения логарифмов концентрационных констант ($\lg K_C$) данных процессов. Последние были рассчитаны в результате математического моделирования (табл. 3.1–3.5). Создаваемая в исследуемых растворах ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) ионная сила задавалась различными фоновыми электролитами NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , что было учтено в расчетах по методу Питцера при использовании значений осмотических коэффициентов для выбранных солей [86]. Солевой фон нитрата натрия использовали в растворах с различной концентрацией ГПВ–Nd ($C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), при этом ионную силу варьировали в диапазоне $I = 0,1–1,2$ моль/л.

В этом случае для получения единого значения логарифмов термодинамических констант в растворах с различными концентрациями, но одинаковым фоновым электролитом, после расчетов необходимо было усреднить полученные значения. Подобное обобщение результатов возможно двумя способами:

1) вычислить средневзвешенные значения $\lg K_C$ при одинаковых ионных силах для разных концентраций, которые в дальнейшем использовать при расчете $\lg K^0$ по методу Питцера;

2) рассчитать $\lg K^0$ для реакций, протекающих в растворах ГПВ–Nd, отдельно для каждой из исследуемых концентраций и затем вычислить средневзвешенное значение $\lg K^0$.

С целью подтверждения того, что концентрации реагирующих ионов не влияют на величины $\lg K^0$, и для сравнения рассчитанных характеристик были использованы и проанализированы оба способа. Для апробации подобного расчета было выбрано реакцию образования монопротонированного ГПВ–Nd по схеме:



Для расчета средневзвешенных величин были использованы величины $\lg K_C$, приведенные в табл. 3.1, 3.4, 3.5, и как результат были получены следующие значения $\lg K_C$ и величины их дисперсий (S^2):

	I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4
$\lg K_C (S^2)$	6,45 ($6,5 \cdot 10^{-4}$)	6,37 ($6,8 \cdot 10^{-4}$)	6,37 ($8,3 \cdot 10^{-4}$)	6,37 ($1,0 \cdot 10^{-3}$)
	I = 0,5	I = 0,8	I = 1,0	I = 1,2
$\lg K_C (S^2)$	6,42 ($1,1 \cdot 10^{-3}$)	6,27 ($2,1 \cdot 10^{-3}$)	6,24 ($2,0 \cdot 10^{-3}$)	6,18 ($1,7 \cdot 10^{-3}$)

I. При обработке вычисленных значений $\lg K_C$ по методу Питцера было получено значение $\lg K^0 = 7,85$ с величиной остаточной дисперсии $4,1 \cdot 10^{-3}$. При этом интерес представляла проверка влияния определенных средневзвешенных значений $\lg K_C$ на рассчитываемое значение термодинамического параметра. С целью реализации данной задачи при использовании метода Питцера количество вводимых значений $\lg K_C$ было уменьшено до семи путем их поочередного удаления из общего набора значений. Подобный расчет позволил сопоставить полученные результаты и косвенно определить наличие или отсутствие ошибок эксперимента, а генеральная совокупность значений $\lg K^0$ позволила рассчитать среднее значение и его статистические параметры более точно.

Выборка значений $\lg K^0$ в результате расчета по всем экспериментальным точкам и при их последовательном исключении составила набор значений, который приведен в виде упорядоченной выборки: 7,92; 7,85; 7,85; 7,85; 7,85; 7,85; 7,85; 7,82; 7,81. При этом размах варьирования, равный абсолютной разнице между наибольшим и наименьшим значениями, составил $R = 0,11$. Для определения наличия грубых ошибок рассчитано значение Q-критерия у край-

них вариантов выборки для сравнения их с табличной величиной, значение которой определяется величиной доверительной вероятности ($P = 0,95$) и объемом выборки ($n = 9$) [88]:

$$Q_1 = \frac{|lgK_{T_2} - lgK_{T_1}|}{R}, \quad Q_9 = \frac{|lgK_{T_9} - lgK_{T_8}|}{R}.$$

Сравнение рассчитанных значений $Q_1 = 0,64$ и $Q_9 = 0,09$ с величиной контрольного Q -критерия равного $Q(0,95; 9) = 0,51$, показало, что максимальное значение $lgK^0 = 7,92$ (полученной при расчете с удалением lgK_C при $I = 0,1$ моль/л) является грубой ошибкой, так как $Q_1 > Q$, а минимальное значение $lgK^0 = 7,81$ (полученное при расчете с удалением lgK_C при $I = 1,2$ моль/л) таковой не является, так как $Q > Q_9$.

К аналогичному выводу можно прийти путем сопоставления величин остаточных дисперсий, полученных при расчете методом Питцера. Величина $lgK^0 = 7,92$ рассчитана со значением $S^2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$, что на порядок больше, чем для остальных значений, а, следовательно, вычислена с большой погрешностью и может быть удалена из совокупности полученной выборки. В дальнейшем, с целью определения грубых ошибок, выбраковывание значений проводили по сопоставлению величин остаточных дисперсий.

Используя значения lgK^0 однородной выборки и величины остаточных дисперсий, было рассчитано средневзвешенное значение lgK^0 рассматриваемой реакции, которое составило 7,84. Полученное значение практически не отличается от первоначального, однако усреднение массива данных позволило учесть статистические веса каждой отдельной величины и получить более точное значение lgK^0 с величиной дисперсии, равной $4,6 \cdot 10^{-4}$. Также в результате статистической обработки полученной выборки была рассчитана ошибка установленного среднего значения от истинного (δ) [88], что позволяет записать конечное значение равным $lgK^0 = 7,84 \pm 0,05$ ($S^2 = 4,6 \cdot 10^{-4}$).

II. При расчете lgK^0 и их статистических характеристик для рассматриваемой реакции образования монопротонированного ГПВ–Nd для растворов с различной концентрацией комплексного аниона использовались величины lgK_C , приведенные в табл. 3.1, 3.4, 3.5. При этом также осуществляли расчет по всем значениям lgK_C ($I = 0,1-1,2$ моль/л) и при их поочередном исключении при различных значениях ионной силы. Выбраковывание полученных выборок осуществляли путем сравнения величин остаточных дисперсий, как было рассмотрено ранее. После чего, используя однородные выборки, рассчитывали средневзвешенные значения lgK^0 , величины их дисперсий и ошибок. В результате были получены значения, приведенные в работе [75]:

$$\begin{aligned} C_{NdW_{10}O_{36}}^{9-} &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (NaNO}_3\text{)}, & lgK^0 &= 8,45 \pm 0,06 (8,5 \cdot 10^{-4}); \\ C_{NdW_{10}O_{36}}^{9-} &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (NaNO}_3\text{)}, & lgK^0 &= 7,17 \pm 0,16 (1,5 \cdot 10^{-2}); \end{aligned}$$

$$C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л (NaNO}_3\text{)}, \quad \lg K^0 = 7,98 \pm 0,13 (1,6 \cdot 10^{-2}).$$

Таким образом, в результате проведенных вычислений было получено значение $\lg K^0 = 7,99 \pm 0,24 (5,3 \cdot 10^{-4})$. Достаточно большое значение ошибки проведенного расчета (0,24 ед.) обусловлено большим разбросом величин $\lg K^0$, вычисленных при различных концентрациях.

Как видно из полученных результатов, величины $\lg K^0$, рассчитанные двумя способами, близки. Однако, разница в их значениях, составляющая 0,15 логарифмических единиц, достаточно существенна. Таким образом, возникает вопрос о воспроизводимости результатов, который может быть решен путем сравнения двух средних квадратичных отклонений, то есть расчетом и сравнением F-критерия [88]. Имеющаяся между обоими методами расчета разница в воспроизводимости результатов может быть рассмотрена как незначительная при условии, что $F_{\text{расч.}} < F_{\text{теор.}}(P; n_1-1; n_2-1)$. Величина F-критерия была вычислена по формуле $F_{\text{расч.}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ и составила 1,15. При сравнении полученного значения с табличной величиной $F_{\text{теор.}}(0,95; 24; 7) = 3,41$ [88] был сделан вывод о воспроизводимости результатов и возможности использования любого из рассмотренных методов расчета.

Однако, для дальнейших расчетов был предпочтен первый способ, так как расчет $\lg K^0$ является более обоснованным из одного набора величин $\lg K_C$, значения которых определяются концентрацией присутствующего фоновое электролита, а не реагирующих частиц. К тому же подобный метод расчета позволяет использовать большой массив данных для расчета величины $\lg K^0$. Последнее, скорее всего, и является основной причиной меньшей погрешности и величины дисперсии.

С целью определить влияние различных по природе анионов фона на протекающие в исследуемых системах процессы помимо фонового электролита NaNO_3 были использованы NaCl и Na_2SO_4 . По результатам математического моделирования был сделан вывод, что природа солевого фона не влияет на химизм протекающих реакций комплексообразования, но несколько меняет значение константы равновесия реакции, о чем свидетельствуют разницы в величинах $\lg K_C$ для систем с одинаковой ионной силой. При проведении вычислений также, как и в предыдущих случаях, варьировали набор величин $\lg K_C$ (табл. 3.2–3.3) и исключали из полученной совокупности значений величины $\lg K^0$, имеющие большое значение дисперсии. Уточненные выборки значений $\lg K^0$ использовали для расчета единого средневзвешенного значения и погрешности полученной величины [75]. Таким образом, были получены значения:

$$C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (NaCl)}, \quad \lg K^0 = 7,08 \pm 0,09 (1,5 \cdot 10^{-2});$$

$$C_{NdW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (Na}_2\text{SO}_4), \quad \lg K^0 = 6,80 \pm 0,10 (1,8 \cdot 10^{-3}).$$

На рис. 4.1 приведены зависимости $\lg K^0$ реакции образования монопротонированного ГПВ–Nd для систем с различными фоновыми электролитами, аппроксимированные до нулевого значения ионной силы. С целью расчета единого значения термодинамической константы рассматриваемой реакции $NdW_{10}O_{36}^{9-} + H^+ \rightleftharpoons HNdW_{10}O_{36}^{8-}$, полученные массивы значений $\lg K^0$ были использованы для расчета средневзвешенного значения, величины дисперсии и погрешности. Таким образом, в результате было получено значение $\lg K^0_1 = 7,52 \pm 0,21$ ($S^2 = 2,9 \cdot 10^{-4}$). При сравнительном анализе данной величины со значением $\lg K^0_1 = 7,58 \pm 0,86$ ($S^2 = 3,2 \cdot 10^{-4}$) [75], найденном усреднением величин $\lg K^0_1$, вычисленных для каждой системы с отдельно варьируемой концентрацией и фоновым электролитом, был сделан вывод, подтверждающий правильность выбора метода расчета единого значения $\lg K^0_1$ для растворов с различной концентрацией исходного ГПВЛА, но одинаковым фоновым электролитом. При подобном расчете величина $\lg K^0$ реакции сохраняет свое значение в пределах погрешности вычислений, но вычислена более точно (погрешность имеет меньшее значение), а значение величины S^2 при этом изменяется незначительно.

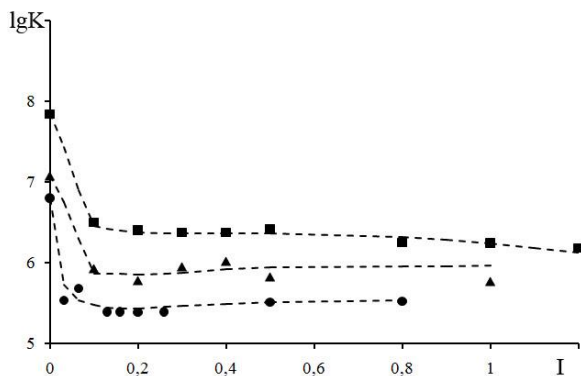


Рис. 4.1 Зависимости $\lg K$ от величины I (моль/кг) для реакции образования $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$

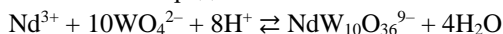
(точки – $\lg K_C$ при ионной силе, созданной $NaNO_3$ (■), $NaCl$ (▲), Na_2SO_4 (●))

С целью расчета единого значения $\lg K^0$ рассматриваемой реакции $NdW_{10}O_{36}^{9-} + H^+ \rightleftharpoons HNdW_{10}O_{36}^{8-}$ (1), полученные массивы значений $\lg K^0$ были использованы для расчета средневзвешенного значения, величины дисперсии и погрешности. Таким образом, в результате было получено значение $\lg K^0_1 = 7,52 \pm 0,21$ ($S^2 = 2,9 \cdot 10^{-4}$). При сравнительном анализе данной величины со значением $\lg K^0_1 = 7,58 \pm 0,86$ ($S^2 = 3,2 \cdot 10^{-4}$) [75], найденном усреднением вели-

чин $\lg K^0_1$, вычисленных для каждой системы с отдельно варьируемой концентрацией и фоновым электролитом, был сделан вывод, подтверждающий правильность выбора метода расчета единого значения $\lg K^0_1$ для растворов с различной концентрацией исходного ГПВЛА, но одинаковым фоновым электролитом. При подобном расчете величина логарифма константы реакции сохраняет свое значение в пределах погрешности вычислений, но вычислена более точно (погрешность имеет меньшее значение), а значение S^2 изменяется незначительно.

Используя подобный алгоритм вычислений величин $\lg K^0$, были рассчитаны значения логарифмов термодинамических констант равновесия для всех установленных процессов, протекающих в растворах ГПВ–Nd, в растворах с различными концентрациями и солевыми фонами NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 . Результаты расчета $\lg K^0$, а также погрешности (δ) и величины дисперсии (S^2) обобщены в табл. 4.1. Зависимости $\lg K_C$ протекающих реакций от величины ионной силы раствора, с аппроксимацией по методу Питцера до нулевого значения, представлены на рис. 4.2.

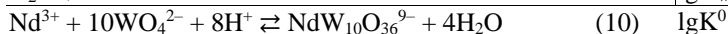
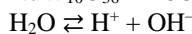
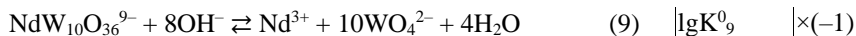
Полученные величины $\lg K^0$ были в дальнейшем использованы для расчета логарифмов констант образования различных ГПВ–Nd в растворе из мономерных ионов WO_4^{2-} и Nd^{3+} . Согласно рекомендациям IUPAC, для процесса образования гетерополианиона 10-го ряда:



константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}]}{[\text{Nd}^{3+}][\text{WO}_4^{2-}]^{10}[\text{H}^+]^8}$$

Благодаря аддитивности термодинамических функций и соответствующих им химических уравнений величина $\lg K^0$ может быть вычислена из значений $\lg K^0_9$ (индекс «9» соответствует уравнению № 9 в табл. 4.1) и величины ионно-про произведения воды (при $t = 25^\circ\text{C}$ $K_w = 1,27 \cdot 10^{-14}$ [89]):



$$\lg K^0_{10} = -(\lg K^0_9 + 8 \cdot \lg K_w) = -(55,03 + 8 \cdot (-13,90)) = 166,20.$$

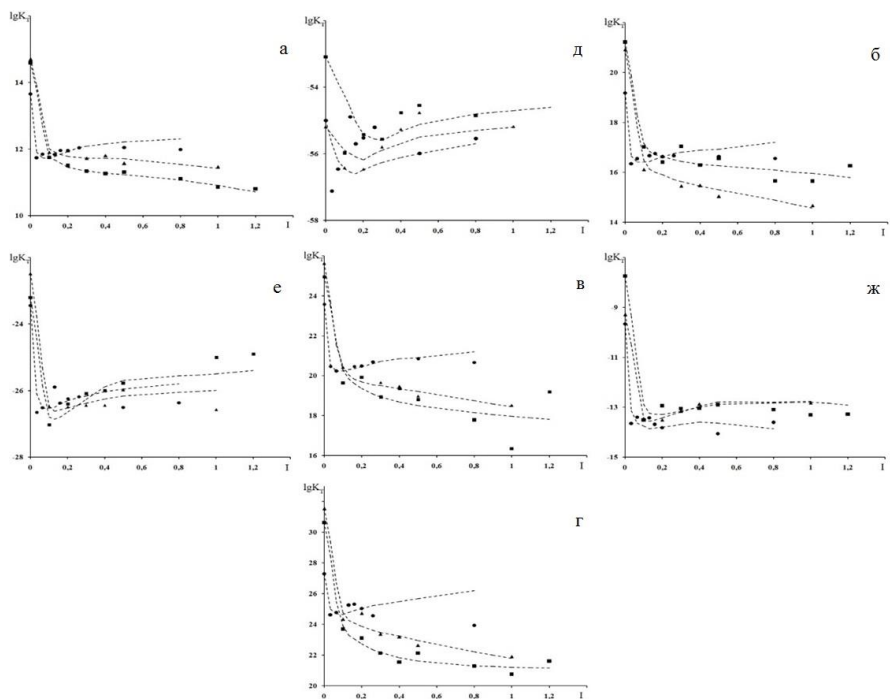


Рис. 4.2 Зависимости $\lg K$ от I (моль/кг) для реакции образования анионов (при ионной силе, созданной NaNO_3 (■), NaCl (▲), Na_2SO_4 (●)):
а – $\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; б – $\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, в – $\text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; г – $\text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$,
д – $\text{Nd}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-}$; ж – $\text{H}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}^-$, е – $\text{NdW}_5\text{O}_{18}^{3-}$

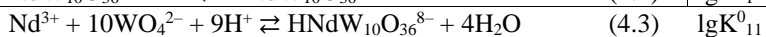
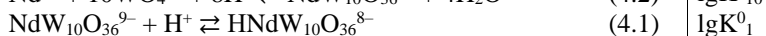
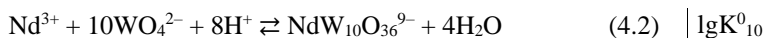
Таблица 4.1

Значения логарифмов термодинамических констант ($\lg K^0$), величины погрешностей (δ) и остаточных дисперсий (S^2), рассчитанные для процессов, протекающих в растворах $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (фоновые электролиты NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4)

№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta$ (S^2)			$\lg K_{\text{Гресс.}} \pm \delta$ (S^2)
		NaNO_3	NaCl	Na_2SO_4	
1	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNdW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	7,71±0,05 (4,6·10 ⁻⁴)	7,08±0,09 (1,5·10 ⁻²)	6,80±0,10 (1,8·10 ⁻³)	7,52±0,21 (2,9·10 ⁻⁴)
2	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	14,16±0,04 (1,0·10 ⁻³)	14,70±0,32 (2,3·10 ⁻³)	13,65±0,10 (1,5·10 ⁻³)	14,31±0,22 (4,8·10 ⁻⁴)
3	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	19,50±0,27 (2,7·10 ⁻²)	20,92±0,54 (1,6·10 ⁻²)	19,17±0,19 (6,1·10 ⁻³)	19,74±0,49 (4,1·10 ⁻³)
4	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	23,56±0,97 (2,1·10 ⁻¹)	25,63±0,80 (4,6·10 ⁻²)	23,58±0,52 (9,0·10 ⁻⁴)	23,56±0,73 (9,2·10 ⁻⁴)
5	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	29,76±0,33 (5,9·10 ⁻²)	31,54±1,35 (1,9·10 ⁻²)	27,28±0,55 (4,5·10 ⁻³)	27,59±0,63 (6,3·10 ⁻³)
6	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_7\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$	–	–	35,14±0,28 (5,0·10 ⁻²)	35,14±0,28 (5,0·10 ⁻²)
7	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 20\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_{20}\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{19-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-8,82±0,37 (3,7·10 ⁻³)	-9,29±0,08 (1,3·10 ⁻³)	-9,67±0,41 (2,0·10 ⁻²)	-8,94±0,25 (8,7·10 ⁻⁴)
8	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 40\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NdW}_{5}\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-22,40±0,23 (1,3·10 ⁻²)	-22,49±0,18 (1,5·10 ⁻³)	-23,44±0,26 (1,6·10 ⁻¹)	-22,70±0,19 (1,9·10 ⁻³)
9	$\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 80\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-53,08±0,36 (5,7·10 ⁻²)	-55,19±0,50 (4,4·10 ⁻³)	-55,00±0,42 (4,8·10 ⁻²)	-55,03±0,48 (3,7·10 ⁻³)

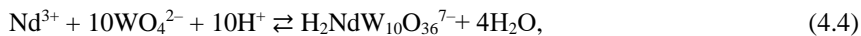
При суммировании вычислений для получения полной погрешности необходимо сложить отдельные погрешности каждой величины [90]. Так как величина ионного произведения воды взята как абсолютная величина, то погрешность $\lg K^0_{10}$ будет равна погрешности, вычисленной для величины $\lg K^0_9$, следовательно, $\lg K^0_{10} = 166,20 \pm 0,48$. При дальнейших расчетах логарифмов констант образования ГПВЛА величины их погрешностей будут вычисляться путем суммирования соответствующих величин δ .

Используя полученное значение $\lg K^0_{10}$, величина десятичного логарифма константы образования монопротонированного ГПВ–Nd была вычислена следующим образом:

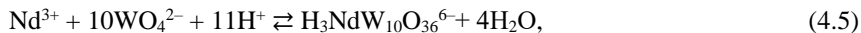


$$\lg K^0_{11} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_1 = 173,72.$$

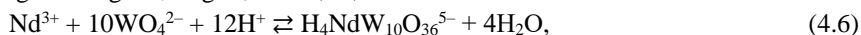
Аналогичным образом с использованием значения $\lg K^0_9$ и данных табл. 4.1 были вычислены значения десятичных логарифмов констант образования протонированных ГПВ–Nd, соответствующие схемам (4.4–4.8):



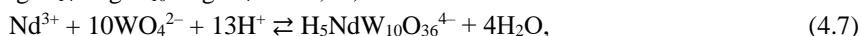
$$\lg K^0_{12} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_2 = 180,51;$$



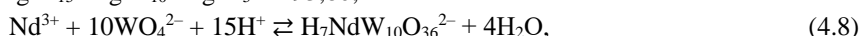
$$\lg K^0_{12} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_3 = 185,95;$$



$$\lg K^0_{14} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_4 = 189,93;$$



$$\lg K^0_{15} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_5 = 193,80;$$



$$\lg K^0_{16} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_6 = 201,34.$$

Величина $\lg K^0_{16}$, характеризующая образование аниона $\text{H}_7\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$, найдена лишь для одной системы и не была усреднена как для всех остальных случаев, поскольку образование гептапротонированного аниона зафиксировано лишь в растворе с $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и фоновым электролитом Na_2SO_4 . Таким образом, при сравнении логарифмов констант образования протонированных форм не представляется обоснованным ее дальнейшее рассмотрение.

Используя полученные значения констант протонирования исходного аниона $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, была построена зависимость $\lg K^0$ от величины заряда комплексного аниона (рис. 4.3), а также определена ее регрессионная функция ($y = ax^2 + bx + c$) и коэффициент смешанной корреляции (R^2).

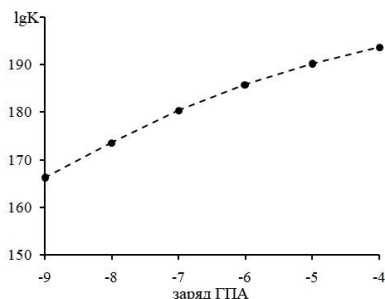
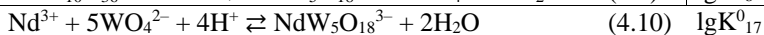
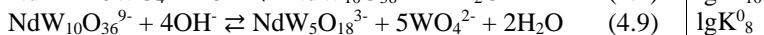
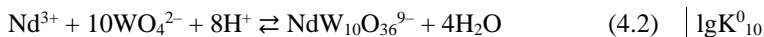


Рис. 4.3 Зависимость $\lg K^0$ от величины заряда аниона $H_nNdW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-5$) ($y = -0,531 \cdot x^2 - 1,405 \cdot x + 196,6$; $R^2 = 0,99$)

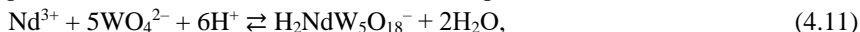
Как видно из приведенного рисунка, по мере уменьшения заряда комплексного иона, величины логарифмов констант образования протонированных форм увеличиваются немонотонно.

Значения логарифмов констант образования ГПВА 5-го ряда с ГА–Nd из мономерных ортовольфрамаг-ионов и катионов Nd^{3+} так же могут быть рассчитаны на основании закона Гесса и с использованием уравнений реакций и величин констант равновесия образования (табл. 4.1):



$$\lg K^0_{17} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_8 = 143,50.$$

Величина логарифма константы образования дипротонированного ГПВА 5-го ряда с ГА Nd^{3+} была вычислена исходя из равновесия:



$$\lg K^0_{18} = \lg K^0_{10} + \lg K^0_7 = 157,26.$$

Величины $\lg K^0$ всех ГПВА, образующихся в растворе ГПВ–Nd при добавлении кислоты или щелочи, а также (δ), обобщены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

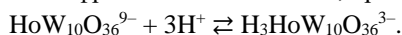
Величины $\lg K^0$ гетерополивольфрамоннеодиматов 10-го и 5-го ряда

ГПВЛА	$\lg K^0 \pm \delta$
$NdW_{10}O_{36}^{9-}$	$166,20 \pm 0,48$
$HNdW_{10}O_{36}^{8-}$	$173,72 \pm 0,69$
$H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$	$180,51 \pm 0,70$
$H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$	$185,95 \pm 0,97$
$H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$	$189,93 \pm 1,21$
$H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$	$193,80 \pm 1,11$
$NdW_5O_{18}^{3-}$	$143,50 \pm 0,67$
$H_2NdW_5O_{18}^-$	$157,26 \pm 0,73$

4.3. Расчет термодинамических параметров образования $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$

Для расчета $\lg K^0$ процессов, протекающих в растворах гетерополивольфрамгольмиатов 10-го ряда (ГПВ–Ho) с различной концентрацией комплексного иона и в присутствии фоновых электролитов (NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4) был использован первый способ расчета, описанный для системы ГПВ–Nd: первоначальное усреднение $\lg K_C$ (вычисленных для $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при одинаковых значениях ионной силы для систем с одинаковым фоновым электролитом (NaNO_3) и дальнейшее обобщение величин $\lg K^0$ для всех исследуемых растворов с различным солевым фоном.

В качестве примера можно рассмотреть расчет величины $\lg K^0$ для реакции образования тригидродекавольфрамгольмиат-аниона, протекающей по схеме:



При расчете средневзвешенных величин $\lg K_C$ были использованы данные табл. 3.6, 3.9, 3.10. В результате были получены усредненные значения $\lg K_C$ и величины их остаточных дисперсий:

	I = 0,1	I = 0,2	I = 0,3	I = 0,4
$\lg K_C (S^2)$	18,36 ($7,9 \cdot 10^{-4}$)	19,34 ($5,0 \cdot 10^{-4}$)	17,56 ($1,0 \cdot 10^{-3}$)	18,31 ($8,3 \cdot 10^{-4}$)
	I = 0,5	I = 0,6	I = 0,7	I = 0,8
$\lg K_C (S^2)$	18,24 ($1,3 \cdot 10^{-3}$)	18,72 ($2,6 \cdot 10^{-3}$)	18,89 ($2,1 \cdot 10^{-3}$)	16,08 ($3,3 \cdot 10^{-3}$)
	I = 1,0	I = 1,2	I = 1,6	
$\lg K_C (S^2)$	17,87 ($1,2 \cdot 10^{-3}$)	17,80 ($6,2 \cdot 10^{-4}$)	17,27 ($4,2 \cdot 10^{-3}$)	

Следует отметить, что в растворах с большими ионными силами $I = 0,6$; $0,7$; $0,8$; $1,6$ моль/л) экспериментально было установлено только по одному значению $\lg K_C$. Поскольку рН-потенциометрическое титрование при данных значениях I было проведено избирательно, что определялось областью гомогенности проведения эксперимента. Вычисленные при данных I величины $\lg K_C$ были взяты для дальнейших вычислений без усреднения. Таким образом, при расчете термодинамических величин по методу Питцера возможно использование достаточного массива точек ($n = 11$), что позволило получить значение $\lg K^0$ с меньшей погрешностью.

При стартовом расчете по методу Питцера было получено значение $\lg K^0 = 22,96$ с величиной дисперсии $1,4 \cdot 10^{-1}$. Достаточно большое значение S^2 , вероятно, обусловлено большим разбросом значений расчетных точек $\lg K_C$. Поэтому необходимым представлялось варьирование значений полученного результата путем поочередного исключения величин $\lg K_C$ при расчете $\lg K^0$. В результате подобного расчета была получена выборка значений величин $\lg K^0$, которая приведена в упорядоченном виде: 24,21; 23,24; 23,16; 23,13; 22,98; 22,98; 22,98; 22,96; 22,96; 22,76; 22,34; 22,29 ($n = 12$). Так как размер выборки $n > 10$,

то для устранения грубых промахов использование Q-критерия, как в предыдущем расчете, не рекомендуется. Проверка однородности значений осуществляется следующим образом: вначале для всех величин рассчитываются значения средних отклонений d_i , которые в дальнейшем сопоставляются с величиной стандартного отклонения s :

$$d_i = x_i - x_{\text{сред.}}; \quad s = [\sum d_i^2 / (n-1)]^{1/2}.$$

Для отсутствия грубых промахов в выборке необходимо выполнение условия: $|d_i| \leq 3s$, при невыполнении которого значения являются грубыми промахами и их следует исключить при дальнейшем расчете. Максимальные величины стандартных отклонений (d_i) для значений полученной выборки составляют: 1,21 и $-0,71$, а величина стандартного отклонения $s = 0,48$. При сопоставлении значений d_i и $3s$, можно сделать вывод о том, что данная выборка значений является однородной, и для дальнейших расчетов по методу Питцера могут быть использованы все полученные путем варьирования величины $\lg K^0$. В результате расчета средневзвешенных значений $\lg K^0$ и статистических параметров было получено значение $\lg K^0 = 22,96 \pm 0,31$ ($S^2 = 1,1 \cdot 10^{-1}$).

Величины $\lg K^0$ реакций образования ГПА $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ в растворах с общей концентрацией исходного комплексного аниона $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и различным фоновым электролитом также были рассчитаны путем варьирования набора величин $\lg K_C$ и усреднены путем расчета статистических весов [91]:

$$C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (фон - NaCl)} \quad \lg K^0 = 21,52 \pm 0,66 \quad (S^2 = 5,0 \cdot 10^{-1});$$

$$C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (фон - Na}_2\text{SO}_4) \quad \lg K^0 = 19,79 \pm 0,14 \quad (S^2 = 2,9 \cdot 10^{-2}).$$

На рис. 4.4 приведены зависимости $\lg K_C$ реакции образования трипротонированного ГПВ–Ho для систем с различным фоновым электролитом. Значения $\lg K_C$ были аппроксимированы до нулевого значения ионной силы с учетом расчета по методу Питцера.

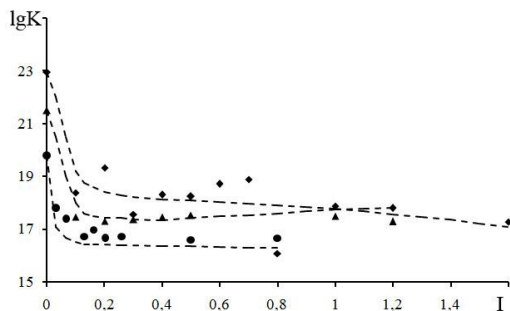


Рис. 4.4 Зависимости $\lg K_C$ от величины I (моль/кг) для реакции образования $\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ при ионной силе, созданной NaNO_3 (■), NaCl (▲), Na_2SO_4 (●)

Усреднение $\lg K^0$ для рассматриваемой реакции проводили по всему массиву точек, полученных при расчете каждой отдельно взятой величины. В результате, итоговое средневзвешенное значение $\lg K^0$ для растворов с $C_{H_2O_{10}O_{36}^-} = 1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и всех солевых фонов ($NaNO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4) равно:

$$\lg K^0 = 21,16 \pm 0,53 (S^2 = 4,1 \cdot 10^{-3}).$$

Подобный алгоритм расчета был использован для вычисления $\lg K^0$ для всех протекающих в растворе процессов. Полученные результаты приведены в табл. 4.3. Зависимости величин $\lg K_c$ от значения ионной силы в исследуемых системах с различными фоновыми электролитами представлены на рис. 4.5.

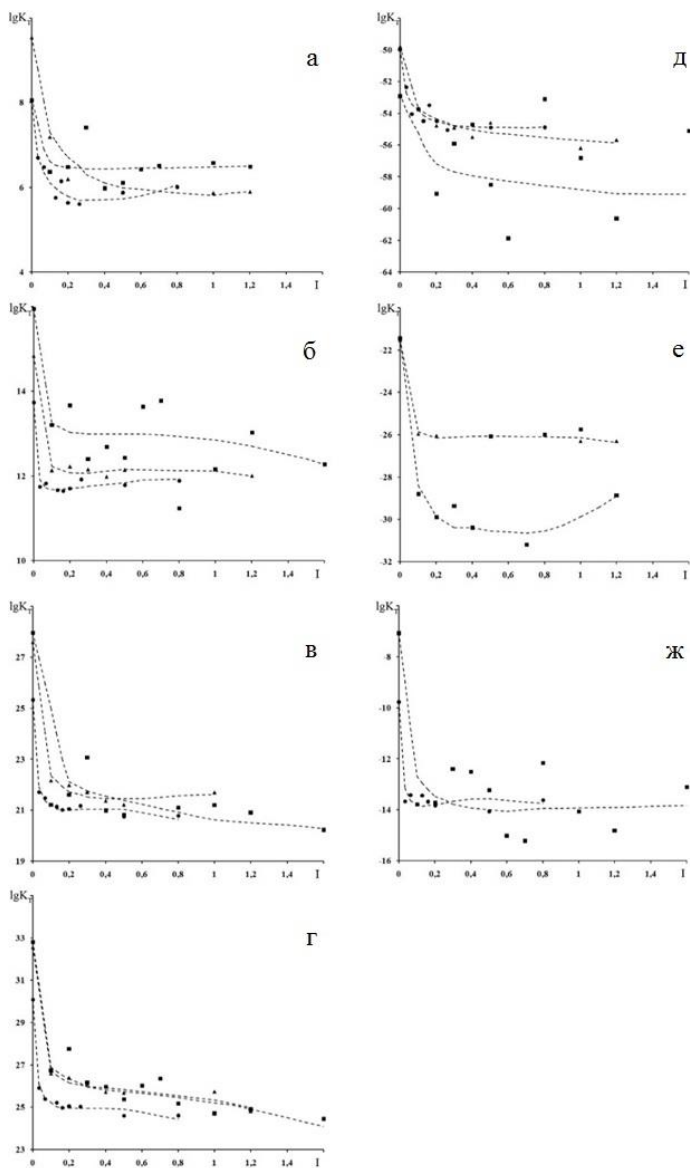
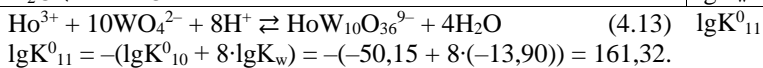
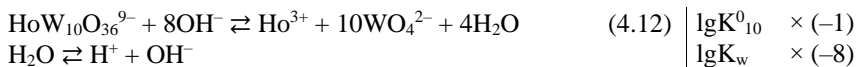


Рис. 4.5 Зависимости $\lg K_c$ от величины I (моль/кг) (\blacksquare – NaNO_3 , \blacktriangle – NaCl , \bullet – Na_2SO_4) для реакции образования:
 а – $\text{HfO}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; б – $\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; в – $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; г – $\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$;
 д – $\text{Ho}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-}$; е – $\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; ж – $\text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^-$

Значения $\lg K^0$, величины погрешностей (δ) и остаточных дисперсий (S^2), рассчитанные для процессов, протекающих в растворах $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (фоновые электролиты NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4)

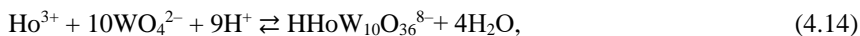
№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta$ (S^2)			$\lg K^T$ сред. $\pm \delta$ (S^2)
		NaNO_3	NaCl	Na_2SO_4	
1	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	$8,06 \pm 0,24$ ($4,4 \cdot 10^{-2}$)	$9,54 \pm 0,42$ ($1,1 \cdot 10^{-1}$)	$8,04 \pm 0,05$ ($5,9 \cdot 10^{-3}$)	$8,26 \pm 0,19$ ($3,8 \cdot 10^{-3}$)
2	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	$15,95 \pm 0,60$ ($7,1 \cdot 10^{-2}$)	$14,84 \pm 0,19$ ($4,4 \cdot 10^{-2}$)	$13,73 \pm 0,13$ ($1,6 \cdot 10^{-2}$)	$14,90 \pm 0,34$ ($2,2 \cdot 10^{-3}$)
3	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	$22,96 \pm 0,31$ ($1,1 \cdot 10^{-1}$)	$21,52 \pm 0,66$ ($5,0 \cdot 10^{-1}$)	$19,79 \pm 0,14$ ($2,9 \cdot 10^{-2}$)	$21,16 \pm 0,53$ ($4,1 \cdot 10^{-3}$)
4	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	$27,96 \pm 0,82$ ($7,8 \cdot 10^{-1}$)	$27,59 \pm 0,44$ ($2,2 \cdot 10^{-1}$)	$25,32 \pm 0,18$ ($4,4 \cdot 10^{-2}$)	$27,14 \pm 0,71$ ($2,4 \cdot 10^{-3}$)
5	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	$32,82 \pm 0,43$ ($4,1 \cdot 10^{-1}$)	$32,55 \pm 0,33$ ($1,3 \cdot 10^{-1}$)	$30,09 \pm 0,19$ ($5,3 \cdot 10^{-2}$)	$32,36 \pm 0,79$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$)
6	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$	$38,38 \pm 0,49$ ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	—	—	$38,38 \pm 0,49$ ($8,7 \cdot 10^{-2}$)
7	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$	—	—	$36,60 \pm 0,49$ ($8,0 \cdot 10^{-3}$)	$36,60 \pm 0,49$ ($8,0 \cdot 10^{-3}$)
8	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{HoW}_5\text{O}_{18}^{2-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	$-7,08 \pm 1,10$ ($2,5 \cdot 10^{-1}$)	—	$-9,78 \pm 0,41$ ($3,5 \cdot 10^{-2}$)	$-8,59 \pm 0,60$ ($3,5 \cdot 10^{-2}$)
9	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HoW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-21,46 \pm 2,80$ ($1,3 \cdot 10^{-1}$)	$-21,53 \pm 0,33$ ($7,0 \cdot 10^{-2}$)	—	$-21,52 \pm 1,38$ ($6,3 \cdot 10^{-2}$)
10	$\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ho}^{5+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$-52,94 \pm 3,09$ ($2,0 \cdot 10^{-1}$)	$-49,79 \pm 0,37$ ($1,9 \cdot 10^{-1}$)	$-49,99 \pm 0,24$ ($9,7 \cdot 10^{-2}$)	$-50,15 \pm 0,44$ ($3,8 \cdot 10^{-3}$)

Использование логарифма константы реакции распада исходного ГПВ–Ho до мономерных ионов ($\lg K^0_{10}$) и значение ионного произведения воды ($\lg K_w$) позволило рассчитать константу образования аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$:

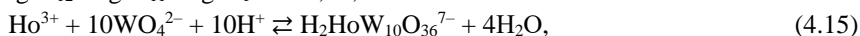


$$\lg K^0_{11} = -(\lg K^0_{10} + 8 \cdot \lg K_w) = -(-50,15 + 8 \cdot (-13,90)) = 161,32.$$

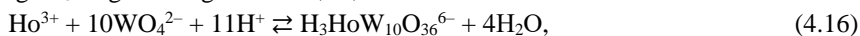
Благодаря аддитивности термодинамических функций и уравнений реакций комплексообразования, используя полученные ранее данные (табл. 4.3), были рассчитаны $\lg K^0$ образования всех ГПВЛА, образующихся в исследуемом растворе декавольфрамогольмиата(III) и соответствующие статистические характеристики:



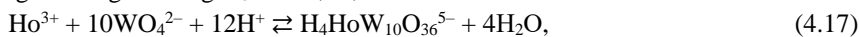
$$\lg K^0_{12} = \lg K^0_{11} + \lg K^0_1 = 169,58;$$



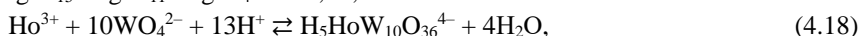
$$\lg K^0_{13} = \lg K^0_{11} + \lg K^0_2 = 176,22;$$



$$\lg K^0_{14} = \lg K^0_{11} + \lg K^0_3 = 182,48;$$



$$\lg K^0_{15} = \lg K^0_{11} + \lg K^0_4 = 188,46;$$



$$\lg K^0_{16} = \lg K^0_{11} + \lg K^0_5 = 193,68.$$

Образование ионов $\text{H}_6\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$ и $\text{H}_7\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{2-}$ было зафиксировано только в системах с $C_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и фоновым электролитом NaNO_3 и Na_2SO_4 , соответственно. Следовательно, логарифмы констант образования данных ГПВЛА рассчитаны без учета влияния различных по природе фоновых электролитов. Таким образом, расчет и сравнительный анализ констант образования данных ГПВЛА представляется не вполне обоснованным.

Зависимость величины $\lg K^0$ от заряда комплексного аниона, приведенная на рис. 4.6, достаточно точно описывается регрессионной функцией, о чем свидетельствует коэффициент детерминации $R^2 = 0,999$. Представленная зависимость имеет общий характер с аналогичной, полученной ранее для $\lg K^0$ протонирования аниона $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (см. рис. 4.3).

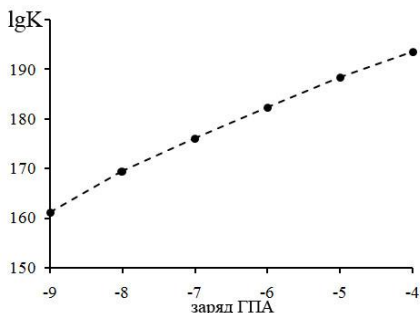
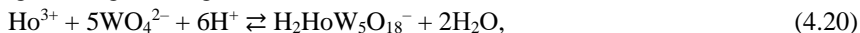


Рис. 4.6 Зависимость $\lg K^0$ от величины заряда аниона $H_nHoW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-5$):
 $y = -0,318 \cdot x^2 + 2,275 \cdot x + 207,8$ ($R^2 = 0,99$)

По мере уменьшения заряда ГПВЛА величины $\lg K^0$ возрастают, однако характер подобных изменений неоднороден. Расчет $\lg K_C$ образования ГПВ 5-го ряда с ГА–Ho из мономерных ионов WO_4^{2-} и Ho^{3+} также был осуществлен путем сложения соответствующих термодинамических констант и их статистических характеристик (табл. 4.3) по схемам:



$$\lg K_{17}^0 = \lg K_{11}^0 + \lg K_9^0 = 139,80;$$



$$\lg K_{18}^T = \lg K_{11}^0 + \lg K_8^0 = 152,73.$$

Обобщенные значения $\lg K^0$ образования гетерополивольфрамгольмиат(III)-анионов 10-го и 5-го ряда, а также величины их погрешностей приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Величины $\lg K^0$ образования гетерополивольфрамгольмиат(III)-анионов 10-го и 5-го ряда

ГПА	$\lg K^0 \pm \delta$	ГПА	$\lg K^0 \pm \delta$
$HoW_{10}O_{36}^{9-}$	$161,32 \pm 0,44$	$H_4HoW_{10}O_{36}^{5-}$	$188,46 \pm 1,15$
$HHoW_{10}O_{36}^{8-}$	$169,58 \pm 0,63$	$H_5HoW_{10}O_{36}^{4-}$	$193,68 \pm 1,23$
$H_2HoW_{10}O_{36}^{7-}$	$176,22 \pm 0,78$	$HoW_5O_{18}^{3-}$	$139,80 \pm 1,04$
$H_3HoW_{10}O_{36}^{6-}$	$182,48 \pm 0,97$	$H_2HoW_5O_{18}^-$	$152,73 \pm 1,82$

4.4. Расчет термодинамических параметров образования $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (Ln = La, Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Yb, Lu)

Полученные значения логарифмов термодинамических констант равновесия для процессов в растворах ГПВ–Nd и ГПВ–Ho показали, что величины средневзвешенных логарифмов констант процессов, протекающих в растворах с различной концентрацией ГПА и фоновым электролитом, и обобщенные значения данных констант отличаются в пределах установленных погрешностей. В совокупности с результатами математического моделирования (глава 3.8), можно сделать вывод об отсутствии существенного влияния природы фонового электролита как на возможность протекания реакций в растворах изучаемых анионов, так и на величины термодинамических констант данных процессов. Таким образом, вполне обоснованным является расчет термодинамических параметров для систем ГПВЛА с различными лантанидами при $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и только одним фоновым электролитом NaNO_3 .

При расчете $\text{I}gK^0$ также был использован метод Питцера. Однако, поскольку концентрационные константы (табл. 3.11–3.18) были рассчитаны только для растворов с одной концентрацией, то усреднение значений $\text{I}gK_C$ при значениях I не проводили, а сразу непосредственно проводили расчет $\text{I}gK^0$. При этом, как и в предыдущих случаях с системами ГПВ–Nd и ГПВ–Ho, осуществляли поочередное удаление величин $\text{I}gK_C$ при расчете по методу Питцера. Как было показано ранее, подобное варьирование исходных данных является вполне оправданным и позволяет не только учесть наличие погрешностей проведения эксперимента, но и рассчитать среднее значение $\text{I}gK^0$ по большому массиву точек, а, следовательно, и с меньшей погрешностью. Выбраковывание значений логарифмов термодинамических констант из полученного массива данных осуществляли при помощи Q-критерия, как и в случае системы ГПВ–Nd (глава 4.2.), так как количество членов полученной выборки $\text{I}gK^0$ составляло $n \leq 10$. После определения однородной выборки обобщение значения логарифма термодинамической константы и величины дисперсии находили посредством расчета средневзвешенных значений. Полученные результаты приведены в табл. 4.5 [92] и 4.6.

Следует отметить, что рассчитать $\text{I}gK^0$ образования пентапротонированного гетерополианиона представилось возможным только для раствора ГПВА с GA–Pr. В случае других лантанидов образование аниона $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$ зафиксировано лишь в некоторых случаях (Ln = Er, Lu) при небольших значениях ионной силы ($I = 0,1; 0,2$ и $0,1; 0,4$), либо не зафиксировано вовсе. По аналогичным причинам не были рассчитаны величин $\text{I}gK^0$ для анионов $\text{H}_4\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ и

$\text{ErW}_5\text{O}_{18}^{3-}$, присутствие которых наблюдалось лишь при $I = 0,2; 0,5; 0,8$ и $0,1; 0,2$, соответственно.

Таким образом, расчет некоторых $\lg K^0$ не был осуществлен в случае образования в растворах отдельных форм ГПВА из-за недостаточного количества значений $\lg K_C$, или их отсутствия.

Комбинированием уравнений реакций и соответствующих им величин $\lg K^0$ были рассчитаны константы образования всех присутствующих в исследуемых растворах гетерополианионов из мономерных WO_4^{2-} и Ln^{3+} ионов.

Таблица 4.5

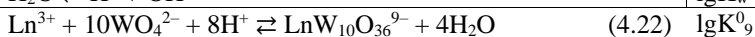
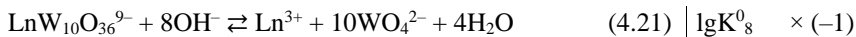
Значения $\lg K^0$, величины погрешностей (δ) и остаточных дисперсий (S^2), рассчитанные для процессов, протекающих в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd}$) [93–94]

№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta (S^2)$			
		La	Pr	Sm	Gd
1	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	$7,39 \pm 0,12$ ($9,7 \cdot 10^{-4}$)	$7,02 \pm 0,10$ ($5,4 \cdot 10^{-3}$)	$7,29 \pm 0,15$ ($6,2 \cdot 10^{-3}$)	$7,20 \pm 0,07$ ($8,2 \cdot 10^{-4}$)
2	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	$13,31 \pm 0,20$ ($1,5 \cdot 10^{-3}$)	$14,66 \pm 0,15$ ($1,8 \cdot 10^{-2}$)	$12,41 \pm 0,10$ ($4,8 \cdot 10^{-3}$)	$12,67 \pm 0,29$ ($1,1 \cdot 10^{-2}$)
3	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	$19,12 \pm 0,21$ ($4,0 \cdot 10^{-2}$)	$19,28 \pm 0,67$ ($1,1 \cdot 10^{-1}$)	$17,29 \pm 0,22$ ($3,0 \cdot 10^{-2}$)	$17,92 \pm 0,34$ ($3,8 \cdot 10^{-2}$)
4	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	$21,02 \pm 1,69$ ($4,2 \cdot 10^{-2}$)	$25,38 \pm 0,28$ ($4,5 \cdot 10^{-2}$)	$20,39 \pm 0,16$ ($2,0 \cdot 10^{-2}$)	$21,79 \pm 0,51$ ($2,3 \cdot 10^{-3}$)
5	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	–	$30,13 \pm 0,42$ ($1,2 \cdot 10^{-1}$)	–	–
6	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 20\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	$-7,96 \pm 0,08$ ($6,4 \cdot 10^{-4}$)	$-8,75 \pm 0,10$ ($5,1 \cdot 10^{-3}$)	$-7,41 \pm 0,18$ ($4,7 \cdot 10^{-3}$)	$-7,54 \pm 0,20$ ($3,5 \cdot 10^{-3}$)
7	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 40\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-21,58 \pm 0,41$ ($8,1 \cdot 10^{-3}$)	$-21,03 \pm 0,06$ ($3,6 \cdot 10^{-4}$)	$-20,86 \pm 0,13$ ($4,3 \cdot 10^{-3}$)	$-20,14 \pm 0,29$ ($4,0 \cdot 10^{-3}$)
8	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 80\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$-54,02 \pm 0,46$ ($6,7 \cdot 10^{-2}$)	$-51,69 \pm 1,50$ ($2,2 \cdot 10^{-1}$)	$-51,74 \pm 0,19$ ($8,0 \cdot 10^{-2}$)	$-50,11 \pm 0,52$ ($7,2 \cdot 10^{-2}$)

Значения $\lg K^0$, величины погрешностей (δ) и остаточных дисперсий (S^2), рассчитанные для процессов, протекающих в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9$ ($C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{Ln} = \text{Tb, Er, Yb, Lu}$) [95–96]

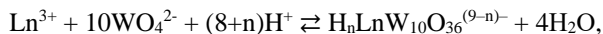
№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta (S^2)$				
		Tb	Er	Yb	Lu	
1	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	$7,41 \pm 0,09$ ($1,6 \cdot 10^{-2}$)	$7,83 \pm 0,13$ ($1,9 \cdot 10^{-2}$)	$7,81 \pm 0,23$ ($5,8 \cdot 10^{-3}$)	$8,16 \pm 0,09$ ($4,9 \cdot 10^{-3}$)	
2	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	$13,23 \pm 0,10$ ($2,1 \cdot 10^{-2}$)	$14,05 \pm 0,15$ ($1,5 \cdot 10^{-2}$)	$14,51 \pm 0,34$ ($1,2 \cdot 10^{-2}$)	$14,89 \pm 0,13$ ($7,2 \cdot 10^{-3}$)	
3	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	$18,04 \pm 0,25$ ($2,3 \cdot 10^{-1}$)	$20,04 \pm 0,40$ ($1,1 \cdot 10^{-1}$)	$21,02 \pm 0,47$ ($1,2 \cdot 10^{-1}$)	$21,18 \pm 0,32$ ($4,1 \cdot 10^{-2}$)	
4	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	–	$25,92 \pm 0,55$ ($6,8 \cdot 10^{-2}$)	$24,98 \pm 1,32$ ($2,1 \cdot 10^{-1}$)	$27,37 \pm 1,44$ ($8,2 \cdot 10^{-1}$)	
5	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	$-7,20 \pm 0,07$ ($1,2 \cdot 10^{-2}$)	$-6,22 \pm 0,16$ ($4,3 \cdot 10^{-2}$)	$-7,56 \pm 0,04$ ($7,1 \cdot 10^{-3}$)	$-6,53 \pm 0,05$ ($1,0 \cdot 10^{-2}$)	
6	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-21,12 \pm 0,46$ ($1,9 \cdot 10^{-1}$)	–	$-21,04 \pm 0,10$ ($1,7 \cdot 10^{-2}$)	$-25,60 \pm 0,76$ ($1,2 \cdot 10^{-1}$)	
7	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9 + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$-52,65 \pm 0,22$ ($6,8 \cdot 10^{-2}$)	$-54,92 \pm 0,73$ ($3,9 \cdot 10^{-1}$)	$-56,53 \pm 0,41$ ($2,1 \cdot 10^{-1}$)	$-60,25 \pm 0,60$ ($2,6 \cdot 10^{-1}$)	

Константу образования исходного аниона $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ рассчитывали аналогичным способом, как и для ранее рассмотренных растворов ГПВ–Nd и ГПВ–Ho:



$$\lg K_9^0 = -(\lg K_8^0 + 8 \cdot \lg K_w).$$

Величины $\lg K^0$ образования протонированных формы ГПВЛА также были вычислены благодаря аддитивности соответствующих уравнений реакций и логарифмов констант. В обобщенном виде расчет можно представить следующим образом:



$$\lg K_{(9+n)}^0 = \lg K_9^0 + \lg K_{(n)}^0, \quad (n = 1-5).$$

Логарифмы констант образования ГПА 5-го ряда были рассчитаны с использованием следствия из закона Гесса:



$$m = 2: \quad \lg K_{15}^0 = \lg K_9^0 + \lg K_6^0;$$

$$m = 0: \quad \lg K_{16}^0 = \lg K_9^0 + \lg K_7^0.$$

Полученные значения $\lg K^0$ ГПВЛА и их погрешности приведены в табл. 4.7–4.8.

С целью выведения общих закономерностей зависимости величин $\lg K^0$ образования различных гетерополианионов от свойств лантанидов были рассчитаны величины логарифмов констант образования для систем с фоновым электролитом NaNO_3 (табл. 4.7; 4.8), общим для всех исследуемых растворов.

Результаты проведенного расчета представлены в виде зависимости величины $\lg K^0$ от порядкового номера элемента (рис. 4.7), на которой наблюдается немонотонное изменение логарифма константы образования ГПВЛА.

Таблица 4.7

Значения $\lg K^0$ образования $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) и величины погрешностей (δ) фоновый электролит NaNO_3 [83]

№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta$				
		La	Pr	Nd	Sm	Gd
1	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	165,19 ± 0,46	162,86 ± 1,50	164,28 ± 0,36	162,91 ± 0,19	161,28 ± 0,52
2	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	172,58 ± 0,58	169,88 ± 1,60	171,96 ± 0,41	170,20 ± 0,34	168,48 ± 0,59
3	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	178,50 ± 0,66	177,52 ± 1,65	178,41 ± 0,40	175,32 ± 0,29	173,95 ± 0,81
4	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	184,31 ± 0,67	182,14 ± 2,17	183,75 ± 0,63	180,20 ± 0,41	179,20 ± 0,86
5	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	187,06 ± 2,15	188,24 ± 1,78	187,81 ± 1,33	183,30 ± 0,35	183,07 ± 1,03
6	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	–	192,99 ± 1,92	194,01 ± 0,69	–	–
7	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	157,23 ± 0,54	154,11 ± 1,60	155,43 ± 0,73	155,50 ± 0,37	153,74 ± 0,72
8	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	143,61 ± 0,87	141,83 ± 1,56	141,85 ± 0,59	142,05 ± 0,32	141,14 ± 0,81

Значения $\lg K^0$ образования $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Ho, Er, Yb, Lu}$) и величины погрешностей (δ) (фоновый электролит NaNO_3) [83]

Таблица 4.8

№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta$				
		Tb	Ho	Er	Yb	Lu
1	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	163,82 ± 0,22	164,11 ± 3,09	166,09 ± 0,73	167,70 ± 0,41	171,42 ± 0,60
2	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	171,23 ± 0,31	172,17 ± 3,33	173,92 ± 0,86	175,51 ± 0,64	179,58 ± 0,69
3	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	177,05 ± 0,32	180,06 ± 3,69	180,14 ± 0,88	182,21 ± 0,75	186,31 ± 0,73
4	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	181,86 ± 0,47	187,07 ± 3,40	186,13 ± 1,13	188,72 ± 0,90	192,60 ± 0,92
5	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	*185,94 ± 6,46	192,07 ± 3,91	192,01 ± 1,28	192,68 ± 1,73	198,79 ± 2,04
6	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	–
7	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	156,62 ± 0,29	157,0 ± 4,19	159,87 ± 0,89	160,14 ± 0,45	164,89 ± 0,65
8	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	142,70 ± 0,68	142,65 ± 5,89	*144,10 ± 6,46	146,66 ± 0,51	145,82 ± 1,36

* величины, рассчитанные по уравнению корреляционной прямой.

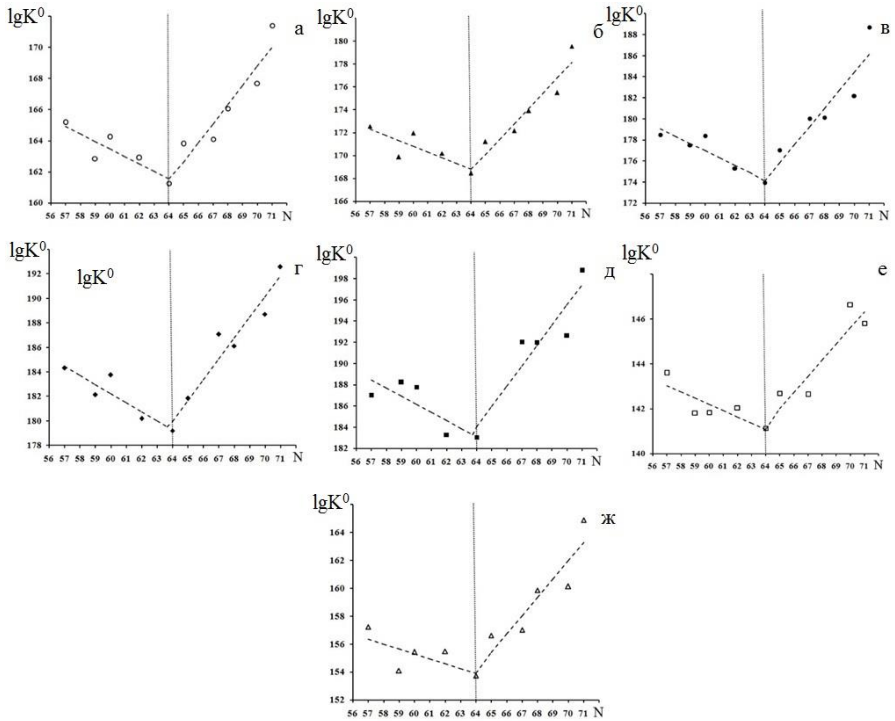


Рис. 4.7 Зависимости величин $\lg K^0$ образования ГПВА от заряда ядра ГА-лантанида (корреляционные прямые А: N = 57–64; Б: N = 64–71):

а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$: А. $\lg K^0 = -0,48 \cdot N + 192,40$ ($R_A = -0,87$);

Б. $\lg K^0 = 1,23 \cdot N + 82,01$ ($R_B = 0,95$);

б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$: А. $\lg K^0 = -0,50 \cdot N + 200,72$ ($R_A = -0,81$);

Б. $\lg K^0 = 1,34 \cdot N + 82,71$ ($R_B = 0,96$);

в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$: А. $\lg K^0 = -0,69 \cdot N + 218,21$ ($R_A = -0,92$);

Б. $\lg K^0 = 1,72 \cdot N + 64,01$ ($R_B = 0,94$);

г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$: А. $\lg K^0 = -0,74 \cdot N + 226,80$ ($R_A = -0,91$);

Б. $\lg K^0 = 1,70 \cdot N + 71,48$ ($R_B = 0,97$);

д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$: А. $\lg K^0 = -0,76 \cdot N + 232,05$ ($R_A = -0,82$);

Б. $\lg K^0 = 1,91 \cdot N + 61,66$ ($R_B = 0,93$);

е – $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$: А. $\lg K^0 = -0,28 \cdot N + 159,08$ ($R_A = -0,83$);

Б. $\lg K^0 = 0,72 \cdot N + 95,14$ ($R_B = 0,94$);

ж – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$: А. $\lg K^0 = -0,35 \cdot N + 176,30$ ($R_A = -0,81$);

Б. $\lg K^0 = 1,31 \cdot N + 70,07$ ($R_B = 0,90$).

Из приведенного рис. 4.7 следует, что изменения величин логарифмов констант образования ГПА 10-го и 5-го рядов имеют общий строго выраженный характер. Для легких ГА-лантанидов (в ряду La–Pr–Nd–Sm–Gd) наблюдается уменьшение значения $\lg K^0$ по мере роста порядкового номера элемента, а для тяжелых лантанидов (Tb–Ho–Er–Yb–Lu) – наоборот, увеличение величины $\lg K^0$. Следует отметить, что точка экстремума на данных зависимостях приходится на элемент с порядковым номером 64 (Gd), который находится в середине лантанидной серии элементов и имеет электронную конфигурацию $4f^7 5d^1$. Таким образом, можно сделать вывод о периодичности изменения констант образования ГПВА в зависимости от электронного строения ГА-лантанида: при заполнении первых семи электронов 4f-подуровня константы образования ГПВА уменьшаются, а при последующем увеличении количества f-электронов – увеличиваются. Так как ионные радиусы лантанидов уменьшаются по мере роста порядкового номера элемента, то можно сделать вывод, что рассчитанные величины логарифмов констант образования ГПВА также находятся в зависимости от величин ионных радиусов ГА-лантанидов [92]. В подтверждение этому на рис. 4.8 приведено изменение величины $\lg K^0$ от радиуса лантанидов [97] для анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$.

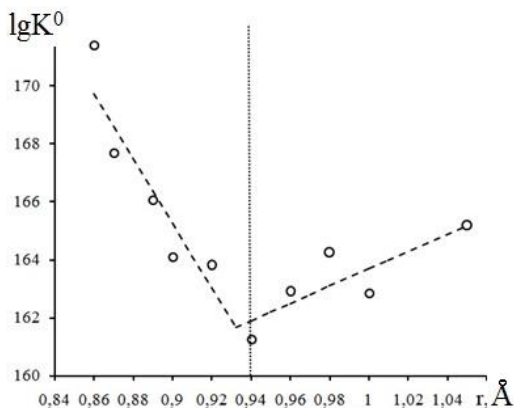


Рис. 4.8 Зависимость величин $\lg K^0$ образования анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ от ионного радиуса лантанидов

Полученная зависимость сопоставима с результатами определения величин произведений растворимости гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$, значения которых были определены методом рН-потенциметрического титрования [98] и рассчитаны с учетом влияния солевого фона. В качестве иллюстрации, величины $\lg \text{IP}_{\text{Ln}(\text{OH})_3}$ представлены в виде зависимости от величины радиусов лантанидов (рис. 4.9).

Следует отметить неоднородный характер изменения значений произведений растворимости $\text{Ln}(\text{OH})_3$, который, в свою очередь, достаточно четко прослеживается для легких и тяжелых лантанидов. На кривой присутствует характерный изгиб в точке $r = 0,94 \text{ \AA}$, которая соответствует ионному радиусу гадолиния.

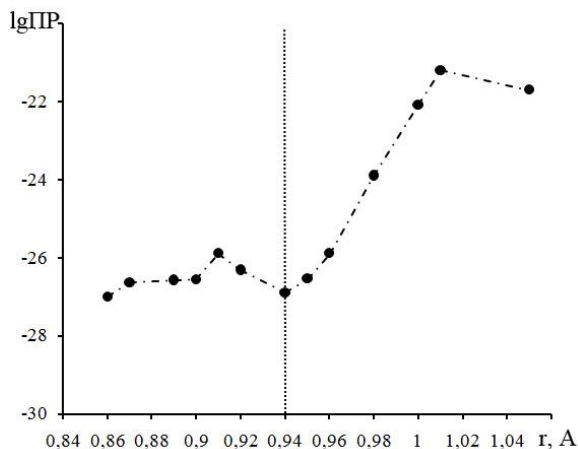


Рис. 4.9 Зависимость величин $\text{lgIP}_{\text{Ln}(\text{OH})_3}$ [98] от ионного радиуса лантанидов

Таким образом, полученные данные сопоставимы с литературными данными и подтверждают немонотонность изменения свойств химических соединений лантанидов в зависимости от усиливающегося влияния f -электронов.

Полученные зависимости lgK^0 образования ГПВА от порядкового номера элемента (рис. 4.7) были описаны линейными зависимостями $y = ax + b$, для которых были определены коэффициенты детерминации (R) и статистические параметры. Использование данных линейных уравнений позволило теоретически рассчитать ориентировочные величины lgK^0 образования анионов $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$, в состав которых входят ГА-лантаниды: Ce^{3+} , Pm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , гетерополианионы которых не были изучены методами рН-потенциометрического титрования и математического моделирования (табл. 4.9).

Аналогичным образом были рассчитаны lgK^0 реакций образования гетерополианионов $\text{H}_4\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ и $\text{ErW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ (табл. 4.8), расчет для которых по методу Питцера не был осуществлен в виду недостаточного количества полученных экспериментальных точек. Содержание указанных ГПА зависело от природы ГА-лантанида, исходной концентрации раствора $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, величины ионной силы раствора.

Интересно было проследить, имеется ли какая-либо простая зависимость между константами образования и степенью гидрированности ГПА. Для этого,

используя данные табл. 3.29–3.30, были построены зависимости $\lg K^0$ образования протонированных форм ГПВЛА от заряда аниона для различных ГА-лантанидов (рис. 4.10). Полученные зависимости могут быть описаны полиномиальными кривыми типа $y = ax^2 + bx + c$, при этом рассчитанные квадраты смешанных корреляций для всех кривых составляют $R^2 \approx 0,999$, что, в свою очередь, показывает соответствие между экспериментальными значениями и корреляционной кривой. Следует отметить, что зависимости $\lg K^0(\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-})$ от величины заряда ГПА для систем с неодимом и гольмием (рис. 4.3, 4.6) имеют аналогичный характер.

Имея уравнение зависимости для ГА–Тб ($\lg K^0 = -0,65 \cdot z^2 - 3,76 \cdot z + 182,61$), можно вычислить неуставленную методом Питцера термодинамическую константу образования аниона $\text{H}_4\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$. Она оказалась равной $\lg K^0 = 185,94 \pm 6,46$. В случае ГПА 5-го ряда с ГА–Ег расчет константы проведен по уравнению $\lg K^0 = 0,72 \cdot z + 95,14$, и для $\text{ErW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ она оказалась равной $\lg K^0 = 144,10 \pm 6,46$.

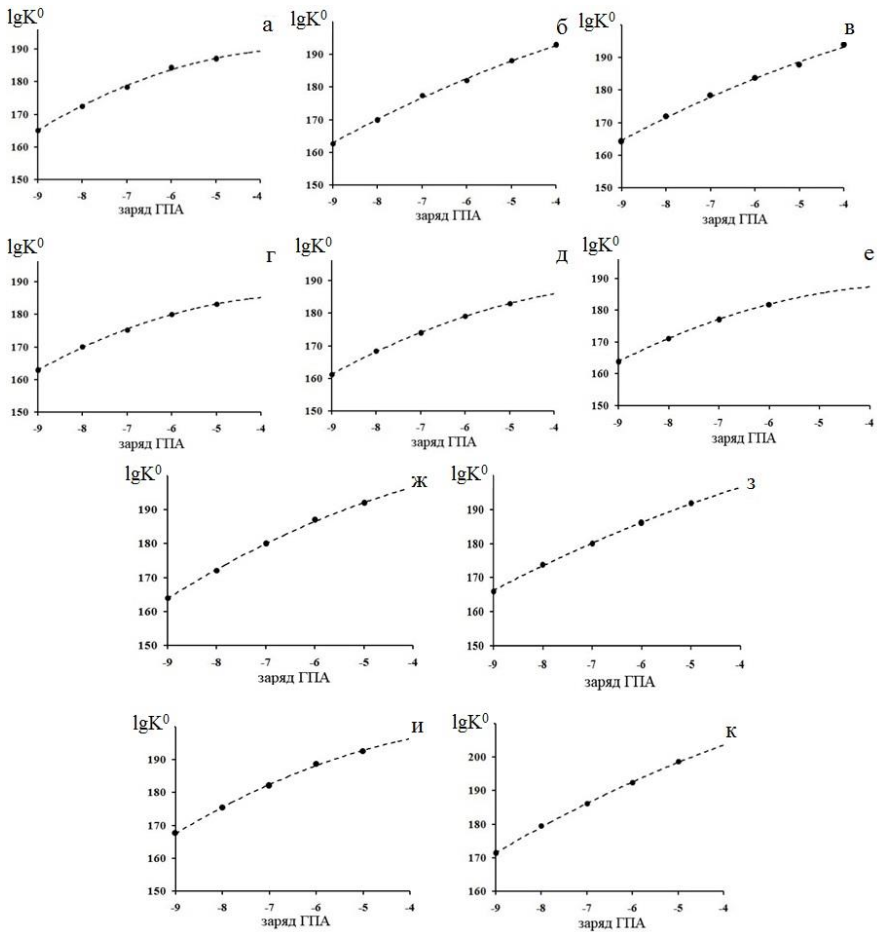


Рис. 4.10 Зависимость $\lg K^0$ от величины заряда аниона $\text{LnLnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-4$):

$$\text{а} - \text{Ln} = \text{La} (\lg K^0 = -0,67 \cdot z^2 - 3,84 \cdot z + 184,80);$$

$$\text{б} - \text{Ln} = \text{Pr} (\lg K^0 = -0,31 \cdot z^2 - 1,94 \cdot z + 205,72);$$

$$\text{в} - \text{Ln} = \text{Nd} (\lg K^0 = -0,31 \cdot z^2 - 1,79 \cdot z + 205,41);$$

$$\text{г} - \text{Ln} = \text{Sm} (\lg K^0 = -0,62 \cdot z^2 - 3,54 \cdot z + 180,91);$$

$$\text{д} - \text{Ln} = \text{Gd} (\lg K^0 = -0,49 \cdot z^2 - 1,45 \cdot z + 188,10);$$

$$\text{е} - \text{Ln} = \text{Tb} (\lg K^0 = -0,65 \cdot z^2 - 3,76 \cdot z + 182,61);$$

$$\text{ж} - \text{Ln} = \text{Ho} (\lg K^0 = -0,50 \cdot z^2 - 0,08 \cdot z + 205,12);$$

$$\text{з} - \text{Ln} = \text{Er} (\lg K^0 = -0,29 \cdot z^2 + 2,28 \cdot z + 210,60);$$

$$\text{и} - \text{Ln} = \text{Yb} (\lg K^0 = -0,56 \cdot z^2 - 1,58 \cdot z + 199,02);$$

$$\text{к} - \text{Ln} = \text{Lu} (\lg K^0 = -0,31 \cdot z^2 + 2,40 \cdot z + 218,40).$$

Значения $\lg K^0$ образования $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) и величины погрешностей (δ), рассчитанные по уравнению корреляционной прямой

№	Процесс	$\lg K^0 \pm \delta$				
		Ce	Pr	Eu	Dy	Tm
1	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	164,44 ± 2,33	163,00 ± 2,33	162,03 ± 2,33	163,86 ± 3,03	167,55 ± 3,03
2	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	172,36 ± 3,08	170,59 ± 3,08	169,40 ± 3,08	171,41 ± 3,01	175,45 ± 3,01
3	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	178,35 ± 2,53	176,29 ± 2,53	174,92 ± 2,53	177,73 ± 4,83	182,90 ± 4,83
4	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	183,71 ± 2,93	181,48 ± 2,93	179,99 ± 2,93	183,35 ± 3,56	188,44 ± 3,56
5	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	187,69 ± 4,58	185,40 ± 4,58	183,87 ± 4,58	187,85 ± 6,46	193,59 ± 6,46
6	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	156,00 ± 3,20	154,95 ± 3,20	154,26 ± 3,20	156,94 ± 3,83	160,67 ± 3,83
7	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	142,76 ± 1,64	141,92 ± 1,64	141,36 ± 1,64	142,66 ± 2,53	144,82 ± 2,53

4.5. Равновесия в растворах лантанидов с лакунарными анионами Wells–Dawson

В работе американских ученых представлены данные о кристаллической структуре (рис. 4.11) и поведении в растворе комплексных анионов $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ и $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ [32]. Авторами было установлено, что существующее равновесие между 1:1 и 1:2 соединениями в растворе определяется природой и концентрацией катионов внешней сферы. На примере ГПА празеодима и европия показано, что присутствие в растворе слабогидратированных катионов щелочных металлов, обладающих большим радиусом, смещает равновесие в сторону образования 1:2 соединений. При этом в системе с иттербием образуются соединения со стехиометрией 1:1 вне зависимости от природы катиона. В то же время отмечено заметное влияние концентрации противоиона, например, увеличение содержания Na^+ способствует доминированию соединений $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$. Также была установлена важная роль величины рН раствора, в котором проводились исследования либо выделялись кристаллические образцы. Вне зависимости от природы ионов лантанидов соединения со стехиометрией 1:1 образуются в нейтральном и слабощелочном диапазоне рН, а понижение кислотности приводит к доминированию соединений 1:2.

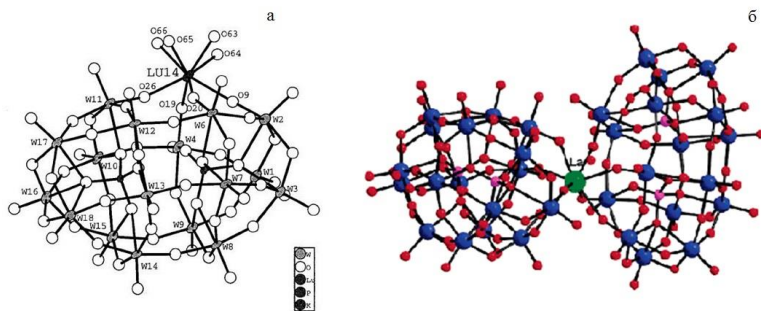
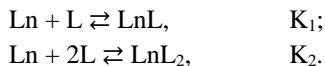


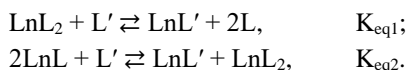
Рис. 4.11 Строение анионов: а – $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Lu}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ (черным цветом обозначен гетероатом (Lu); серым – атомы W; белым – атомы O); б – $[\text{La}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ (зеленым цветом обозначен атом La, синим – W, красным – O; розовым – P) [30]

Большой интерес на сегодняшний день представляет определение констант образования подобных ГПА, которые помогут количественно охарактеризовать реакции образования как моно-, так и дилигандного гетерополианиона, а также переходы между ионами в растворе и учитывать эти переходы при последующем синтезе. Следует отметить, что равновесия, устанавливающиеся в растворах этих комплексов, довольно сложны – они могут включать в себя не только

ГПА, но и ИПВА. Поэтому непосредственное определение констант образования анионов $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ и $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ достаточно затруднительно. В связи с чем для подобного определения находит использование метод лиганд-лигандного конкурентного замещения [30, 32, 99–101]. Образование комплексов 1:1 и 1:2 между Ln^{3+} и лакунарными лигандами $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ (L) может быть описано схемами [30, 32]:



Добавление «конкурирующих» лигандов L' , например, ЭДТА [30, 32] либо арсеназо III ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{Na}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$) [99], приводит к образованию новых комплексов между ионами лантанидов и органическими лигандами по схемам:



Экспериментальные данные ^{31}P ЯМР исследований позволили определить величины $K_{\text{eq}1}$ и $K_{\text{eq}2}$. Дальнейшее использование закона действующих масс и уравнений материального баланса, лежащих в основе работы компьютерных программ, позволило рассчитать величины K_1 и K_2 . Американские исследователи приводят логарифмы констант образования комплексных анионов лантанидов [30], в структуру которых входит α_1 -производные от ГПВА со структурой Уэллса–Доусона (Wells–Dawson). Следует отметить, что экспериментальное определение констант образования комплексов проводилось при $\text{pH} = 4,75$ (с целью избежать изомеризации лакунарного лиганда в α_2 -изомер) и различной ионной силе, задаваемой солями щелочных металлов (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Константы образования комплексных ионов $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ ($\log K_1$), $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ ($\log K_2$), определенные в растворах с ионной силой I (моль/л) [102]

Ln	$\log K_1$	$\log K_2$			
	I(LiNO ₃) = 0,5 моль/л	I(LiOAc) = 0,02 моль/л	I(NaOAc) = 0,02 моль/л	I(KOAc) = 0,02 моль/л	I(CsOAc) = 0,02 моль/л
La	8,00 ± 0,17	2,190 ± 0,017	2,257 ± 0,03	2,609 ± 0,015	3,139 ± 0,026
Nd	8,63 ± 0,22	2,069 ± 0,025	2,559 ± 0,009	2,788 ± 0,005	3,321 ± 0,023
Eu	10,35 ± 0,22	2,177 ± 0,003	2,421 ± 0,022	2,785 ± 0,008	3,220 ± 0,041
Dy	11,08 ± 0,15	2,132 ± 0,008	2,493 ± 0,009	2,677 ± 0,018	3,099 ± 0,014
Er	11,62 ± 0,09	2,233 ± 0,006	2,264 ± 0,021	2,351 ± 0,024	2,517 ± 0,006
Yb	12,21 ± 0,12	1,874 ± 0,007	2,043 ± 0,033	2,313 ± 0,054	2,521 ± 0,003
Lu	12,50 ± 0,09	1,874 ± 0,007	2,042 ± 0,008	2,139 ± 0,026	2,185 ± 0,006

Авторами установлено, что увеличение величин K_1 вдоль лантанидной группы согласуется с данными по синтезу и выделению из растворов солей, со-

державших комплексный анион $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$: соли, содержащие тяжелые лантаниды, из растворов выделяются легче, чем легкие, и лантаниды середины серии. Кристаллические соединения с анионом $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ были выделены только для легких лантанидов и лантанидов середины серии. При этом значения величин $\log K_2$ значительно ниже величин $\log K_1$, что подтверждает неустойчивость данных соединений в твердом состоянии и возможное разрушение даже при незначительном понижении температуры. Как видно из табл. 4.10, величина K_2 в значительной степени определяется природой и концентрацией противоионов, присутствующих в растворе, а также радиусом ионов лантанидов. Неоднородный характер изменений величины K_2 (увеличение от лантана до неодима, понижение от неодима до лютеция) объясняется двумя факторами [30]: во-первых, соотношение радиус / заряд иона лантанида определяет их электростатическое сродство к дефектному положению лакунарного ГПА (тяжелые лантаниды имеют большее сродство к α_1 -положению); во-вторых, пространственная деформация структуры, как результат уменьшения длины связи Ln-O в лантанидной серии. Данные конкурирующие факторы определяют максимальное значение $\log K_2$ для неодима (середина лантанидного ряда). Для тяжелых лантанидов чрезвычайно важным является стерический фактор, который и определяет невозможность выделения их солей в кристаллическом виде. Также была подчеркнута важная роль природы и концентрации противоионов, присутствующих в растворе. Стабилизация анионов $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ наблюдается в присутствии катионов калия и цезия (наибольшие величины $\log K_2$), что, вероятнее всего, объясняется наиболее плотным расположением катионов металлов, имеющих больший радиус на поверхности полиоксометаллатных ионов, что обеспечивает наиболее оптимальное связывание.

Более широко представлены данные по определению констант образования ГПВА, структурной единицей которых является α_2 -изомер аниона со структурой Уэллса–Доусона, что, вероятнее всего, обусловлено большей стабильностью [32, 99–101].

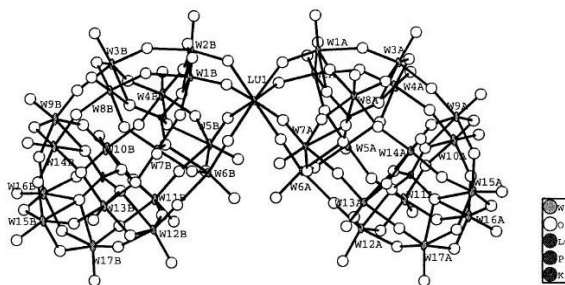


Рис. 4.12 Строение аниона $[\text{Lu}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ [30]

В данном случае в качестве лигандов в методе конкурентного замещения были использованы наряду с ЭДТА [32] более сложные органические соединения [99]. Обобщенные данные значений констант образования ГПА с соотношением $\text{Ln}:\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-} = 1:1$ ($\log K'_1$) и $1:2$ ($\log K'_2$) представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Константы образования комплексных ионов $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$ ($\log K'_1$), $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ ($\log K'_2$) и условия определения

Ln	[99]			[32]		
	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log(K'_2/K'_1)$	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log(K'_2/K'_1)$
	pH = 3,5; 0,1 моль/л Na ⁺			pH = 4,7; 0,5 моль/л LiOAc		
La	9,34	16,59	1,78	11,33±0,27	17,12	1,15
Ce	9,66	16,26	1,68			
Pr	10,09	16,37	1,62	11,24±0,40	18,42	1,57
Nd	9,73	16,04	1,65	11,66±0,20	17,92	1,38
Sm	8,97	16,26	1,81			
Eu	9,86	18,21	1,85	11,40±0,30	18,51	1,69
Gd	9,65	17,06	1,77			
Tb	9,84	17,69	1,80			
Dy	10,06	18,61	1,85			
Ho	10,84	17,99	1,66			
Yb	9,74	17,93	1,84			
	[100]			[101]		
	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log(K'_2/K'_1)$	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log(K'_2/K'_1)$
	pH = 6; 1,0 моль/л Na ⁺			рассчитанные при I=0		
La	8,25					
Ce				11,5-12,2		
Nd	9,30	16,49	1,77	10,7-12,7		
Eu	9,91	17,45	1,76	10,35	18,40	
Er	9,55	17,79	1,86			
Yb	9,59					
	[102]					
	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log(K'_2/K'_1)$			
	pH=5; 0,7M NaCl					
Eu	6,71±0,15					

Основной задачей авторов представленных работ являлся сравнительный анализ возможных равновесных переходов $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-} \rightleftharpoons [\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ на основании рассчитанных констант образования комплексных анионов. Как видно из данных табл. 4.11, значения констант образования анионов достаточно близки и соотношение $\log(K'_2/K'_1)$ имеет небольшое значение (1,3–1,8) [32] вдоль всей лантанидной серии. Это свидетельствует о сложности разделения 1:1 и 1:2 соединений в водных растворах и достаточно заметном переходе димерных соединений в мономеры при растворении соединений 1:2 в микроколичествах [99]. В [32] проведен анализ влияния природы катионов внешней сферы на устойчивость комплексных ионов и незначительное влияние pH на состоя-

ние равновесия $1:1 \rightleftharpoons 1:2$. Присутствие в растворах катионов щелочных металлов, имеющих большой ионный радиус и плохую гидратационную способность, увеличивает устойчивость и содержание анионов $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ для легких лантанидов и элементов середины серии, а для тяжелых лантанидов доминирующим является анион $[\text{Ln}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{7-}$.

В [32] приведен краткий анализ литературных данных по синтезу и структурным исследованиям соединений, содержащих α_2 -изомер лакунарного ГПВА с соотношением $\text{Ln}:\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-} = 1:1, 1:2, 2:2$. При этом последние соединения представляют собой «ассоциированный димер», которому приписана формула $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{14-}$. В растворах существует равновесие между 1:1 и 1:2 соединениями, а димер 2:2 существует только в твердой фазе, а при растворении переходит в форму 1:1.

Изучение кристаллической структуры димеров $(\text{LnL})_2$ методами РСА и ЯМР [32] показало различие в их строении, которое обусловлено природой ионов лантанидов, входящих в их состав. Установлено, что в начале серии легкие лантаниды, для которых характерно координационное число 9, из возможных полиэдров отдают предпочтение квадратной антипризме и образуют четыре связи с кислородами фрагмента $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, четырьмя молекулами H_2O и концевым атомом О полярной группы $\text{W}=\text{O}$ соседнего ГПА.

Тяжелые лантаниды середины и конца серии характеризуются координационным числом 8, поэтому в структуре димера ион Ln^{3+} образует четыре связи с атомами О аниона $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, тремя молекулами H_2O и концевым атомом О экваториальной группы $\text{W}=\text{O}$. Подобная структура была обозначена как «полярная к экваториальной».

5. ВЕЛИЧИНЫ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ГПА

5.1. Расчет энергии Гиббса образования $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ в растворе из WO_4^{2-} и Ln^{3+}

Использование уравнения изотермы химической реакции: $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K^0$ и значений логарифмов констант реакций образования ГПА, рассчитанных из полученных экспериментальных данных (табл. 4.10–4.11), позволило вычислить значения энергии Гиббса этих реакций:

$$\Delta G^0 = -8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot 2,303 \cdot \lg K^0 = -5,707 \cdot \lg K^0.$$

Полученные величины для реакций образования ГПА 10-го и 5-го ряда с лантаном, празеодимом, неодимом, самарием, гадолинием, тербием, гольмием, эрбием, иттербием и лютецием приведены в табл. 5.1–5.2.

Величины $\lg K^0$ образования ГПА с церием, прометием, европием, диспрозием и тулием (табл. 4.9), полученные по уравнениям корреляционных прямых, также были использованы для вычисления значений энергии Гиббса для реакций образования данных ГПВЛА (табл. 5.3).

Величины ΔG^0 для реакций образования гетерополианионов $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-4$) и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0, 2$), $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}-\text{Lu}$ обобщены в виде зависимостей ΔG^0 от порядкового номера ГА-лантанида (рис. 5.1). Полученные зависимости имеют характер, обратный для таковых значений $\lg K^0$ от порядкового номера элемента (см. рис. 4.7) и описываются линиями регрессии, которые для каждого отдельного ГПВЛА были определены для двух диапазонов значений: от La(57) до Gd(64) и от Gd(64) до Lu(71).

Следует отметить, что значения коэффициентов корреляции значительно улучшились, по сравнению с линейными функциями для логарифмов констант реакций образования ГПА. Это обусловлено как увеличением общего количества задаваемых точек, так и введением значений $\lg K^0$ ГПА, рассчитанных по корреляционной прямой.

В результате проведенных преобразований полученные зависимости имеют характер, сходный с характером изменения не только термодинамических констант равновесия реакций комплексообразования, но и с практически всеми зависимостями, полученными для концентрационных констант. Даже без детального анализа очевидна периодичность в изменении этих величин.

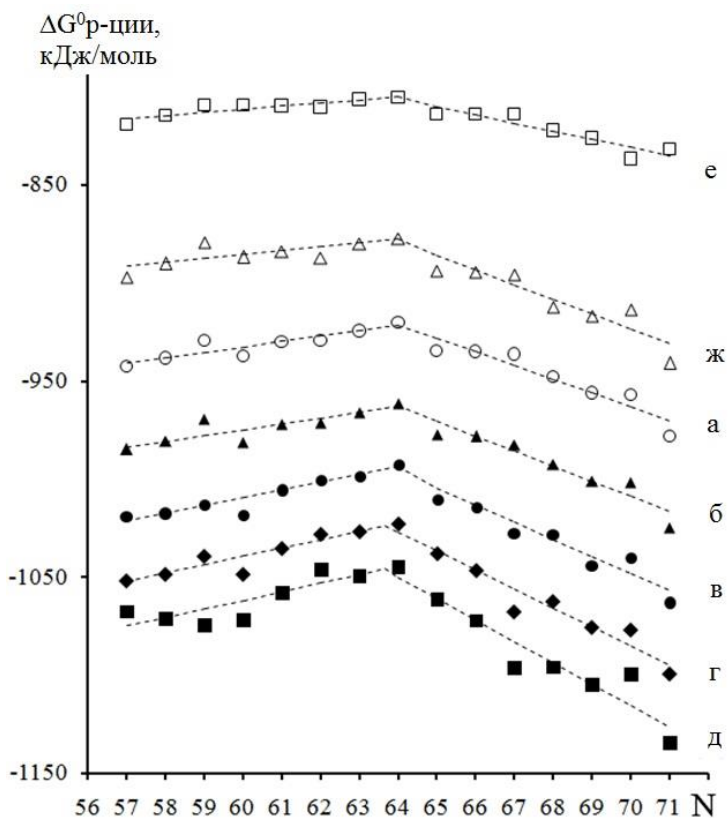


Рис. 5.1 Зависимости величин ΔG^0 реакций образования ГПА от порядкового номера ГА–лантанида (N) (корреляционная прямая А: N = 57–64; Б: N = 64–71):
 а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (А: $y = 2,75x - 1098$ ($R_A = 0,91$); Б: $y = -7,03x - 472$ ($R_B = -0,96$));
 б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ (А: $y = 2,98x - 1154$ ($R_A = 0,86$); Б: $y = -7,67x - 472$ ($R_B = -0,96$));
 в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ (А: $y = 3,92x - 1245$ ($R_A = 0,94$); Б: $y = -8,69x - 441$ ($R_B = -0,97$));
 г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ (А: $y = 4,24x - 1294$ ($R_A = 0,93$); Б: $y = -9,68x - 408$ ($R_B = -0,97$));
 д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ (А: $y = 4,37x - 1324$ ($R_A = 0,87$); Б: $y = -10,93x - 350$ ($R_B = -0,95$));
 е – $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ (А: $y = 1,60x - 908$ ($R_A = 0,87$); Б: $y = -4,11x - 543$ ($R_B = -0,95$));
 ж – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$ (А: $y = 2,00x - 1006$ ($R_A = 0,75$); Б: $y = -7,45x - 403$ ($R_B = -0,94$))

Таблица 5.1

Значения стандартной энергии Гиббса реакций образования ($\Delta G^0_{\text{реак}}$, кДж/моль) $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-4$) и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0, 2$), Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd

№	Процесс	$\Delta G^0_{\text{реак}}$					
		La	Pr	Nd	Sm	Gd	
1	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-942,86	-929,56	-937,49	-929,84	-920,54	
2	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-985,04	-969,63	-981,50	-971,45	-961,64	
3	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1018,83	-1013,23	-1018,31	-1000,68	-992,86	
4	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1051,99	-1039,60	-1048,79	-1028,53	-1022,82	
5	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1067,69	-1074,42	-1071,97	-1046,22	-1044,91	
6	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-	-1101,52	-1107,35	-	-	
7	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-897,42	-879,62	-887,15	-887,55	-877,50	
8	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-819,68	-809,52	-809,64	-810,78	-805,59	

Таблица 5.2

Значения стандартной энергии Гиббса реакций образования ($\Delta G^0_{\text{реак}}$, кДж/моль) $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-4$) и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0, 2$), Ln = Tb, Ho, Er, Yb, Lu

№	Процесс	$\Delta G^0_{\text{реак}}$					
		Tb	Ho	Er	Yb	Lu	
1	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-935,04	-936,69	-947,99	-957,18	-978,42	
2	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-977,33	-982,70	-992,69	-1001,76	-1024,99	
3	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1010,55	-1027,73	-1028,19	-1040,00	-1063,40	
4	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1038,01	-1067,74	-1062,38	-1077,16	-1099,31	
5	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	*-1061,30	-1096,28	-1095,94	-1099,76	-1134,64	
7	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-893,94	-896,28	-912,49	-914,03	-941,15	
8	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-814,49	-814,21	*-822,48	-837,09	-832,30	

* вычислены теоретически при корреляции значений $\lg K^0$.

Таблица 5.3

Значения стандартной энергии Гиббса реакций образования ($\Delta G^0_{\text{реак.}}$, кДж/моль) $\text{LnLnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-4$) и $\text{Ln}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0, 2$), Ln = Ce, Pr, Eu, Dy, Tm, вычисленные теоретически при корреляции значений $\lg K^0$

№	Процесс	$\Delta G^0_{\text{реак.}}$				
		Ce	Pr	Eu	Dy	Tm
1	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-938,60	-930,35	-924,85	-935,25	-956,32
2	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-980,68	-972,15	-966,47	-978,38	-1001,40
3	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1018,00	-1006,23	-998,39	-1014,42	-1043,93
4	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1048,54	-1035,82	-1027,34	-1046,51	-1075,54
5	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1071,27	-1058,19	-1049,47	-1072,21	-1104,95
7	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-890,41	-884,41	-880,42	-894,58	-917,07
8	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-814,84	-810,04	-806,84	-814,26	-826,59

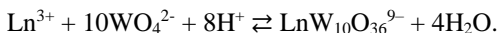
5.2. Расчет стандартной энергии Гиббса образования анионов $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ и $H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$

При создании базы термодинамических характеристик большой интерес представляет расчет значений термодинамических функций образования каждой отдельной частицы, принимающей участие в химическом процессе. Вычисление такого стандартного изобарно-изотермического потенциала может быть осуществлено с использованием следствия из закона Гесса:

$$\Delta G^0_{\text{реак.}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{прод.}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{исх.}},$$

где $\Delta G^0_{\text{прод.}}$ и $\Delta G^0_{\text{исх.}}$ – стандартные энергии Гиббса образования продуктов и исходных веществ соответственно.

Данное выражение для каждой отдельно взятой реакции образования ГПА будет иметь строго заданный вид, определяющийся природой и количеством реагирующих и образующихся веществ. Образование ГПА $LnW_{10}O_{36}^{9-}$ из мономерных ионов протекает по схеме:



Следовательно, величина стандартной свободной энергии Гиббса образования ГПА может быть найдена из значения $\Delta G^0_{\text{реак.}}$:

$$\Delta G^0_{\text{реак.}} = \left(\Delta G^0_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} + 4\Delta G^0_{H_2O} \right) - \left(\Delta G^0_{Ln^{3+}} + 10\Delta G^0_{WO_4^{2-}} + 8\Delta G^0_{H^+} \right).$$

Так как в водном растворе $\Delta G^0_{H^+} = 0$ кДж/моль, то:

$$\Delta G^0_{LnW_{10}O_{36}^{9-}} = \Delta G^0_{\text{реак.}} + \Delta G^0_{Ln^{3+}} + 10\Delta G^0_{WO_4^{2-}} - 4\Delta G^0_{H_2O}.$$

В качестве примера рассмотрим расчет величин стандартной энергии Гиббса гетерополивольфрамантанат(III)аниона, воспользовавшись приведенным выше уравнением:

$$\Delta G^0_{LaW_{10}O_{36}^{9-}} = \Delta G^0_{\text{реак.}} + \Delta G^0_{La^{3+}} + 10\Delta G^0_{WO_4^{2-}} - 4\Delta G^0_{H_2O}.$$

Величина $\Delta G^0_{\text{реак.}}$ образования аниона $LaW_{10}O_{36}^{9-}$ приведена в табл. 5.1, значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования ионов La^{3+} , WO_4^{2-} и H_2O , соответственно, равны (кДж/моль): $-682,89$; $-931,36$ и $-237,45$ [103]. Таким образом:

$$\Delta G^0_{LaW_{10}O_{36}^{9-}} = -942,86 + (-682,89) + 10 \cdot (-931,36) - 4 \cdot (-237,25) = -9990,34 \text{ кДж/моль.}$$

Образование протонированных ГПВЛА может быть проиллюстрировано реакцией:



Воспользовавшись законом Гесса, можно определить значения стандартной энергии Гиббса $\Delta G^0_{\text{реак.}}$ образования протонированных ГПВЛА:

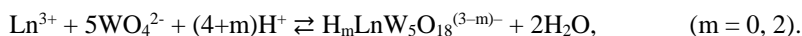
$$\Delta G^0_{\text{реак.}} = \left(\Delta G^0_{H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}} + 4\Delta G^0_{H_2O} \right) - \left(\Delta G^0_{Ln^{3+}} + 10\Delta G^0_{WO_4^{2-}} + (8+n)\Delta G^0_{H^+} \right);$$

$$\Delta G_{\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}}^0 = \Delta G_{\text{реак.}}^0 + \Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0 + 10\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0 - 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0.$$

Величины стандартных изобарно-изотермических потенциалов протонированных ГПВЛА с ГА–La, рассчитанные по приведенному уравнению с использованием данных табл. 5.1 и $\Delta G_{\text{La}^{3+}}^0$, $\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0$, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$ [103], равны:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{HLaW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}}^0 &= -10032,52 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta G_{\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}}^0 &= -10066,31 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta G_{\text{H}_3\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}}^0 &= -10099,48 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta G_{\text{H}_4\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}}^0 &= -10115,17 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Присутствующие в исследуемой системе ГПА 5-го ряда образуются по схеме:



Следовательно, расчет стандартного изобарно-изотермического потенциала образования ГПА может быть осуществлен при помощи уравнений:

$$\Delta G_{\text{реак.}}^0 = \left(\Delta G_{\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}}^0 + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) - \left(\Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0 + 5\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0 + (4+m)\Delta G_{\text{H}^+}^0 \right);$$

$$\Delta G_{\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}}^0 = \Delta G_{\text{реак.}}^0 + \Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0 + 5\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0 - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0.$$

Для анионов $\text{LaW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ и $\text{H}_2\text{LaW}_5\text{O}_{18}^-$ значения стандартной свободной энергии Гиббса, вычисленные по данным уравнениям, составляют:

$$\Delta G_{\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}}^0 = -5684,87 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-}^0 = -5762,61 \text{ кДж/моль}.$$

Аналогичным образом, используя приведенные уравнения, были вычислены значения ΔG_{f}^0 ГПА 10-го и 5-го ряда, содержащих в качестве гетероатома различные лантаниды. Для расчета были использованы значения изобарно-изотермических потенциалов реакций образования $\Delta G_{\text{реак.}}^0$, приведенные в табл. 5.1–5.3, а также значения стандартных энергий Гиббса лантанидных ионов, ортовольфрамат-аниона и воды, взятые из справочного издания [103].

Полученные результаты приведены в табл. 5.4–5.5, а зависимость полученных значений стандартной энергии Гиббса образования анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ от порядкового номера ГА лантанида иллюстрирует рис. 5.2. При этом были использованы значения ΔG^0 , вычисленные только из экспериментально установленных величин $\lg K^0$, то есть для ГПВЛА с ГА La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb и Lu (табл. 5.4–5.5).

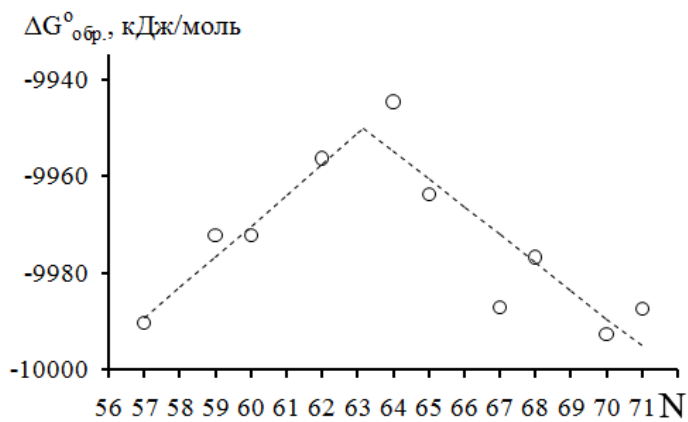


Рис. 5.2 Зависимость величины $\Delta G_f^{\circ}(\text{LnW}_{10}\text{O}_{36})$ от порядкового номера ГА лантанида (N)

Таблица 5.4

Значения стандартной энергии Гиббса образования ($\Delta G_{10}^{0, \text{кДж/моль}}$) ГПА $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}$ ($9-n$ -) и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}$ ($3-m$ -) $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd}$ [83, 95–96]

№ Аннон	ΔG_{10}^0							
	La	*Ce	Pr	Nd	*Pm	Sm	Eu	Gd
1 $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	-9990,34	-9978,57	-9972,25	-9972,20	-9960,20	-9956,23	*-9867,27 **-9949,30	-9944,54
2 $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	-10032,52	-10020,64	-10012,31	-10016,21	-10002,00	-9997,84	*-9908,89 **-9990,92	-9985,64
3 $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	-10066,31	-10057,96	-10055,92	-10053,02	-10036,08	-10027,06	*-9940,82 **-10022,84	-10016,86
4 $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	-10099,48	-10088,51	-10082,29	-10083,50	-10065,67	-10054,91	*-9969,77 **-10051,79	-10046,82
5 $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	-10115,17	-10111,24	-10117,11	-10106,68	-10088,04	-10072,61	*-9991,90 **-10073,92	-10068,91
6 $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$	-	-	-10144,21	-10142,06	-	-	-	-
7 $\text{H}_3\text{LnW}_5\text{O}_{18}$	-5762,61	-5748,07	-5740,00	-5739,56	-5731,96	-5731,63	*-5640,54 **-5722,57	-5719,21
8 $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	-5684,87	-5672,50	-5669,91	-5662,05	-5657,59	-5654,86	*-5566,97 **-5648,99	-5647,29

* вычисленные теоретически при корреляции значений $\lg K^0$;

** вычисленные по уточненным данным $\Delta G_{Lr}^{0, 3+}$.

Таблица 5.5

Значения стандартной энергии Гиббса образования (ΔG^0 , кДж/моль) ГПА $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}$ ($9-n$ -) и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}$ ($3-m$ -) Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

№	Анион	ΔG^0									
		Tb	*Dy	Ho	Er	*Tm	Yb	Lu			
1	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	-9963,81	-9960,76	-9987,18 **-9968,98	-9976,77	-9991,00	-9992,71	-9987,45			
2	$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	-10006,11	-10003,90	-10033,18 **-10014,99	-10021,46	-10036,08	-10037,29	-10034,02			
3	$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	-10039,33	-10039,94	-10078,22 **-10060,02	-10056,96	-10078,61	-10075,53	-10072,44			
4	$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	-10066,78	-10072,03	-10118,23 **-10100,03	-10091,15	-10110,22	-10112,69	-10108,34			
5	$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	*-10090,07	-10097,73	-10146,77 **-10128,57	-10124,71	-10139,63	-10135,29	-10143,67			
7	$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$	-5740,42	-5737,80	-5764,47 **-5746,27	-5758,97	-5769,45	-5767,26	-5767,88			
8	$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	-5660,97	-5657,48	-5682,39 **-5664,20	*-5668,96	-5678,97	-5690,32	-5659,03			

* вычисленные теоретически при корреляции значений $\lg K^0$;

** вычисленные по уточненным данным $\Delta G^0_{\text{Ln}^{3+}}$.

Как видно из приведенного рис. 5.2, характер изменения величин $\Delta G_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}}^0$ аналогичен полученному для значений ΔG^0 реакций образования ГПА и также имеет перегиб в области атома с порядковым номером 64 (Gd). При этом возрастающий А (57–64) и убывающий Б (64–71) диапазоны значений $\Delta G_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}}^0$ описываются корреляционными прямыми и величинами коэффициентов корреляции (R):

$$\text{А: } y = 6,70 \cdot x - 10354, (R_A = 0,99);$$

$$\text{Б: } y = -5,79 \cdot x - 9584, (R_B = -0,867).$$

Достаточное большое отличие коэффициента R_B от единицы свидетельствует об отклонении экспериментальных точек от линии регрессии Б. При этом визуально можно отметить, что одна из точек, которой является величина $-9987,18$ кДж/моль, соответствующая $\Delta G_{\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}}^0$, отклоняется очень сильно и должна быть выбракована. Определенный интерес при этом представляет линия регрессии для этого диапазона значений при удалении данной точки из общего массива значений (рис. 5.3).

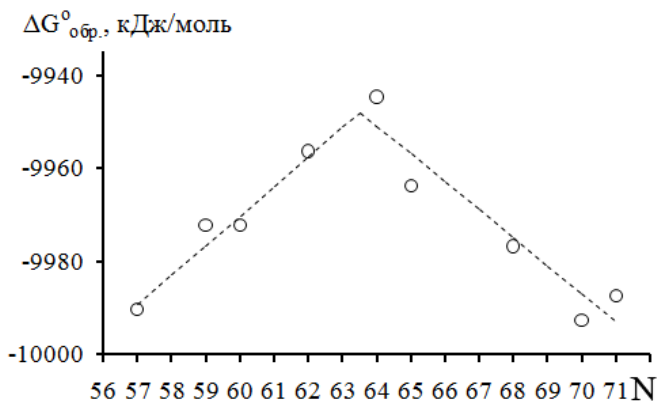


Рис. 5.3 Зависимость величины $\Delta G_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}}^0$ от порядкового номера ГА (N)

(Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Yb, Lu).

Корреляционные прямые: А (N = 57–64): $y = 6,70 \cdot x - 10354$, ($R_A = 0,99$);

Б (N = 64–71): $y = -6,03 \cdot x - 9565$, ($R_B = -0,945$)

В результате подобного действия получена новая корреляционная прямая Б: $y = -6,028 \cdot x - 9565$ ($R_B = -0,945$) с вполне допустимым коэффициентом корреляции (рис. 5.3). Таким образом, был сделан вывод о необходимости уточнения значения энергии Гиббса образования аниона $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, найденного с учетом справочных данных, которые в первую очередь и следует уточнить.

Последующее добавление к полученной зависимости значений ΔG^0_f анионов $\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, $\text{PmW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, $\text{DyW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и $\text{TmW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, полученных из теоретически рассчитанных значений $\lg K^0$, отображено на рис. 5.4. Как видно из приведенного рисунка, соответствие значений энергии Гиббса для ГПВЛА с Ce, Pm, Dy и Tm вполне удовлетворительное. В то же время значение $-9867,27$ кДж/моль, соответствующее аниону $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, явно выпадает из общей закономерности и требует уточнения.

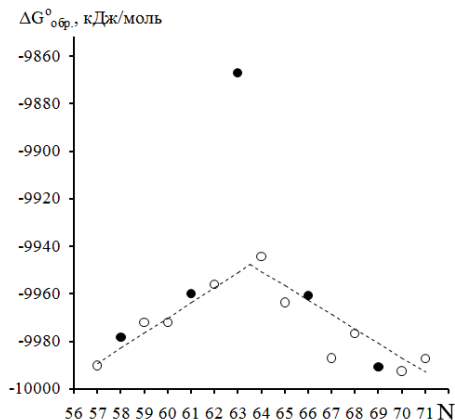


Рис. 5.4 Зависимости величин $\Delta G^0_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}$ от порядкового номера ГА лантанида (○ – Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Lu; ● – Ln = Ce, Pm, Eu, Dy, Tm); корреляционные прямые:

$$\text{A (N = 57–62, 64): } y = 6,40 \cdot x - 10354, \quad (R_A = 0,98);$$

$$\text{Б (N = 64–71): } y = -6,03 \cdot x - 9565, \quad (R_B = -0,88).$$

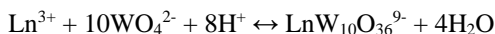
Так как зависимость стандартных значений энергии Гиббса образования анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ в целом имеет общий характер с зависимостью значений ΔG^0 реакции (рис. 5.1), то можно предположить, что значительное несоответствие значений ΔG^0 образования анионов $\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ регрессионным прямым обусловлено не совсем точными справочными данными стандартных энергий образования $\Delta G^0_{\text{Ho}^{3+}} = -685,89$ кДж/моль и $\Delta G^0_{\text{Eu}^{3+}} = -577,83$ кДж/моль, соответственно. Подобное предположение, на наш взгляд, является вполне обоснованным. Поскольку в справочном издании [103] обобщены данные $\Delta G^0_{\text{Ln}^{3+}_{\text{аqua}}}$, вычисленные из значений ΔH^0_f и S^0 катионов Ln^{3+} , определенные различными авторами и, соответственно, экспериментальными методами еще в 40–50 годах XX ст. С целью проверки данного предположения был осуществ-

лен перерасчет и уточнение значений ΔG_f^0 катионов лантанидов(+3) по следующему алгоритму:

1) по уравнениям линий регрессий А и Б были рассчитаны уточненные значения $\Delta G_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}}^0$, которые соответственно равны (кДж/моль):

La³⁺	Ce³⁺	Pr³⁺	Nd³⁺	Pm³⁺	Sm³⁺	Eu³⁺	Gd³⁺
-9989,37	-9982,97	-9976,58	-9970,18	-9963,78	-9957,39	-9950,99	-9950,79
Tb³⁺	Dy³⁺	Ho³⁺	Er³⁺	Tm³⁺	Yb³⁺	Lu³⁺	
-9956,82	-9962,85	-9968,88	-9974,90	-9980,93	-9986,96	-9992,99;	

2) используя уравнение реакции образования анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и следствии из закона Гесса, были перерассчитаны величины $\Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0$ (кДж/моль):



$$\Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0 = \left(\Delta G_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}^0 + 4 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) - \left(10 \cdot \Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0 + 8 \cdot \Delta G_{\text{H}^+}^0 \right) - \Delta G_{\text{рек.}}^0.$$

Для расчета использовали данные табл. 5.1–5.3, а также справочные данные [104]: $\Delta G_{\text{WO}_4^{2-}}^0 = -931,36$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -237,25$ кДж/моль. Полученные значения ($\Delta G_{\text{теор.}}^0$), соответственно, равны (кДж/моль):

La³⁺	Ce³⁺	Pr³⁺	Nd³⁺	Pm³⁺	Sm³⁺	Eu³⁺	Gd³⁺
-680,96	-678,92	-681,66	-667,43	-668,27	-662,47	-661,17	-663,74
Tb³⁺	Dy³⁺	Ho³⁺	Er³⁺	Tm³⁺	Yb³⁺	Lu³⁺	
-656,41	-663,37	-669,10	-664,97	-663,81	-670,12	-656,05;	

3) с целью проверки соответствия уточненных величин $\Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0$ и справочных данных была построена зависимость $\Delta G_{\text{теор.}}^0$ от $\Delta G_{\text{справ.}}^0$. В этом случае соответствие значений будет наблюдаться в том случае, если угол наклона корреляционной прямой ($\alpha_{\text{накл.}}$) будет равен 45^0 либо $\text{tg}\alpha_{\text{накл.}} = 1$.

Линейная функция, описывающая точки на приведенном рис. 5.5а, имеет вид: $y = 1,587 \cdot x + 396,9$ ($R = 0,50$). В уравнении прямой линии коэффициент при переменной «х» соответствует тангенсу наклона данной прямой. Таким образом, тангенс угла наклона полученной линии регрессии равен приблизительно 1,6, следовательно, $\alpha_{\text{накл.}} \approx 58^0$, и можно сделать вывод о несоответствии рассчитанных и справочных величин $\Delta G_{\text{Ln}^{3+}}^0$. Однако, на приведенной зависимости видно, что наименее отвечают корреляционной прямой точки для $\Delta G_{\text{Ho}^{3+}}^0$ (справ.) = -685,89 кДж/моль и $\Delta G_{\text{Eu}^{3+}}^0$ (справ.) = -577,83 кДж/моль (выделены серым цветом). Вполне логичным представляется удаление данных точек из общего массива и определение новой линии регрессии.

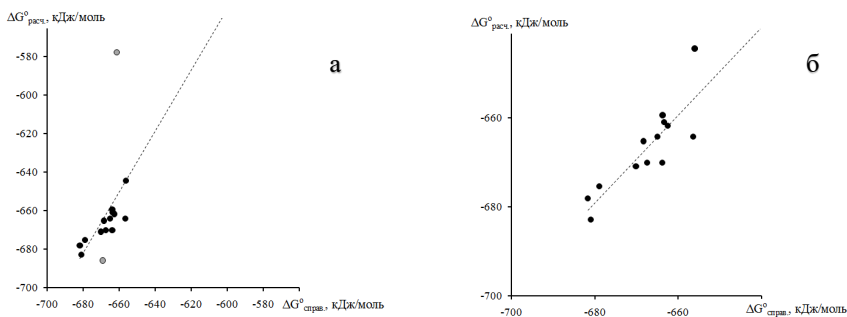


Рис. 5.5 Зависимость рассчитанных величин $\Delta G_{Ln^{3+}}^0$ от справочных данных [103] (● – Ln = La, Ce, Pr, Pm, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu; ● – Ln = Ho, Eu). Корреляционные прямые: а – $y = 1,587 \cdot x + 396,9$ ($R = 0,50$); б – после выбраковки (удаления данных для Ho^{3+} и Eu^{3+}) $y = 0,988x - 6,62$ ($R = 0,86$)

Уточненная корреляционная прямая (рис. 5.5б) описывается уравнением: $y = 0,988x - 6,62$ ($R = 0,86$), при этом тангенс угла наклона равен $tg\alpha_{накл.} = 0,988$, что почти соответствует 45° . Таким образом, было получено подтверждение сопоставимости рассчитанных и справочных величин $\Delta G_{Ln^{3+}}^0$ для лантанидов всей серии, при условии выбраковки ионов Ho^{3+} и Eu^{3+} ;

4) основываясь на полученной корреляции значений энергии Гиббса катионов лантанидов(+3), были уточнены величины $\Delta G_{Ho^{3+}(расч.)}^0 = -667,69$ кДж/моль и $\Delta G_{Eu^{3+}(расч.)}^0 = -659,85$ кДж/моль. Отклонения полученных значений $\Delta G_{Ln^{3+}(расч.)}^0$ от справочных данных составляют 18,2 кДж/моль (2,65 %) для иона Ho^{3+} и 82,03 кДж/моль (14,19 %) для Eu^{3+} . Таким образом, использование уточненных значений является, на наш взгляд, более обоснованным и требует пересчета значений ΔG_f^0 всех ГПВЛА с ГА Ho^{3+} и Eu^{3+} , присутствующих в исследуемых растворах. Также достаточно большое отклонение от справочной величины наблюдается для катиона Lu^{3+} , которое составляет 10,37 кДж/моль (1,58 %). Однако, достаточно сложно выяснить закономерность изменения для величины $\Delta G_{Lu^{3+}}^0$, так как данный элемент имеет заверченный 4f-электронный подуровень и, следовательно, может рассматриваться как f-, так и как d-элемент.

Таким образом, используя величины $\Delta G_{реак.}^0$ (табл. 5.2–5.3) и уточненные значения $\Delta G_{Ho^{3+}(расч.)}^0$, $\Delta G_{Eu^{3+}(расч.)}^0$ по рассмотренным ранее уравнениям, были рассчитаны новые значения ΔG_f^0 анионов $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 0-4$) и $H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0, 2$), в которых ГА являются гольмий и европий. Полученные данные были добавлены в табл. 5.4–5.5. Зависимости ΔG_f^0 ГПВЛА от

порядкового номера ГА лантанида построены с учетом уточненных значений (рис. 5.6).

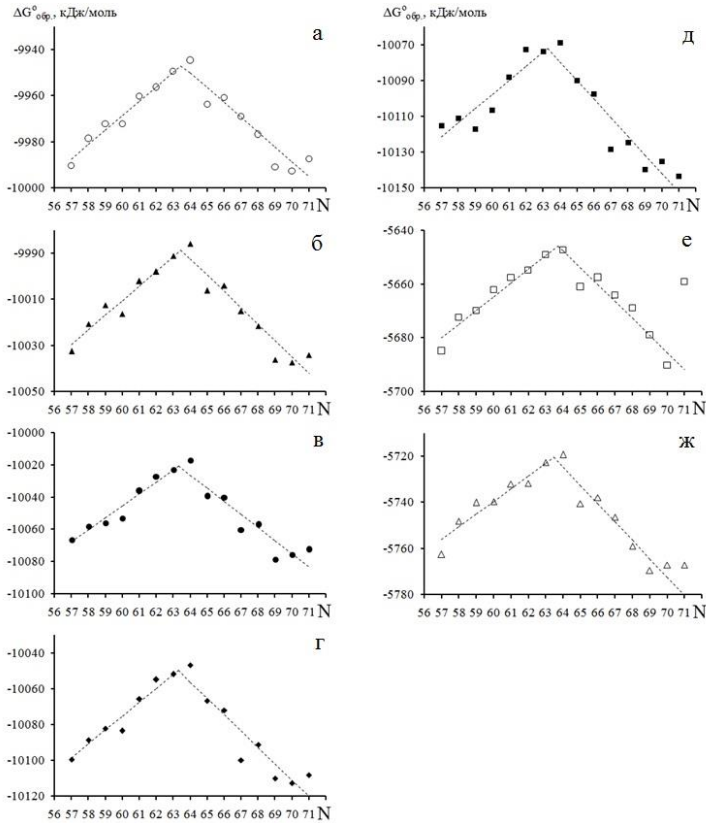


Рис. 5.6 Зависимости величин $\Delta G^{\circ}_{\text{эфф}}$ ГПА от порядкового номера ГА лантанида

(N) (корреляционная прямая А: N = 57–64; Б: N = 64–71):

а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (А: $y = 6,27 \cdot x - 10345$ ($R_A = 0,99$);

Б: $y = -6,47 \cdot x - 9536$ ($R_B = -0,94$));

б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ (А: $y = 6,36 \cdot x - 10392$ ($R_A = 0,98$);

Б: $y = -7,11 \cdot x - 9537$ ($R_B = -0,95$));

в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ (А: $y = 7,44 \cdot x - 10492$ ($R_A = 0,98$);

Б: $y = -8,13 \cdot x - 9506$ ($R_B = -0,93$));

г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ (А: $y = 7,76 \cdot x - 10541$ ($R_A = 0,98$);

Б: $y = -9,12 \cdot x - 9473$ ($R_B = -0,93$));

д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ (А: $y = 7,89 \cdot x - 10571$ ($R_A = 0,94$);

Б: $y = -10,37 \cdot x - 9416$ ($R_B = -0,94$));

е – $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ (А: $y = 5,12 \cdot x - 5972$ ($R_A = 0,98$); Б: $y = -6,31 \cdot x - 5244$ ($R_B = -0,96$));

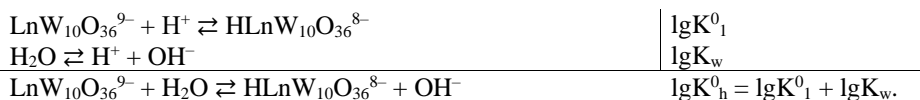
$$\begin{aligned} \text{ж} - \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^- \quad (\text{A: } y = 5,52 \cdot x - 6071 \quad (R_A = 0,97); \\ \text{Б: } y = -6,88 \cdot x - 5286 \quad (R_B = -0,96)). \end{aligned}$$

5.3. Расчет ΔG^0 реакций гидролиза и деполимеризации

Как было показано ранее, в исходных растворах ГПВЛА наряду с ионом $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ присутствуют частицы $\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ и $\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$, образующиеся в результате гидролиза и частичной деполимеризации.

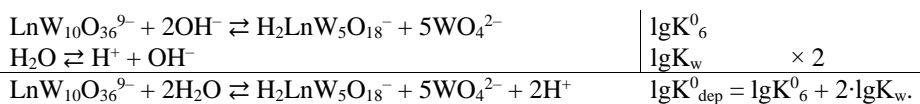
Возможность и полнота протекания данных процессов характеризуется значениями стандартной энергии Гиббса этих реакций.

Константы первой стадии гидролиза анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (табл. 5.6) были вычислены из значений логарифмов термодинамических констант реакций, протекающих в растворах ГПВЛА различных ГА лантанидов (табл. 4.5–4.6) и величины ионного произведения воды:



С использованием уравнения изотермы химической реакции и полученных значений $\lg K_h$ также были рассчитаны величины стандартной энергии Гиббса реакции гидролиза (табл. 5.6). Значения $\lg K_1^0$, $\lg K_h$ и $\Delta G_{\text{гидролиза}}^0$ представлены на рис. 5.7а–в.

Воспользовавшись аддитивностью термодинамических функций, были рассчитаны величины логарифмов констант реакций деполимеризации ($\lg K_{\text{dep}}^0$) анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ (табл. 5.6), протекающих в нейтральной среде с образованием анионов $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$ и WO_4^{2-} . Для расчета были использованы величины $\lg K_6^0$ (табл. 4.5–4.6) и $\lg K_w$:



Из полученных величин $\lg K_{\text{dep}}$ были вычислены значения стандартной энергии Гиббса для данных реакций $\Delta G_{\text{dep}}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{dep}}$ (табл. 5.4), значения логарифмов констант реакций разрушения анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ в щелочной среде ($\lg K_6^0$), реакций деполимеризации в нейтральной среде ($\lg K_{\text{dep}}$) и ΔG_{dep}^0 (рис. 5.7г–е).

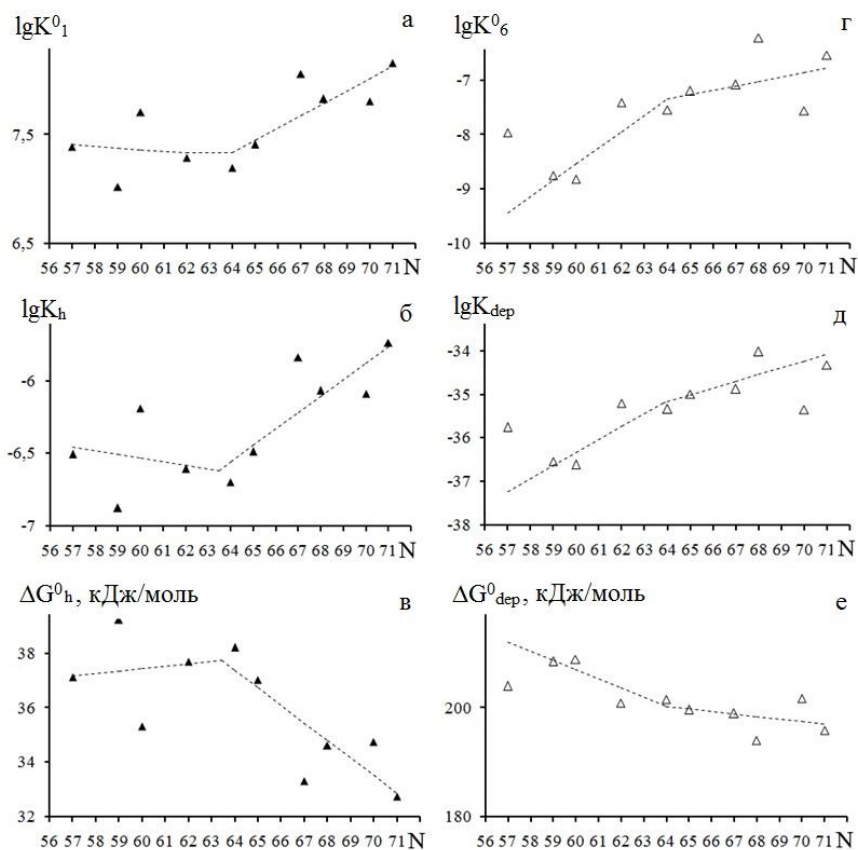


Рис. 5.7 Зависимости: а – $\lg K^0_1$; б – $\lg K_h$; в – ΔG^0_h ; г – $\lg K^0_6$; д – $\lg K_{dep}$; е – ΔG^0_{dep} ионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ от порядкового номера ГА лантанида (N)

В результате проведенного анализа рассчитанных величин стандартной энергии Гиббса для процессов гидролиза и деполимеризации могут быть сделаны следующие выводы:

1) ГПВЛА с легкими ГА лантанидами меньше склонны к гидролизу с деполимеризацией, чем ГПВЛА с тяжелыми ГА лантанидами ($\Delta G^0_h(\text{La-Gd}) > \Delta G^0_h(\text{Gd-Lu})$; $\Delta G^0_{dep}(\text{La-Gd}) > \Delta G^0_{dep}(\text{Gd-Lu})$);

2) в растворах ГПВЛА преимущественно протекает процесс гидролиза, а не деполимеризации ($\Delta G^0_h > \Delta G^0_{dep}$).

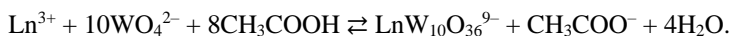
Значения логарифмов констант ($\lg K_h$) и ΔG^0 реакций гидролиза и деполимеризации анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$

Реакция	La	Pr	Nd	Sm	Gd
$\lg K_h \pm \delta$	$-6,51 \pm 0,12$	$-6,88 \pm 0,10$	$-6,19 \pm 0,05$	$-6,61 \pm 0,15$	$-6,70 \pm 0,07$
$\Delta G^0_{\text{гидр}}$, кДж/моль	37,14	39,25	35,31	37,71	38,23
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + \text{OH}^-$	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
$\lg K_h \pm \delta$	$-6,49 \pm 0,09$	$-5,84 \pm 0,24$	$-6,07 \pm 0,13$	$-6,09 \pm 0,23$	$-5,74 \pm 0,09$
$\Delta G^0_{\text{гидр}}$, кДж/моль	37,03	33,32	34,63	34,74	32,75
	La	Pr	Nd	Sm	Gd
$\lg K_{\text{деп}} \pm \delta$	$-35,75 \pm 0,08$	$-36,54 \pm 0,10$	$-36,61 \pm 0,37$	$-35,20 \pm 0,18$	$-35,33 \pm 0,20$
$\Delta G^0_{\text{деп}}$, кДж/моль	204,00	208,51	208,90	200,86	201,60
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{18}^{2-} + 2\text{H}^+$	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
$\lg K_{\text{деп}} \pm \delta$	$-34,99 \pm 0,07$	$-34,87 \pm 1,10$	$-34,01 \pm 0,16$	$-35,35 \pm 0,04$	$-34,32 \pm 0,05$
$\Delta G^0_{\text{деп}}$, кДж/моль	199,66	198,98	194,07	201,72	195,84

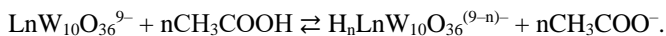
6. ГЕТЕРОПОЛИСОЛИ

С целью подтверждения результатов математического моделирования ионных равновесий, протекающих в растворах ГПВЛА при добавлении кислоты или щелочи, а также для разработки оптимальных условий синтеза кристаллических соединений, содержащих анионы данного структурного типа, необходимым представляется проведение синтеза таких солей. Общий характер ионных равновесий, установленный для ГПВЛА, позволивший разделить лантанидные гетроатомы на два типа (глава 4.2), скорее всего, должен сохраниться и при разработке методик получения кристаллических образцов. Поэтому обоснованной представляется иллюстрация вышесказанного проведением синтеза солей ГПВЛА с различными ГА лантанидами на примерах: неодима (легкий лантанид) и гольмия (тяжелый лантанид).

В литературе описаны способы получения кристаллических соединений декавольфрамолантанидатов(III) щелочных и щелочноземельных металлов [15, 44–48]. При проведении синтеза, казалось бы, по одинаковой методике, предложенной еще в 60-х годах XX ст. [36], в состав синтезированных соединений могут входить как апротонные анионы $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [15], так и дипротонированные $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ анионы [44–48]. На наш взгляд, подобное отличие в составе выделенных солей может быть объяснено добавлением различного количества ледяной уксусной кислоты к раствору ортовольфрамата натрия на стадии получения ГПВЛА. При этом количество кислоты определяется лишь величиной $\text{pH} \approx 7$, которая, по данным авторов [15], может варьироваться в диапазоне от 6,5 до 7,0. Уксусная кислота при добавлении к щелочному раствору Na_2WO_4 выполняет три функции. Во-первых, она участвует в процессе комплексообразования и поликонденсации:



Во-вторых, принимает участие в процессе протонирования образующегося ГПВЛА:



В-третьих, избыток кислоты с образовавшимся ацетат-анионом создает буферный раствор $\text{pH} \approx 6-7$. Если третий процесс хоть как-то контролируется итоговым pH , то два первых при такой методике синтеза остаются совершенно бесконтрольными, что и приводит к получению либо кислых, либо средних солей при почти одинаковом значении pH , задаваемом буферным раствором.

6.1. Синтез и идентификация декавольфрамолантанидатов(III) натрия и таллия

Представляло интерес проведение целенаправленного синтеза кристаллических соединений, содержащих ГПВЛА со строго определенным количеством протонов в составе аниона. Для этого при синтезе исходных растворов ГПВЛА, с учетом недостатков ранее предлагаемой методики [15], к раствору Na_2WO_4 вместо CH_3COOH добавляли азотную кислоту в строго рассчитанном количестве по методике [55]. Это, в свою очередь, способствует образованию в исходном растворе только аниона $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$. Таким образом, при проведении синтеза кристаллических соединений на начальной стадии готовились растворы ГПВ–Nd и ГПВ–Ho, содержащие апротонные анионы. При этом для синтеза гетерополисолей были использованы растворы с концентрациями $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что позволило получить достаточные количества осадка образца для проведения дальнейшего химического и структурного анализа. Так как природа фонового электролита практически не влияет на процессы, протекающие в растворах ГПВЛА (глава 3), синтез твердофазных солей проводился без дополнительного введения раствора фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы. Для получения кислых солей к исходному раствору $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ добавляли дополнительное количество HNO_3 в соответствии с рассчитанным количеством по задаваемой кислотности $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ и ацетатный буферный раствор для стабилизации значения pH в процессе синтеза.

Кристаллические соли с ГПВ–Nd и ГПВ–Ho получали [55] из подкисленного до $Z = 0,8$ раствора Na_2WO_4 действием избытка ацетона, выдерживанием гетерогенной системы на протяжении ~ 12 часов, отделением осадка от водно-органического раствора фильтрованием, высушиванием на воздухе до постоянной массы (72 часа), перекристаллизацией из горячих водных растворов [15]. Аналогично получали соли с другими лантанидами [106–111].

Талиевые соли получали растворением гетерополисоли натрия в воде, добавлением нитрата таллия, перемешиванием гетерогенной смеси в течении 3 часов, фильтрованием осадка и его промыванием водой, высушиванием на воздухе до постоянной массы.

Элементный анализ синтезированных бледно-фиолетового неодимата (табл. 6.1) и светло-желтого гольмиата (табл. 6.2) позволил приписать синтезированным соединениям молекулярную формулу $\text{Na}_9\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_9\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Идентификацию аниона, входящего в состав синтезированных солей, проводили методом ИК-спектроскопии (рис. 6.1).

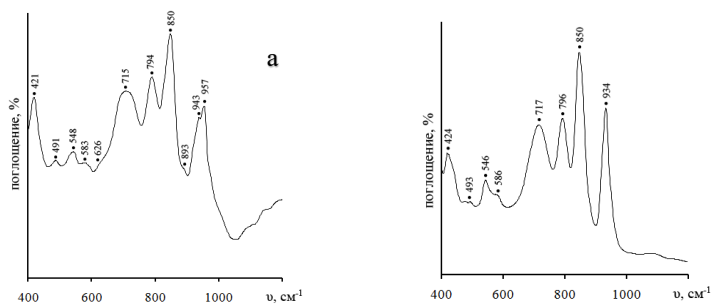


Рис. 6.1 ИК-спектры соединений: а – Na₉NdW₁₀O₃₆·15H₂O;
б – Na₉HoW₁₀O₃₆·15H₂O

Частоты и интенсивности полос валентных и деформационных колебаний (рис. 6.1) изогнутых мостиковых групп O–W–O и O–Ho–O хорошо согласуются с данными, полученными ранее для ГПВ–Nd и приведенными в литературе [43, 55, 60, 111], что позволяет сделать вывод о принадлежности ГПА в составе выделенного соединения к структурному типу Пикока–Уикли. При полной симметрии аниона NdW₁₀O₃₆⁹⁻ D_{4d} ИК-спектр должен характеризоваться 31 колебанием: $\Gamma_{\text{ИК}} = 13B_2 + 18E_1$ [60, 111], хотя многие колебания могут не проявляться вследствие низкой интенсивности или вырождения.

**Результаты химического анализа
и условия синтеза соединений с гетерополидескавольфрамонейдмат(III)-анионом [75]**

Соединение	Условие синтеза				Содержание (найдено / вычислено), %						Выход, %
	$Z_{\text{H}^+(\text{OH})}$	$\text{pH}_{\text{p-ра ГПВЛА}}$ буфер	$\text{pH}_{\text{мат. p-ра}}$		Nd_2O_3	WO_3	Na_2O	H_2O	Nd_2O_3	WO_3	
$\text{Nd}_{90}\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	0	6,89	6,67	–	5,41 / 5,54	76,75 / 76,37	9,13 / 9,19	8,71 / 8,90	82,76		
$\text{Ti}_8\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{H}^+(\text{OH})} = 0$	6,98	4,81	–	4,03 / 3,90	52,96 / 53,77	39,27 / 39,40	3,18 / 2,92	96,16		
$\text{Ti}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{H}^+} = 1$	5,19	3,92	–	4,31 / 4,09	54,85 / 56,31	36,06 / 36,10	3,38 / 3,50	96,31		
$\text{Ti}_6\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{H}^+} = 2$	4,26	3,31	–	4,44 / 4,29	57,29 / 59,10	32,06 / 32,48	4,11 / 4,13	95,78		
$\text{Ti}_9\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{H}^+(\text{OH})} = 0$	6,83	6,48	+	3,83 / 3,70	51,32 / 51,04	41,48 / 42,08	3,12 / 3,17	88,46		
$\text{Ti}_8\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{H}^+} = 1$	5,17	5,11	+	3,96 / 3,89	53,45 / 53,66	39,05 / 39,32	3,04 / 3,13	92,81		
$\text{Ti}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{H}^+} = 2$	4,21	4,22	+	4,06 / 4,02	56,00 / 55,34	33,80 / 35,48	5,14 / 5,16	93,69		
$\text{Ti}_3\text{NdW}_5\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Ti}_2\text{WO}_4 \cdot (5,5-x)\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{OH}^-} = 4$	7,89	8,25	–	4,51 / 4,54	46,16 / 46,93	45,6 / 45,86	2,69 / 2,67	95,91		
$\text{TiH}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18} \cdot y\text{H}_2\text{O} + \text{Ti}_2\text{WO}_4 \cdot (6-y)\text{H}_2\text{O}$	$Z_{\text{OH}^-} = 2$	7,64	7,83	–	4,23 / 4,26	49,48 / 49,94	43,01 / 43,05	2,58 / 2,74	96,83		

Таблица 6.2

**Результаты химического анализа
и условия синтеза соединений с гетерополидекавольфрамогольмиат(III)-анионом [91]**

Соединение	Условие синтеза			Содержание (найдено / вычислено), %						Выход, %
	Z _{H⁺} (OH ⁻)	pH _{р-ра} ГПВА	буфер	pH _{мет.} р-ра	H ₂ O ₃	WO ₃	Na ₂ O	H ₂ O		
Na ₈ HoW ₁₀ O ₃₆ ·15H ₂ O	Z _{H⁺} (OH ⁻)=0	7,14	-	6,76	6,25 / 6,18	75,60 / 75,86	9,18 / 9,13	8,97 / 8,84	83,24	
Tl ₈ NnO ₈ W ₁₀ O ₃₆ ·9H ₂ O	Z _{H⁺} (OH ⁻)=0	6,86	-	5,24	4,26 / 4,32	52,36 / 52,96	39,09 / 38,81	3,99 / 3,91	92,86	
Tl ₇ H ₂ HoW ₁₀ O ₃₆ ·8,5H ₂ O	Z _{H⁺} =1	6,39	-	4,50	4,48 / 4,54	54,36 / 55,66	36,27 / 35,69	4,09 / 4,11	94,54	
Tl ₆ H ₃ HoW ₁₀ O ₃₆ ·9H ₂ O	Z _{H⁺} =2	5,46	-	4,10	4,56 / 4,76	57,57 / 58,39	32,61 / 32,09	4,90 / 4,76	95,53	
Tl ₅ H ₄ HoW ₁₀ O ₃₆ ·15H ₂ O	Z _{H⁺} =3	4,87	-	3,55	4,86 / 4,87	58,69 / 59,82	27,96 / 27,41	7,86 / 7,90	93,42	
Tl ₄ H ₅ HoW ₁₀ O ₃₆ ·9H ₂ O	Z _{H⁺} =4	4,10	-	3,26	5,51 / 5,30	63,38 / 65,05	24,15 / 23,83	5,96 / 5,81	96,21	
Tl ₃ HoW ₁₀ O ₃₆ ·8H ₂ O	Z _{H⁺} (OH ⁻)=0	7,00	+	6,76	4,16 / 4,14	50,00 / 50,81	42,30 / 41,86	3,17 / 3,16	95,71	
Tl ₈ NnO ₈ W ₁₀ O ₃₆ ·8H ₂ O	Z _{H⁺} =1	6,42	+	6,34	4,36 / 4,33	52,44 / 53,18	38,64 / 38,97	3,56 / 3,51	96,45	
Tl ₇ H ₂ HoW ₁₀ O ₃₆ ·7H ₂ O	Z _{H⁺} =2	5,07	+	5,00	4,71 / 4,56	55,93 / 56,03	35,23 / 35,92	3,58 / 3,48	98,94	
Tl ₆ H ₃ HoW ₁₀ O ₃₆ ·9H ₂ O	Z _{H⁺} =3	4,52	+	4,41	4,67 / 4,76	56,97 / 58,39	32,71 / 32,09	4,65 / 4,76	97,51	
Tl ₅ H ₄ HoW ₁₀ O ₃₆ ·9H ₂ O	Z _{H⁺} =4	3,81	+	3,78	5,00 / 4,93	60,48 / 60,53	28,12 / 27,72	5,12 / 5,12	93,01	
Tl ₃ HoW ₅ O ₁₈ ·yH ₂ O + Tl ₂ WO ₄ ·(4-y)H ₂ O	Z _{OH⁻} =3	6,81	-	7,11	6,90 / 6,96	51,24 / 51,25	38,56 / 39,13	2,58 / 2,66	72,89	

Известно, что кинетическая энергия зависит от массы отдельных атомов (m_i) и задается матрицей G , а потенциальная энергия выражается через силовые постоянные (k_i), учитывающие растяжение валентной связи и деформацию валентного угла, и задается матрицей F [112]. При условии, что получены матрицы G и F , заданные с учетом свойств симметрии групп атомов, следующим шагом является решение векового уравнения в матричной форме:

$$|GF - E\lambda| = 0,$$

где E – единичная матрица, а величина λ связана с волновым числом: $\lambda = (2\pi c \cdot \nu)^2 = 5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2$.

В результате решения данного уравнения получены формулы для расчета силовых постоянных [112]. Так, для концевой группы $W=O$ матрица $G = \mu$ ($\mu_i = 1/m_i$ – приведенная масса атома) и матрица $F = k$, следовательно:

$\lambda = \mu \cdot k = 5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2$, а силовая постоянная связи равна:

$$k_{W=O} = \frac{5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2}{\mu_W + \mu_O} = 7,93 \text{ мдин/Å}.$$

Значение частоты валентного колебания группы $W-O-W$ позволяет рассчитать силовую постоянную (k) по упрощенному уравнению, предложенному Cotton F. A. и Wing R. M. [104]:

$$\lambda = [\mu_W + \mu_O \cdot (1 + \cos\varphi)] \cdot (k_{W-O-W} + k_i) = 5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2;$$

$$(k_{W-O-W} + k_i) = \frac{5,889 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2}{[\mu_W + \mu_O \cdot (1 + \cos\varphi)]} = 5,46 \text{ (мдин/Å)},$$

где k_i – константа взаимодействия валентных колебаний, учитывающая силовые постоянные растяжения связей; $\cos\varphi$ – угол $W-O-W$, который исходя их структурных данных [15, 44–48] составляет $\approx 90^\circ$ ($\cos\varphi = 1$).

Вычисленные силовые постоянные концевых $W=O$ и мостиковых $W-O-W$ связей аниона $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ хорошо согласуются с аналогичными величинами $UW_{10}O_{36}^{8-}$ [60]: $k_{W=O} = 7,84$ мдин/Å, $(k_{W-O-W} + k_i) = 5,45$ мдин/Å. При сопоставлении значений силовых констант групп $W-O-W$ для данных ГПА одного структурного типа, и приняв во внимание, что лантанидный ГА оказывает влияние в большей степени на свойства концевых, а не мостиковых групп, можно предположить, что рассчитанная величина составляет $k_i = 0,56$ мдин/Å, аналогично значению, приведенному в [60] для гетерополидекавольфрамоурат(IV)-аниона, тогда $k_{W-O-W} = 4,90$ мдин/Å.

Полученные в результате расчета силовые константы позволили оценить длины связей (R , Å) $W=O$ и $W-O-W$ по эмпирическим формулам, предложенным для оксосоединений вольфрама [113]:

для $Na_9NdW_{10}O_{36} \cdot 15H_2O$: $R_{W=O} = 1,44 \cdot 7,93^{\frac{1}{2}} + 1,22 = 1,73 \text{ Å};$ $R_{W-O-W} = 1,44 \cdot 4,90^{\frac{1}{2}} + 1,22 = 1,87 \text{ Å}.$	для $Na_9HoW_{10}O_{36} \cdot 15H_2O$: $R_{W=O} = 1,44 \cdot 7,55^{\frac{1}{2}} + 1,22 = 1,74 \text{ Å};$ $R_{W-O-W} = 1,44 \cdot 4,93^{\frac{1}{2}} + 1,22 = 1,87 \text{ Å}.$
---	---

Рассчитанные величины являются достаточно близкими к аналогичным кристаллографическим данным, определенным методом РСА для соединения [44]:

$$R_{W=O} = 1,72\text{--}1,74 \text{ \AA}, \quad R_{W-O-W} = 1,93\text{--}1,94 \text{ \AA}.$$

Попытка синтеза кислой натриевой соли с ГПВ–Nd по описанной ранее методике 1 привела к осаждению труднорастворимых поливольфраматов натрия и / или р.з.э. ($w(\text{Ln}_2\text{O}_3) : w(\text{WO}_3) : w(\text{Na}_2\text{O}) : w(\text{H}_2\text{O}) \approx 1 : 13 : 4 : 32$). Получение твердофазных образцов, в состав которых входят моно- и дипротонированный ГПВ–Nd, осуществляли методом осаждения труднорастворимых соединений. Поэтому для получения кислых солей в качестве осадителя был выбран катион Tl^+ , который должен хорошо сочетаться с ГПВЛА, исходя из теории кислот Пирсона.

Контроль значений pH (табл. 6.1–6.2) зафиксировал значительную разницу в значениях pH исходного и маточного раствора для анионов $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ и $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ – 2,17, 1,27 и 0,95 ед. pH соответственно. А по результатам химического анализа оказалось, что вместо ожидаемых соединений состава $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ были получены соединения $\text{Tl}_{(8-n)}\text{H}_{(n+1)}\text{LnW}_{10}\text{O}_{36} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$). Подобное несоответствие составов, вероятно, обусловлено подкислением раствора ГПВЛА при добавлении осадителя TlNO_3 ($\text{pH}(\text{TlNO}_3) \approx 3,5$), что в свою очередь приводит к увеличению Z_{H^+} . В результате подобного изменения Z_{H^+} наблюдается смещение ионных равновесий по диаграмме распределения вправо (глава 3.2–3.4), что, возможно, и приводит к образованию гетерополисолей с большим содержанием протонов.

Поэтому для получения кислых таллиевых солей с ГПВЛА возникла необходимость подкорректировать используемую методику синтеза. В данном случае для предотвращения подобного сдвига в кислую область было решено расширить описанный ранее синтез добавлением стадии введения ацетатного буферного раствора, делающего подобное изменение pH невозможным [21]. Как видно из данных табл. 6.1–6.2, подобная модификация синтеза позволила предотвратить значительное изменение в величине pH исходного и маточного растворов и выделить соответствующие кислые соли.

Несмотря на использование одинаковых методик синтеза соединений с ГПВ–Nd и ГПВ–Ho, следует отметить ряд особенностей:

1) различное поведение ГПВЛА в растворах позволило выделить соединения, содержащие более протонированные формы ГПВ–Ho, включая соединение $\text{Tl}_4\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в то время как для ГПВ–Nd максимально протонированным анионом в составе кристаллического соединения является $\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$;

2) гетерополисоли с гольмием являются кристаллогидратами с большим содержанием воды (табл. 5.2), что объясняется меньшим размером Ho^{3+} , а, значит, и большей склонностью к гидратации;

3) кристаллические соединения, в состав которых входят высокопротонированные анионы $\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ и $\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$, выделяются из растворов более аморфными и при длительным контакте с маточным раствором частично гидролизуют с образованием коллоидных растворов.

ИК-спектроскопический анализ (рис. 6.2–6.3) показал, что области частот валентных и деформационных колебаний групп $\text{W}=\text{O}$; $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ и $\text{W}-\text{O}-\text{Nd}$ согласуются с литературными данными [43, 55, 60, 111] для ГПВЛА.

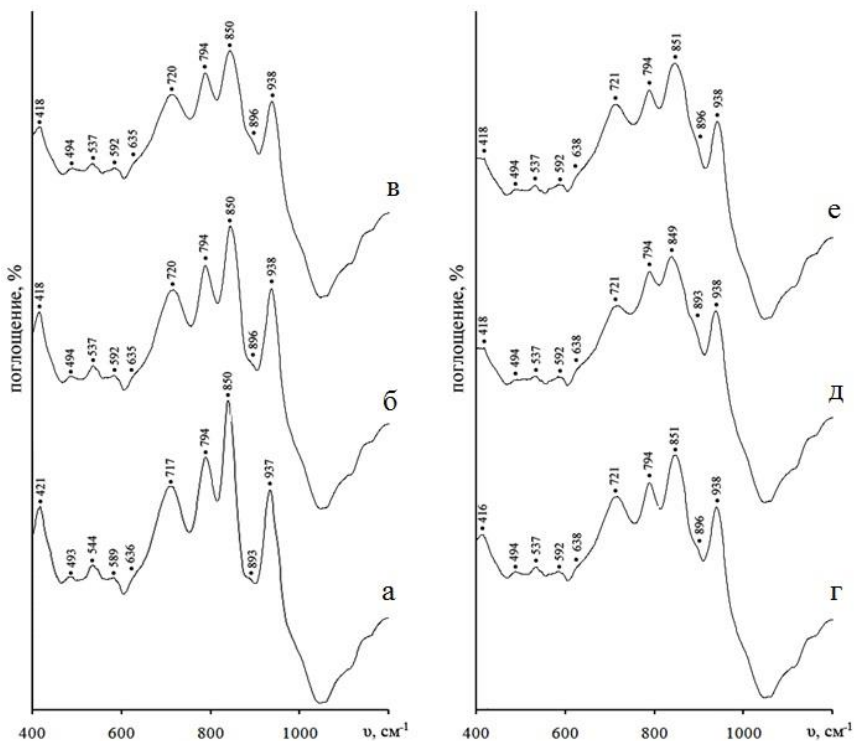


Рис. 6.2 ИК-спектры соединений:

- а – $\text{Tl}_9\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (буфер); б – $\text{Tl}_8\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 в – $\text{Tl}_8\text{HNdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (буфер); г – $\text{Tl}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 д – $\text{Tl}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (буфер); е – $\text{Tl}_6\text{H}_3\text{NdW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$.

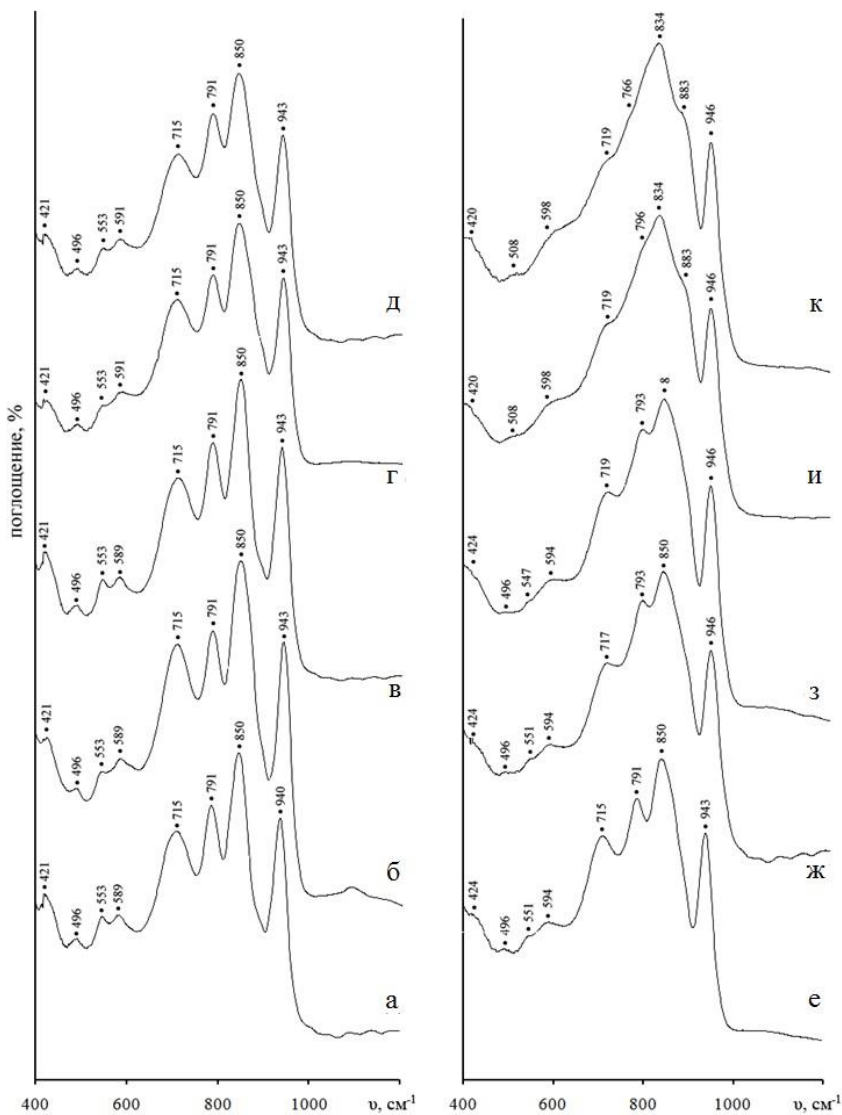


Рис. 6.3 ИК-спектры соединений:

а – $\text{Ti}_9\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (буфер);

в – $\text{Ti}_8\text{HnHoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (буфер);

д – $\text{Ti}_7\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (буфер);

ж – $\text{Ti}_6\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (буфер);

и – $\text{Ti}_5\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (буфер);

б – $\text{Ti}_8\text{HnHoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

г – $\text{Ti}_7\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$;

е – $\text{Ti}_6\text{H}_3\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

з – $\text{Ti}_5\text{H}_4\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$;

к – $\text{Ti}_4\text{H}_5\text{HoW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

6.2. Термолиз декавольфрамоннеодиматов(III) таллия

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) были проанализированы изменения, происходящие со средней и кислой таллиевыми солями с гетерополидекавольфрамоннеодимат(III)-анионом в результате процесса термолиза. Как видно из приведенной на рис. 6.4 дериватограммы соли $Tl_9NdW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$, на кривой ДТА фиксируется пять эффектов: в интервале 40–80 °С (эндотермический эффект **1**, максимальная скорость потери массы при ~60 °С), 80–265 °С (эндоеффект **2**, максимальная скорость потери массы при 120 °С), ~315 °С (экзоэффект **3**), ~460 °С (экзоэффект **4**) и при ~580 °С (эндоеффект **5**).

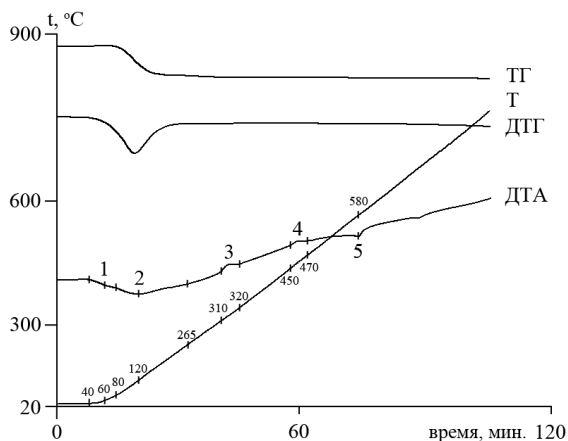


Рис. 6.4 Дериватограмма соли $Tl_9NdW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$

Потеря массы при нагревании в интервале 40–265 °С (эффекты **1** и **2**) соответствует удалению адсорбированной (0,21 %, 0,5 моль) и кристаллогидратной (2,91 %, 7,5 моль) воды с эндоеффектами при ~60 °С и ~120 °С, соответственно, что согласуется с результатами химического анализа ($\omega(H_2O)_{\text{эксп}} = 3,12\%$) и теоретически рассчитанной величиной ($\omega(H_2O)_{\text{теор}} = 3,17\%$) (табл. 5.1).

Кристаллогидратная вода медленно удаляется вплоть до температуры экзоэффекта **3**, который, вероятно, свидетельствует о разрушении исходного комплексного соединения. Используя базу данных JCPDS–PDF 2, было установлено, что при термическом разложении (340–360 °С) $Tl_9NdW_{10}O_{36}$ образуется смесь трех фаз (рис. 6.5а), компонентами которой являются $Nd_2(WO_4)_3$ [JCPDS 00–019–0829] (рис. 6.5б), фаза, изоструктурная $Rb_3W_3O_{10}$ [JCPDS 00–045–0155] (рис. 6.5в), Tl_2WO_4 [JCPDS 00–053–0711] (рис. 6.5г). Близость ионных радиусов катионов Rb^+ и Tl^+ ($R(Rb^{2+}) = 1,66 \text{ \AA}$; $R(Tl^+) = 1,66 \text{ \AA}$) [114] может обуславливать изоструктурность тривольфраматов $Rb_3W_3O_{10}$ и $Tl_3W_3O_{10}$.

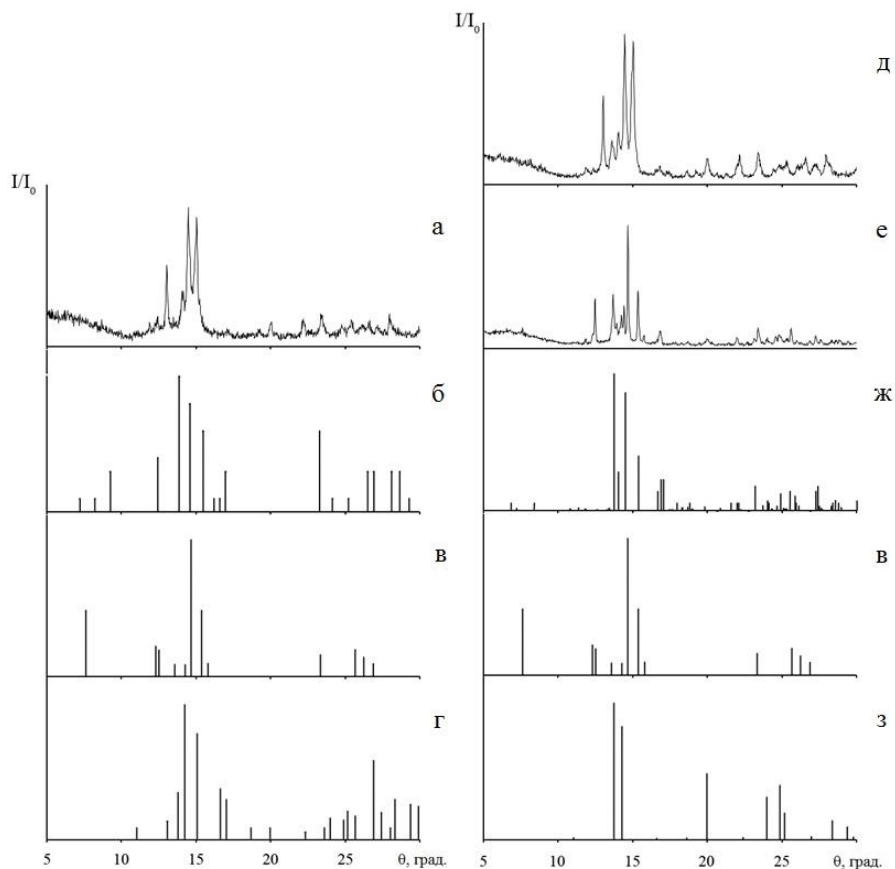


Рис. 6.5 Рентгенограммы продуктов термолитиза $Tl_9NdW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$:

а – $t = 340\text{--}360$ °C;

д – $t = 455\text{--}480$ °C;

б – $Nd_2(WO_4)_3$ [JCPDS 00-019-0829];

е – $t = 595\text{--}605$ °C;

в – $Rb_3W_3O_{10}$ [JCPDS 00-045-0155];

ж – $TlSm(WO_4)_2$ [JCPDS01-079-0163];

г – Tl_2WO_4 [JCPDS 00-053-0711];

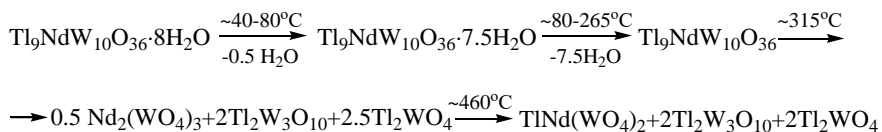
з – Tl_2WO_4 [JCPDS 00-012-0770]

После нагревания в области $455\text{--}480$ °C (экзоэффект **4** на кривой ДТА) (рис. 6.4) были идентифицированы следующие фазы: $TlNd(WO_4)_2$, изоструктурный двойному ортовольфрамату таллия–самария $TlSm(WO_4)_2$ [JCPDS 01-079-0163] ($R(Sm^{3+}) = 0,958$ Å, $R(Nd^{3+}) = 0,983$ Å) [114]) (рис. 6.5ж); тривольфрамат таллия $Tl_3W_3O_{10}$, изоструктурный $Rb_3W_3O_{10}$ [JCPDS 00-045-0155] (рис. 6.5в) и ортовольфрамат таллия Tl_2WO_4 [JCPDS 00-012-0770] (рис. 6.5з). Следует отметить, что в смеси продуктов разложения присутствует ортовольфрамат таллия с гекса-

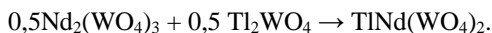
гональной сингонией, образование которого наблюдается при более высоких температурах ($\sim 700^\circ\text{C}$) [115], в отличие от Tl_2WO_4 , присутствовавшего в продуктах термолитиза при $t = 340\text{--}360^\circ\text{C}$ (орторомбическая сингония) (рис. 6.5г). Последний, согласно данным в научной литературе, образуется при более низких температурах [116].

Кроме того, на кривой ДТА наблюдается эндоэффект **5** при температуре $\sim 580^\circ\text{C}$ (рис. 6.4), который, вероятно, соответствует плавлению эвтектической смеси из присутствующих вольфраматов различного типа.

Таким образом, в результате проведенных исследований может быть предложена схема термического разложения средней соли $\text{Tl}_9\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$:



При этом экзоэффекту при $t \sim 460^\circ\text{C}$ соответствует процесс:



На дериватограмме кислой гетерополисоли $\text{Tl}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, представленной на рис. 6.6, наблюдается [117]:

– эндотермический эффект **1**: $t = 40\text{--}80^\circ\text{C}$, максимальная скорость потери массы наблюдается при $\sim 60^\circ\text{C}$;

– эндоэффект **2**: $t = 80\text{--}325^\circ\text{C}$, максимальная скорость потери массы наблюдается при $\sim 135^\circ\text{C}$;

– экзоэффект **3**: $t \sim 330^\circ\text{C}$;

– экзоэффект **4**: $t \sim 430^\circ\text{C}$;

– эндоэффект **5**: $t \sim 695^\circ\text{C}$.

Удаление адсорбционной воды наблюдается при $t = 40\text{--}80^\circ\text{C}$ и составляет 0,42 % (1 моль). Потере кристаллогидратной воды соответствует изменение массы 2,66 % (6 моль), наблюдаемое в интервале температур $t = 80\text{--}180^\circ\text{C}$, а конституционная вода медленно удаляется при нагревании до температуры $t \sim 325^\circ\text{C}$ и составляет 0,46 % (1 моль). Таким образом, общая потеря массы согласуется с данными гравиметрического анализа ($\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{эксп}} = 3,38\%$) и теоретически рассчитанным содержанием воды ($\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}} = 3,50\%$) (табл. 6.1).

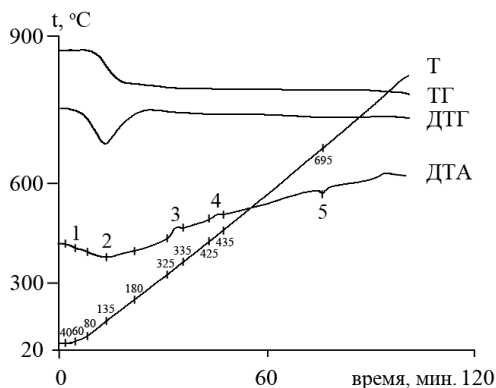
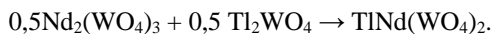


Рис. 6.6 Дериватограмма $Ti_7H_2NdW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$

Экзоэффект **3** при $t \sim 330$ °С, вероятно, свидетельствует о разрушении соединения $Ti_7H_2NdW_{10}O_{36}$ после полного удаления воды. Для идентификации возможных продуктов разложения соль подвергли нагреванию при $t = 340\text{--}360$ °С (2 часа), а продукты термолита идентифицировали методом РФА (рис. 6.7).

Было установлено, что в результате разложения (~ 330 °С) образуется трехфазная система, состав которой: $Nd_2(WO_4)_3$ [JCPDS 00-019-0829] (рис. 6.7б); $Ti_2W_4O_{13}$ [JCPDS 01-071-1734] (рис. 6.7в); Ti_2WO_4 [JCPDS 00-053-0711] (рис. 6.7г).

В области $455\text{--}480$ °С, которая соответствует экзоэффекту **4** на кривой ДТА, вероятно, протекает химическая реакция, продукты которой были идентифицированы как: двойной ортовольфрамат $TiNd(WO_4)_2$, изоструктурный $TiSm(WO_4)_2$ [JCPDS 01-079-0163] (рис. 6.7е); тривольфрамат таллия $Ti_2W_4O_{13}$ [JCPDS 01-071-1734] (рис. 6.7в) и ортовольфрамат таллия Ti_2WO_4 [JCPDS 00-053-0711] (рис. 6.7г). При этом двойной вольфрамат $TiNd(WO_4)_2$, очевидно, образуется при повышении температуры от 330 °С до 430 °С по реакции:



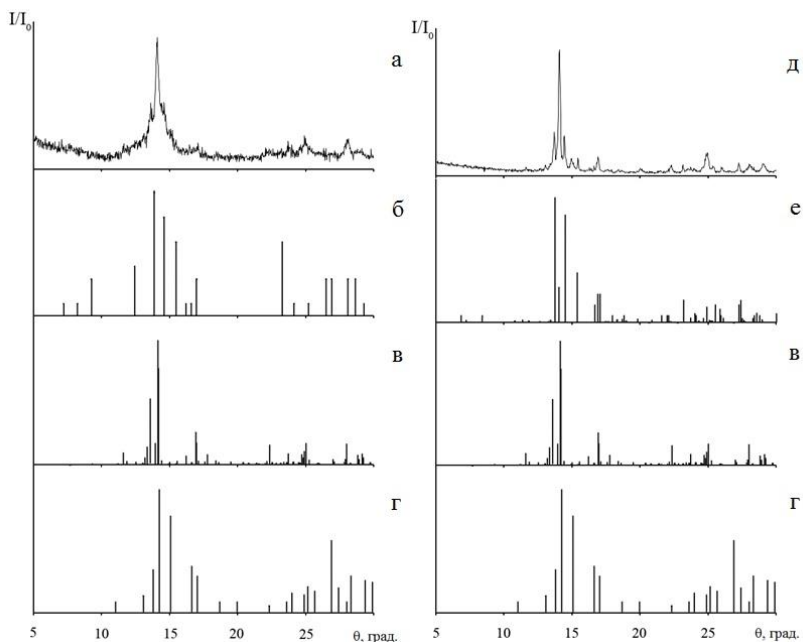
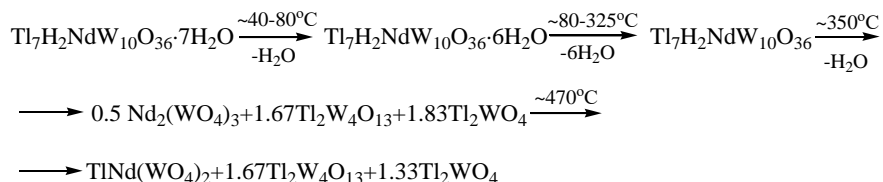


Рис. 6.7 Рентгенограммы продуктов термоллиза $\text{Ti}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

- а – $t = 340\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$; г – Ti_2WO_4 [JCPDS 00-053-0711];
 б – $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ [JCPDS 00-019-0829]; д – $t = 705\text{--}715\text{ }^\circ\text{C}$;
 в – $\text{Ti}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ [JCPDS 01-071-1734]; е – $\text{TiSm}(\text{WO}_4)_2$ [JCPDS01-079-0163]

При нагревании смеси выше $\sim 695\text{ }^\circ\text{C}$ (эндоэффект **5**), предположительно, происходит плавление образующейся эвтектической смеси.

Таким образом, в результате проведенного исследования может быть предложена схема термического разложения кислой соли $\text{Ti}_7\text{H}_2\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$:



По результатам химического анализа (табл. 6.1) для выделенных в щелочной области осадков были определены мольные составы смесей: $\text{TiH}_2\text{NdW}_5\text{O}_{18}\cdot y\text{H}_2\text{O} + \text{Ti}_2\text{WO}_4\cdot(6-y)\text{H}_2\text{O}$ ($Z_{\text{OH}} = 2$) и $\text{Ti}_3\text{NdW}_5\text{O}_{18}\cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Ti}_2\text{WO}_4\cdot(5.5-x)\text{H}_2\text{O}$ ($Z_{\text{OH}} = 4$). Как и предполагалось, смеси состояли из трудно-растворимых ГПС 5-го ряда и ортовольфрамата таллия.

6.3. Термолиз декавольфрамгольмиатов(III) таллия

Для изучения термолиза $Tl_9HoW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$ и $Tl_7H_2HoW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$ был использован термогравиметрический метод (динамическое нагревание от $20^\circ C$ до $\sim 900^\circ C$). Последующая идентификация продуктов проводилась методом РФА.

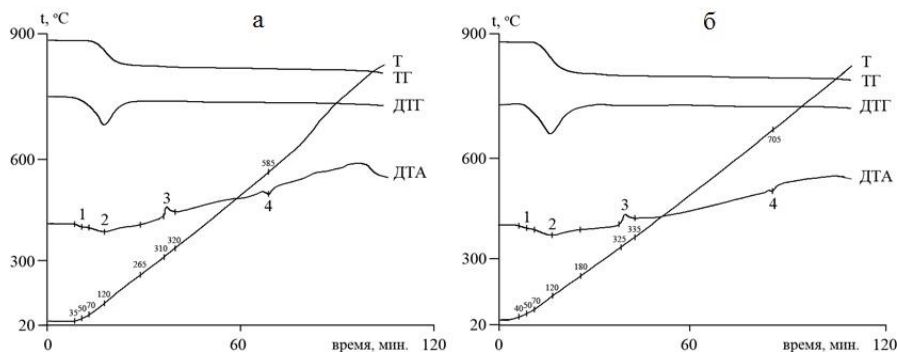


Рис. 6.8 Дериватограммы соединений:
а – $Tl_9HoW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$; б – $Tl_7H_2HoW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$

Результаты ДТА показывают, что как для средней соли $Tl_9HoW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$ (рис. 6.8а), так и для кислой $Tl_7H_2HoW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$ (рис. 6.8б), характерно наличие четырех термических эффектов:

– эндотермические эффекты **1** и **2** наблюдаются в одинаковом интервале температур: $t_1 = 35\text{--}70^\circ C$ (максимальная скорость потери массы при $t \sim 50^\circ C$); $t_2 = 70\text{--}265^\circ C$ (рис. 6.8а) и $t_2 = 70\text{--}325^\circ C$ (максимальная скорость потери массы при $t \sim 120^\circ C$) (рис. 6.8б);

– экзотермический эффект **3** наблюдается в случае средней соли при $t \sim 315^\circ C$ (рис. 6.8а), а в случае кислой – при незначительно большей температуре ($t \sim 330^\circ C$) (рис. 6.8б);

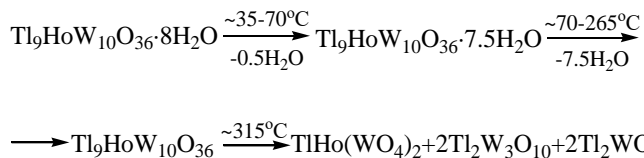
– эндоэффект **4** характерен для двух типов солей и, вероятно, соответствует процессу плавления, однако, в случае $Tl_9HoW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$ он наблюдается при $t \sim 585^\circ C$ (рис. 6.9а), а $Tl_7H_2HoW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$ при большей температуре ($t \sim 705^\circ C$) (рис. 6.8б).

Для средней соли удаление адсорбированной воды фиксируется в интервале $t = 35\text{--}70^\circ C$ (0,20 %; 0,5 моль), а кристаллогидратной – при нагревании до температуры $\sim 265^\circ C$ (2,92 %; 7,5 моль), что хорошо согласуется с результатами химического анализа ($\omega(H_2O)_{\text{эксп}} = 3,17\%$) и теоретически рассчитанным количеством ($\omega(H_2O)_{\text{теор}} = 3,16\%$) (табл. 6.2).

Методом РФА были идентифицированы продукты термолиза (рис. 6.9а): двойной ортовольфрамат таллия-гольмия $TlHo(WO_4)_2$, изоструктурный

$\text{RbHo}(\text{WO}_4)_2$ [JCPDS 00–031–1185] (рис. 6.9в); поливольфрамат $\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{10}$, изоструктурный $\text{Rb}_3\text{W}_3\text{O}_{10}$ [JCPDS 00–045–0155] (рис. 6.9г); ортовольфрамат таллия Ti_2WO_4 [JCPDS 00–034–0202] (рис. 6.9д).

Таким образом, в результате проведенных исследований может быть предложена схема разложения $\text{Ti}_9\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при термоллизе:



При динамическом нагревании соединения $\text{Ti}_7\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до температуры $\sim 270^\circ\text{C}$ на кривой ТГ (рис. 6.8б) фиксируется несколько стадий потери массы: в интервале $40-70^\circ\text{C}$ (0,46 %; 1 моль адсорбированной воды); $70-180^\circ\text{C}$ (2,60 %; 6 моль кристаллогидратной воды); $180-325^\circ\text{C}$ (0,39 %; 1 моль конституционной воды). Общая потеря массы (3,59 %) хорошо сопоставима с данными гравиметрического анализа ($\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{эксп}} = 3,58\%$) и теоретически рассчитанной массовой долей воды ($\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}} = 3,48\%$) (табл. 6.2).

Экзоэффект **3**, вероятно, как и в случае средней гетерополисоли, соответствует процессу термического разложения, а эндоэффект **4** – плавлению образовавшейся эвтектической смеси.

С использованием базы данных JCPDS (рис. 6.10а–б) было установлено, что при термическом разложении гетерополисоли образуются следующие фазы: $\text{TiHo}(\text{WO}_4)_2$, изоструктурная $\text{RbHo}(\text{WO}_4)_2$ [JCPDS 00–031–1185] (рис. 6.10в); $\text{Ti}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ [JCPDS 01–071–1734] (рис. 6.10г); Ti_2WO_4 [JCPDS 00–034–0202] (рис. 6.10д).

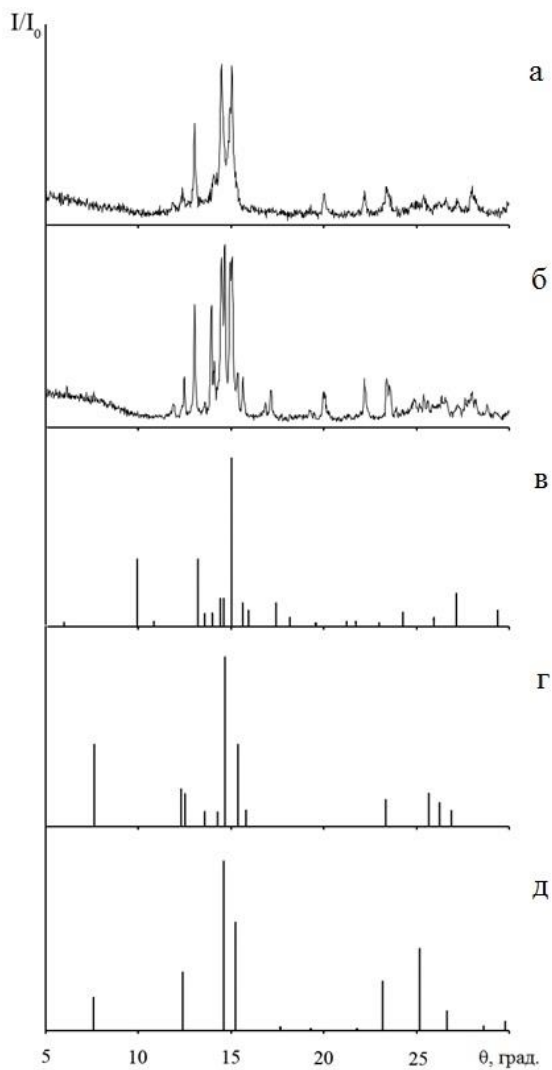


Рис. 6.9 Рентгенограммы продуктов термоллиза $Tl_9HoW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$:

а – $t = 340-360^\circ C$;

б – $t = 595-605^\circ C$;

в – $RbHo(WO_4)_2$ [JCPDS 00-031-1185];

г – $Rb_2W_3O_{10}$ [JCPDS 00-045-0155];

д – Tl_2WO_4 [JCPDS 00-034-0202]

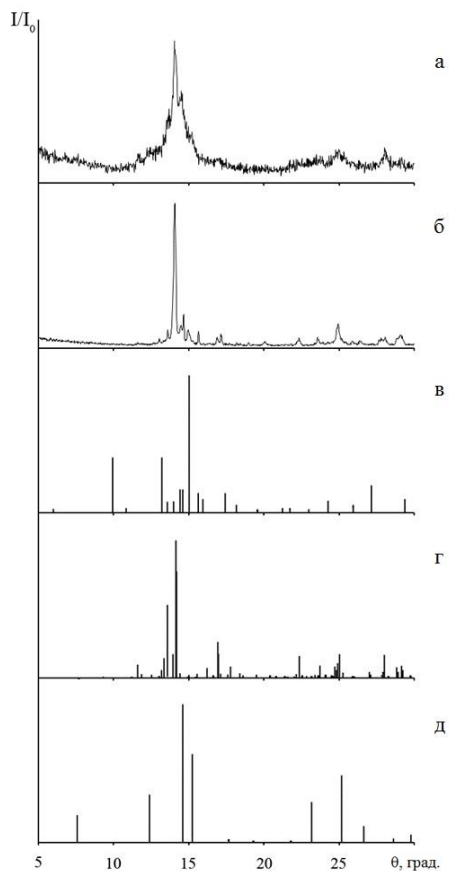


Рис. 6.10 Рентгенограммы продуктов термоллиза $\text{Tl}_7\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

а – $t = 340\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$;

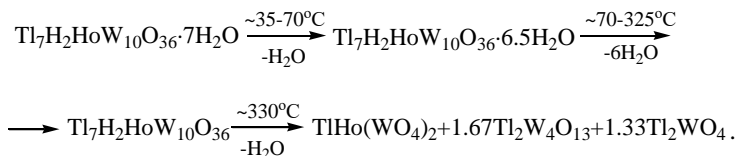
б – $t = 705\text{--}715\text{ }^\circ\text{C}$;

в – $\text{RbHo}(\text{WO}_4)_2$ [JCPDS 00–031–1185];

г – $\text{Tl}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ [JCPDS 01–071–1734];

д – Tl_2WO_4 [JCPDS 00–034–0202]

Термическое разложение $\text{Tl}_7\text{H}_2\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по данным ДТА и РФА может быть представлено следующей схемой:



Таким образом, при анализе данных ДТА и РФА гетерополисолей $Tl_9LnW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$ и $Tl_7H_2LnW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$ ($Ln = Nd, Ho$) могут быть сделаны следующие выводы:

1) потеря адсорбированной и кристаллогидратной воды протекает в диапазоне температур 40–180 °С;

2) удаление протонов в анионах $H_2LnW_{10}O_{36}^{7-}$ фиксируется как потеря массы при нагревании в области 180–300 °С, что согласуется с данными работ [36, 38];

3) термическое разложение гетерополисолей ГПВ–Nd (легких лантанидов) протекает в две стадии: вначале образуются ортовольфрамат неодима, поли- и ортовольфрамат таллия (310–335 °С; экзоэффект **3** на рис. 6.4, 6.6), затем $Nd_2(WO_4)_3$ и Tl_2WO_4 в результате твердофазной реакции образуют двойную соль $TlNd(WO_4)_2$ (425–470 °С; экзоэффект **4** на рис. 6.4, 6.6);

4) соединения ГПВ–Ho (тяжелых лантанидов) подвергаются одному виду термического превращения с образованием двойного ортовольфрамата таллия-гольмия, поли- и ортовольфраматов таллия (310–335 °С; экзоэффект **3** на рис. 6.8а–б. [118];

5) гетерополисоли с различным мольным соотношением таллия и вольфрама, независимо от природы ГА лантанида, при термоллизе образуют поливольфраматы различного состава: $Tl_9LnW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O$ – тривольфрамат таллия $Tl_2W_3O_{10}$, $Tl_7H_2LnW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O$ – тетравольфрамат таллия $Tl_2W_4O_{13}$;

6) наличие различных полимерных вольфраматов таллия в продуктах термического разложения средних и кислых гетерополисолей объясняет отличие в температурах плавления эвтектических смесей. При этом системы, в которых образуются тетравольфраматы, плавятся при более высокой температуре ($t_{\text{плав}}(\text{продуктов термоллиза } Tl_7H_2LnW_{10}O_{36} \cdot 7H_2O) \geq 700 \text{ °С}$), чем тривольфраматы таллия ($t_{\text{плав}}(\text{продуктов термоллиза } Tl_9LnW_{10}O_{36} \cdot 8H_2O) \geq 600 \text{ °С}$).

Так как ГПВ–Ho в щелочной области более склонны к деполимеризации, чем аналогичные анионы с легкими ГА лантанидами, то выделение смеси соединений ГПВА 5-го ряда и ортовольфрамат-аниона проводили не при граничном значении $Z_{\text{OH}} = 4$, а при $Z_{\text{OH}} = 3$ по методике 5. Результаты химического анализа (табл. 6.2) позволили определить состав выделенной смеси как $Tl_3HoW_5O_{18} \cdot yH_2O + Tl_2WO_4 \cdot (4-y)H_2O$. ИК-спектроскопический анализ не был проведен исходя из нецелесообразности подобного метода исследования для структурной идентификации смеси соединений.

Результаты синтеза солей с другими ГА оказались аналогичными рассмотренным ранее.

7. ПЕРИОДИЧНОСТЬ

Более чем 150 лет назад исследователи начали обращать внимание на то, что многие физические и химические свойства соединений изменяются не хаотично, а подчиняются определенным правилам и закономерностям. Собственно говоря, такой в начале еще довольно примитивный анализ и привел к открытию Периодического закона Д. И. Менделеева и созданию Периодической системы химических элементов. Безусловно, все эти свойства были связаны в первую очередь с электронным строением атомов элементов, что отражается как в старом короткопериодном варианте таблицы, так и в более современном длиннопериодном ее варианте. Более простой выглядит периодичность в изменении физических характеристик атомов: орбитальный, металлический, ионный радиусы, потенциал ионизации, электроотрицательность, эффективный заряд ядра и т. д. Более сложно выглядит периодичность в изменении свойств молекул, которая связана с химическим строением: молярный объем, спектральные характеристики, термодинамические характеристики и т. д.

Независимо от сложности объектов, для которых анализируется периодичность в изменении свойств, можно выделить три основных вида периодичности: главная, внутренняя и вторичная. А также реже встречающиеся: диагональное сходство, эффект инертной пары, электронодонорная способность лигандов, эффекты d- и f-сжатия и т. д.

В случае трехзарядных катионов лантанидов речь может идти о главной периодичности в пределах всего ряда этих элементов – от лантана до лютеция – и о вторичной периодичности в рядах от лантана до гадолиния (заполнение f-орбитали по одному электрону) и от гадолиния до лютеция (заполнение f-орбитали по второму электрону), а в ряде случаев полезно упомянуть и о f-сжатии. Как было показано в главе 1, изменение эффективного заряда ядра (рис. 1.2), ковалентного и металлического радиуса (рис. 1.3) иллюстрирует главную периодичность.

Можно ли считать изменение металлических и ковалентных радиусов непрерывным и монотонным? В первом приближении эти величины изменяются непрерывно в случае всех лантанидов, кроме Ce, Eu и Yb. Дело в том, что для лантанидов характерны кристаллические решетки, образованные ионами Ln^{3+} с тремя электронами в зоне проводимости, тогда как у Eu и Yb в узлах металлической решетки находятся более крупные ионы Ln^{2+} , а в зоне проводимости всего два электрона. Указанное и приводит к заметному росту металлического и ковалентного радиуса у европия и иттербия (рис. 1.3). Незначительное понижение этих величин у церия может быть связано с наличием в кристаллической решетке наряду с Ce^{3+} более маленьких ионов Ce^{4+} .

Подобные нарушения непрерывности фиксируются и в случае других свойств, зависящих от эффективного заряда ядра и атомных радиусов. В качестве примера можно привести изменение молярного объема (рис. 7.1) и плотности (рис. 7.2), у которых при непрерывном изменении свойств наблюдаются экстремумы в первую очередь у Eu и Lu [9].

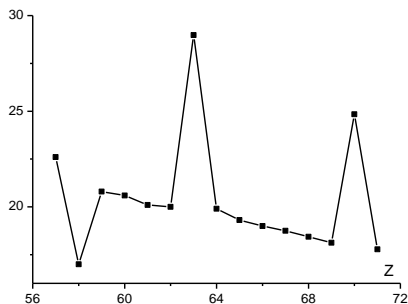


Рис. 7.1 Изменение молярного объема лантанидов

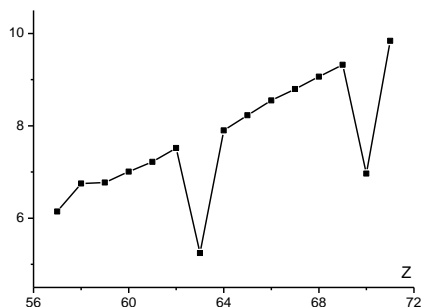


Рис. 7.2 Изменение плотности лантанидов

При рассмотрении первого $\text{Xe } 4f^n 5d^0 6s^2 6p^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Xe } 4f^n 5d^0 6s^1 6p^0$ (рис. 7.3а) и второго $\text{Xe } 4f^n 5d^0 6s^1 6p^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Xe } 4f^n 5d^0 6s^0 6p^0$ (рис. 7.3б) потенциалов ионизации без учета элементов, содержащих электрон на 5d-орбитали (La, Ce, Gd, Lu), можно отметить, что эти величины изменяются непрерывно и почти монотонно. При этом максимальное значение первого (I_1) и второго (I_2) потенциалов фиксируется у La, Gd и Lu, то есть у атомов, имеющих наиболее устойчивые состояния с незаполненным $4f^0$ у La, наполовину заполненным $4f^7$ у Gd и полностью заполненным $4f^{14}$ у Lu подуровнем, что является наиболее энергетически стабильными состояниями [9].

В целом в изменении рассмотренных величин, кроме эффективного заряда ядра, четко прослеживается главная, связанная с ростом или уменьшением свойств в ряду La–Lu, и вторичная (от La до Gd и от Gd до Lu) периодичность, связанные с заполнением 4f-орбиталей по одному или по два электрона.

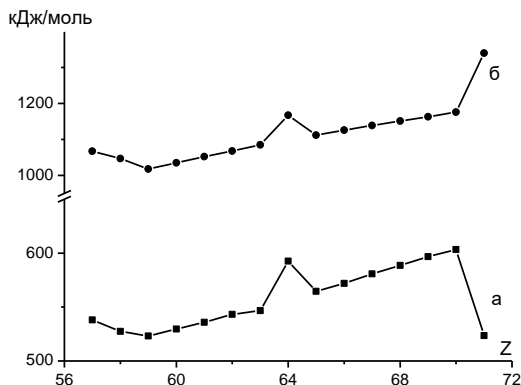


Рис. 7.3 Изменение первого I₁ (а) и второго I₂ (б) потенциалов ионизации

Изменение других величин, таких как третий потенциал ионизации и большой набор термодинамических характеристик, носят сложный характер, объяснение которого требует более серьезного рассмотрения электронного строения лантанидов. В этом случае чаще всего, но не всегда, приходится рассматривать не сами атомы лантанидов, а их катионы Ln³⁺. Общим у последних является то, что все они имеют электронную конфигурацию Xe 4fⁿ5d⁰6s⁰6p⁰ и отличаются только наличием разного числа электронов на 4f-подуровне. Поэтому их свойства будут зависеть от количества и расположения этих электронов в ионе. Также, как и в случае атомов, 4f-орбитали у ионов являются внутренними, о чем говорят приведенные в табл. 7.1 значения орбитальных радиусов, вычисленные по формуле $r_{\max} = \text{const} \cdot (n^*)^2 / Z^*$ [119].

Таблица 7.1

Орбитальные радиусы ионов лантанидов

Ионы лантанидов	5p (3/2)	4f (5/2)	4f (7/2)
La ³⁺	0,819		
Ce ³⁺	0,800	0,356	
Pr ³⁺	0,783	0,343	
Nd ³⁺	0,767	0,331	
Pm ³⁺	0,751	0,320	
Sm ³⁺	0,737	0,310	
Eu ³⁺	0,723	0,300	0,307
Gd ³⁺	0,710	0,291	0,294
Tb ³⁺	0,698	0,283	0,285
Dy ³⁺	0,686	0,275	0,278
Ho ³⁺	0,674	0,268	0,270
Er ³⁺	0,664	0,261	0,263
Tm ³⁺	0,652	0,254	0,257
Yb ³⁺	0,642	0,248	0,251
Lu ³⁺	0,632	0,242	0,245

При этом в ряду лантанидов понижение орбитальных радиусов происходит непрерывно, но не монотонно (рис. 7.4). В случае лантанидов цериевой подгруппы радиусы изменяются более резко, чем в случае иттриевой, и на зависимости $r_{орб} = f(Z)$ наблюдается перегиб при $Z = 64$, который называют гадолиниевым изломом. Еще более заметен такой излом на зависимости величин радиального распределения $P(r)$ на расстояние 0,1 нм от центра иона Ln^{3+} (рис. 7.5) [120]. Если учесть заполнение 4f-орбиталей в начале по одному электрону в соответствии с правилом Хунда, а затем по второму, то можно объяснить гадолиниевый излом появлением у лантанидов иттриевой подгруппы электрон-электронного отталкивания, то есть обменным взаимодействием электронов. Аналогичная вторичная периодичность является достаточно характерной и наблюдается не только в семействе f-, но и в семействах p- и d-элементов.

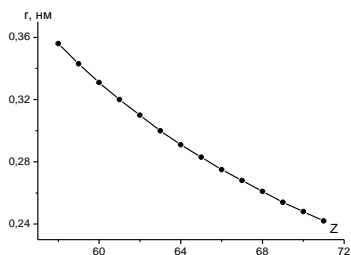


Рис. 7.4 Орбитальные радиусы Ln^{3+}
($4f - 5/2$)

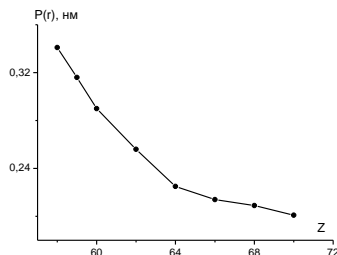


Рис. 7.5 Радиальное распределение
на расстоянии 0,1 нм от центра Ln^{3+}

Подобный характер с явно выраженным гадолиниевым изломом был зафиксирован в предыдущих главах на зависимостях констант образования всех гетерополидекавольфрамолантанидат-анионов, энергии Гиббса реакций образования этих анионов из мономерных ионов и на зависимостях стандартной энергии Гиббса образования ГПВЛА (рис. 7.6).

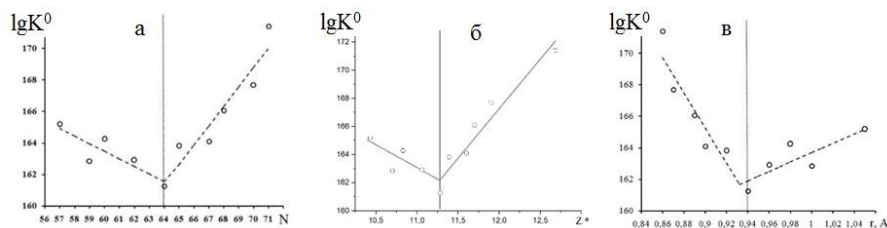


Рис. 7.6 Гадолиниевый излом
на зависимостях термодинамической константы образования от:
а – заряда ядра, б – эффективного заряда ядра, в – ионного радиуса

Следует отметить, что наличие гадолиниевго излома не зависит от стандартной характеристики ГА, приведенной на оси абсцисс.

Еще более ярко такую зависимость можно увидеть при использовании спинного квантового числа (S), являющегося суммой спинов электронов (рис. 7.7):

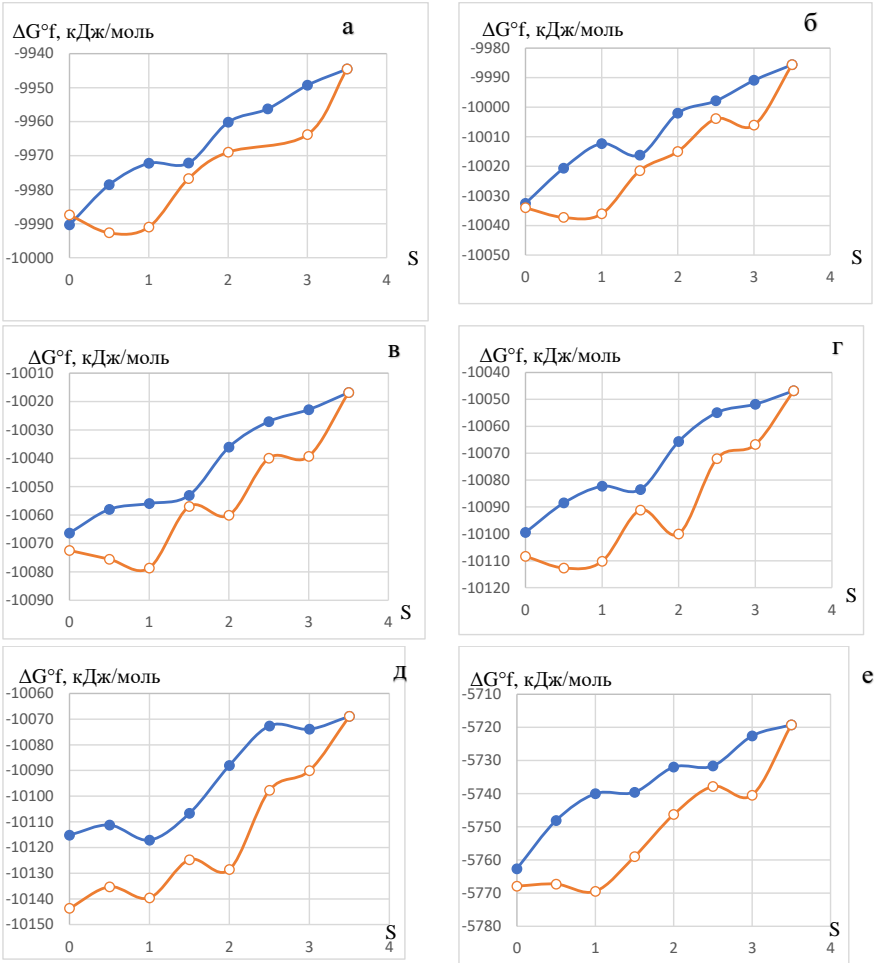


Рис. 7.7 Гадолиниевый излом на зависимостях стандартной энергии Гиббса образования ГПА от спинного числа: а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^9$, б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^8$, в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^7$, г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^6$, д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^5$, е – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^7$; ○ – ГА иттриевой подгруппы, ● – ГА цериевой подгруппы

Приведенные зависимости четко разграничивают элементы цериевой и итриевой подгрупп. В первой от La до Gd спиновое число растет и растет стандартная энергия Гиббса образования ГПА. В второй – от Gd до Lu спиновое число падает и уменьшается стандартная энергия Гиббса образования ГПА. Аналогичным образом изменяются логарифмы термодинамической константы образования (рис. 7.8), которые были определены в предыдущих главах для реакций:

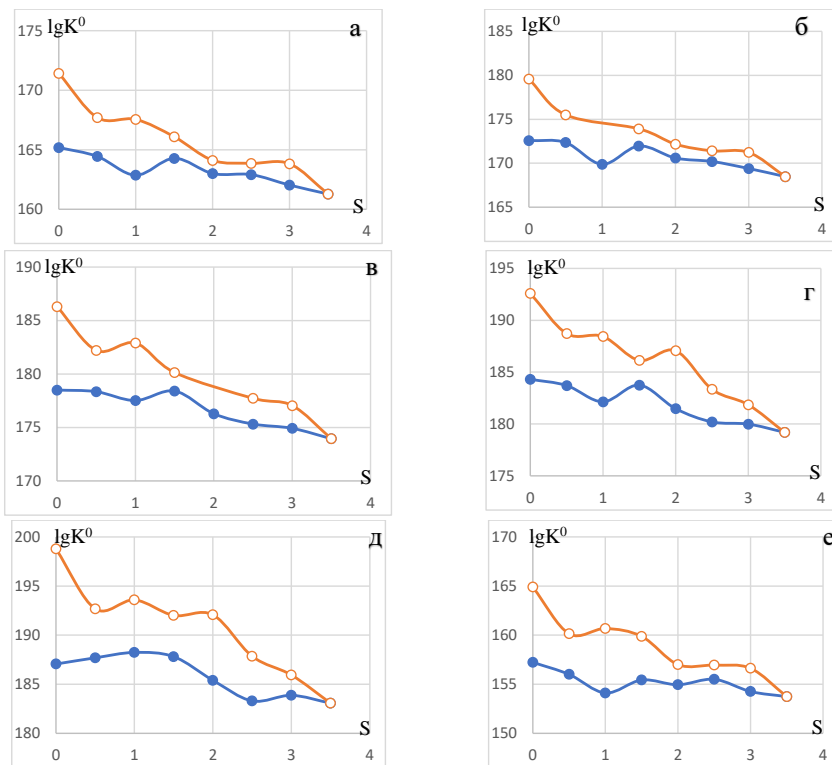
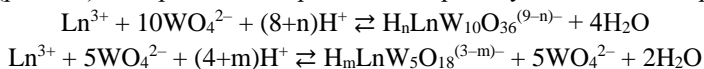


Рис. 7.8. Гадолинийвый излом на зависимостях $\lg K^0$ образования ГПА от спинового числа: а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$, в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$, г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$, д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$, е – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$; \circ – ГА итриевой подгруппы, \bullet – ГА цериевой подгруппы

Вместе с тем, хотя гадолинийвый излом и наблюдается очевидно, нельзя однозначно утверждать, что в пределах подгруппы термодинамические характеристики изменяются монотонно. На приведенных на рис. 7.7–7.8 наблюдаются дополнительные максимумы и минимумы.

Таким образом, вторичная периодичность в виде гадолиниевого излома легко может быть объяснена с учетом только спин-спиновых взаимодействий. Вместе с тем, векторы спинового и орбитального момента могут взаимодействовать друг с другом, что фиксируется в виде спин-орбитальных взаимодействий и не может не влиять на свойства атомов и ионов, в том числе и лантанидных. Такие взаимодействия могут быть учтены в рамках L–S взаимодействий, или взаимодействий Рассела–Саундерса. Полученные в этой схеме термы характеризуются суммарным орбитальным L и суммарным квантовым S-числом, результат взаимодействия векторов которых учитывает угловой момент $J = L \pm S$. Спин-спиновые взаимодействия в этой схеме учитываются величиной мультиплетности равной $(2S + 1)$. Для невозбужденного состояния ионов лантанидов (Ln^{3+}), хоть и находящихся в шестом периоде, но имеющих 4f-электроны ($n = 4$), вполне применима схема L–S взаимодействий. Тогда как для актиноидов, имеющих 5f-электроны, такая схема будет столь грубым приближением, что вряд ли может удачно применяться. Термы основных состояний Ln^{3+} приведены в табл. 7.2.

Следует учитывать, что для терма может быть несколько состояний, так как имеется несколько значений J, за исключением La и Lu, у которых $S = 0$, $L = 0$, $J = 0$. Так, в случае Pr ($^3\text{H}_4$) угловой момент может принимать три значения $J = 4, 5$ и 6 , у Eu ($^7\text{F}_0$) – семь значений $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 . В таблице приведены только максимальные и минимальные значения J, так как они задают основной терм:

– минимальное значение – если число электронов меньше числа орбиталей (в случае f-орбиталей меньше 7);

– максимальное значение – если число электронов больше числа орбиталей.

Если учесть, что константы спин-орбитального взаимодействия достаточно велики (более $1\,000\text{ см}^{-1}$ или 12 кДж/моль) по сравнению с величиной kT (около 200 см^{-1} или $2,4\text{ кДж/моль}$), то можно считать, что основному состоянию лантанидов соответствует только одно значение углового момента J, приведенное в табл. 7.2. Исключение составляют ионы Sm^{3+} и Eu^{3+} , у которых энергетическая разность между J уровнями соизмерима или меньше kT.

Таблица 7.2

Основные термы f-электронных конфигураций ионов лантанидов Ln^{3+}

Ионы лантанидов	f-электроны	S	Мультиплетность $2S+1$	L	$J = L \pm S$	Основной терм
1	2	3	4	5	6	7
La^{3+}	f^0	0	1	0	0	$^1\text{S}_0$
Ce^{3+}	f^1	1/2	2	3	7/2; 5/2	$^2\text{F}_{5/2}$
Pr^{3+}	f^2	1	3	5	6; 4	$^3\text{H}_4$
Nd^{3+}	f^3	3/2	4	6	15/2; 9/2	$^4\text{I}_{9/2}$

Продолжение таблицы 7.2

1	2	3	4	5	6	7
Pm ³⁺	f ⁴	2	5	6	8; 4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	f ⁵	5/2	6	5	15/2; 5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	f ⁶	3	7	3	6; 0	⁷ F ₀
Gd ³⁺	f ⁷	7/2	8	0	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	f ⁸	3	7	3	6; 0	⁷ F ₆
Dy ³⁺	f ⁹	5/2	6	5	15/2; 5/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	f ¹⁰	2	5	6	8; 4	⁵ I ₈
Er ³⁺	f ¹¹	3/2	4	6	15/2; 9/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	f ¹²	1	3	5	6; 4	³ H ₆
Yb ³⁺	f ¹³	1/2	2	3	7/2; 5/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	f ¹⁴	0	1	0	0	¹ S ₀

Оказалось, что если основному состоянию соответствует только одно значение J , то магнитный момент, вычисленный по формуле $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$, мВ, где $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$, хорошо согласуется с экспериментально полученным, за исключением Sm³⁺ и Eu³⁺, для которых необходимо вносить поправку на заселенность кроме основного еще и возбужденных J состояний (табл. 7.3) [121].

Таблица 7.3

Магнитные моменты ионов лантанидов Ln³⁺

Ln ³⁺	Основной терм	S	L	J	g	μ, мВ		Цвет
						расч.	эксп.	
Ce ³⁺	² F _{5/2}	1/2	3	5/2	0,857	2,535	2,3–2,5	бесцветный
Pr ³⁺	³ H ₄	1	5	4	0,800	3,578	3,4–3,6	зеленый
Nd ³⁺	⁴ I _{9/2}	3/2	6	9/2	0,727	3,617	3,5–3,6	лиловый
Pm ³⁺	⁵ I ₄	2	6	4	0,600	2,683	–	розовый
Sm ³⁺	⁶ H _{5/2}	5/2	5	5/2	0,286	0,845	1,4–1,7	желтый
Eu ³⁺	⁷ F ₀	3	3	0	–	0	3,3–3,5	бледно-розовый
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2}	7/2	0	7/2	2,000	7,937	7,9–8	бесцветный
Tb ³⁺	⁷ F ₆	3	3	6	1,500	9,721	9,5–9,8	бледно-розовый
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2}	5/2	5	15/2	1,333	10,643	10,4–10,6	желтый
Ho ³⁺	⁵ I ₈	2	6	8	1,250	10,606	10,4–10,7	желтый
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}	3/2	6	15/2	1,200	9,581	9,4–9,6	розовый
Tm ³⁺	³ H ₆	1	5	6	1,167	7,563	7,1–7,5	бледно-зеленый
Yb ³⁺	² F _{7/2}	1/2	3	7/2	0,762	4,536	4,3–4,9	бесцветный
Lu ³⁺	¹ S ₀	0	0	0	–	0	0	бесцветный

Так как все возбужденные состояния имеют большую энергию, чем основное, экспериментальные значения магнитных моментов несколько выше, чем вычисленные.

При учете только спин-спиновых взаимодействий на зависимости мультиплетности от заряда ядра фиксируется гадолиниевый излом. В то время как зависимость углового момента J от Z , учитывающая кроме спин-спиновых еще и спин-орбитальные взаимодействия, носит более сложный характер (рис. 7.9).

В первом случае наблюдается только один максимум, соответствующий иону гадолиния, у которого самое высокое спиновое квантовое число $S = 7/2$. Во втором случае на зависимости наблюдается не только минимум у гадолиния ($L = 0$), но и максимумы у Nd, Pm, Ho, Er ($L = 6$).

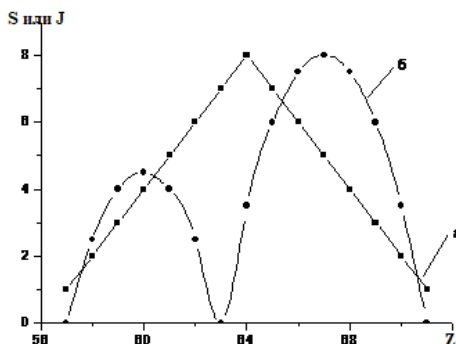


Рис. 7.9 Зависимость мультиплетности и углового момента от Z : а – S ; б – J

При этом спин-орбитальная стабилизация не только фиксирует середину ряда f -элементов (f^7 – гадолиниевый излом рис. 7.9а), но и экстремумы в районах f^3 – f^4 и f^{11} – f^{12} названные дубль-дубль эффектом (double-double effect). Следует заметить, что этот эффект иллюстрирует симметричность в чередовании термов относительно S -терма Gd, что и фиксируется экстремумами на кривой зависимости углового момента $L = f(Z)$ (рис. 7.9б). В ряду лантанидов термы основных состояний повторяются периодически, образуя четыре группы: 2F (Ce) – 3H (Pr) – 4I (Nd), 5I (Pm) – 6H (Sm) – 7F (Eu), 7F (Tb) – 6H (Dy) – 5I (Ho), 4I (Er) – 3H (Tm) – 2F (Yb), разделенные посередине термом 8S (Gd). Peppard с сотрудниками [122] предложил называть эти группы тетрадами, а их немонотонное, но периодическое изменение – тетрадным эффектом (tetrad effect).

Развивая теорию этого эффекта, Jorgensen [123–125] показал, что средняя энергия термов с максимальным S ниже энергии центра тяжести всей конфигурации f^n на величину $\Delta = 4(q^2 - q)D/13$, где D – параметр спаривания спинов, равный $6\,500\text{ см}^{-1}$ ($77,8\text{ кДж/моль}$) для $4f$ -электронов, а $q = 1-7$ для первой половины ряда лантанидов и $q = 1-7$ – для второй. Если в этой конфигурации имеются другие термы с максимальным S , то нижний терм подвергается дополнительной стабилизации на величину $-9E^3$ ($q = 2, 5, 9, 12$) и на $-21E^3$ ($q = 3, 4, 10, 11$), где E – параметр межэлектронного отталкивания Рака, равный приблизительно $D/10$.

При образовании химической связи энергия электрон-электронного отталкивания уменьшается и происходит нефелоуксетическое смещение L - S -уровней.

Jorgensen предположил, что члены, зависящие от E^3 , дают больший нефелоаксетический эффект, чем только от D . Если E^3 уменьшается на 1 %, а D – на 0,25 %, то дестабилизация основного состояния оказалась бы соизмеримой для лантанидов с электронными конфигурациями f^1 (Pm), f^7 (Gd) и f^{10} (Ho) (рис. 7.10).

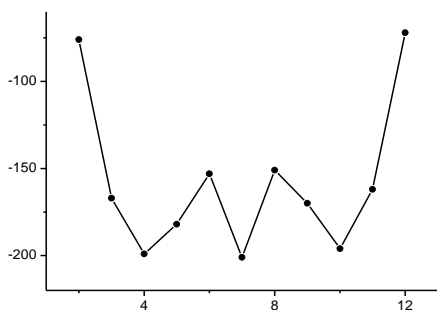


Рис. 7.10 Дестабилизация терма основного состояния, возникающая при уменьшении E^3 на 1 % и D на 0,25 %

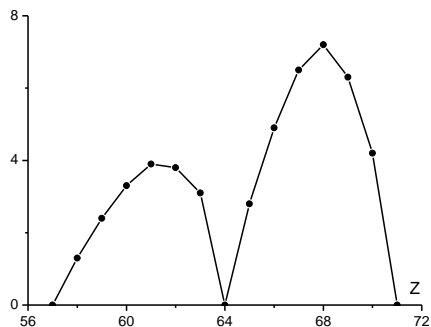


Рис. 7.11 Изменение энергии основного состояния относительно центра тяжести терма в следствие L–S-взаимодействия

Наличие на зависимости минимумов при указанных q^n теоретически, хотя и косвенно, подтверждает тетрадный эффект. Следует отметить, что нефелоаксетический эффект вызывает изменение энергии противоположное по знаку изменениям в результате L–S-взаимодействия (рис. 7.11) [125].

Скорее всего, именно в результате одновременного действия этих двух эффектов они гасят друг друга, и многие свойства изменяются на первый взгляд непрерывно и даже монотонно. В качестве примера можно рассмотреть изменение ионных радиусов ионов лантанидов Ln^{3+} (рис. 7.12) для координационных чисел 6, 8 и 9, которые являются наиболее характерными для них [9].

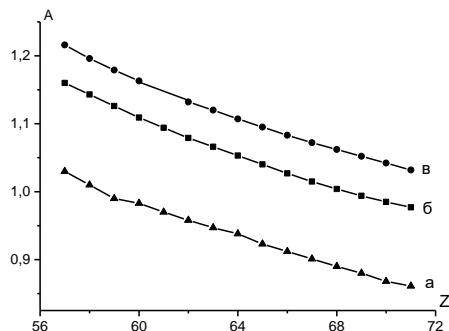


Рис. 7.12 Ионные радиусы Ln^{3+} при КЧ: а – 6, б – 8, в – 9

В этих случаях для выявления тетрад можно воспользоваться статистической обработкой, оперирующей либо зависимостями разностей средних значений свойств ($X_q - X_{q+1}$) от заряда ядра Z , либо зависимостями разностей между экспериментальными и интерполированными значениями свойств ($X_{\text{эксп}} - X_{\text{инт}}$) от Z [126]. При этом, если интерполяцию для ионных радиусов проводить в интервалах La – Gd и Gd – Lu, то зависимость состоит из двух кривых, причем у лантанидов иттриевой подгруппы такие разности меньше, чем у цериевой (рис. 7.13а). Если же интерполяцию проводить в интервалах La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho и Er–Lu, то зависимость разбивается на 4 кривых с общей парой (Nd, Pm) для первой и второй кривых, общим атомом (Gd) для второй и третьей кривых, общей парой (Ho, Er) для третьей и четвертой кривых (рис. 7.13б). Наличие общего атома подтверждает гадолиниевый излом и соответствует минимуму энергии основного состояния, а общие пары соответствуют максимуму энергии и подтверждают дубль-дубль или тетрадный эффект (рис. 7.11). Аналогичные зависимости были получены для изменения средних объемов элементарных ячеек (рис. 7.13в) и средних значений энергии Гиббса комплексообразования (рис. 7.13г) [126].

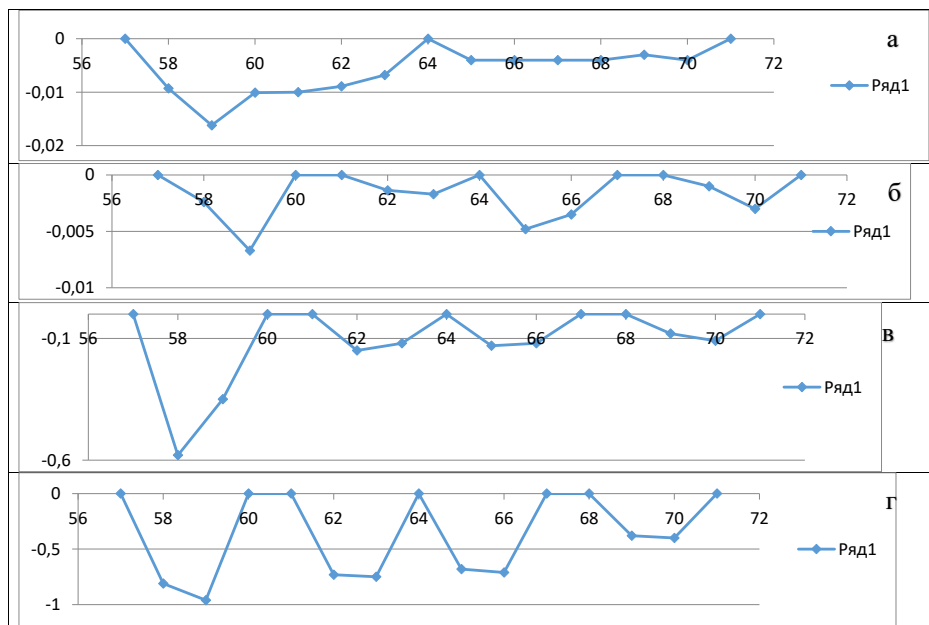


Рис. 7.13 Разности между экспериментальными и интерполированными величинами: а и б – ионных радиусов для КЧ = 6; в – средних объемов элементарных ячеек ($V_{\text{эксп}} - V_{\text{инт}}, \text{Å}^3$); г – средних значений энергии Гиббса комплексообразования (кДж)

В случае ГПВЛА подобная обработка термодинамических характеристик также указывает на наличие четырех сегментов и подтверждает тетрадный эффект, и, в какой-то степени, гадолиниевый излом. В качестве таких термодинамических характеристик традиционно можно ограничиться только значениями стандартной энергии Гиббса (рис. 7.14) и $\lg K^0$ (рис. 7.15) образования лантанидсодержащего ГПА.

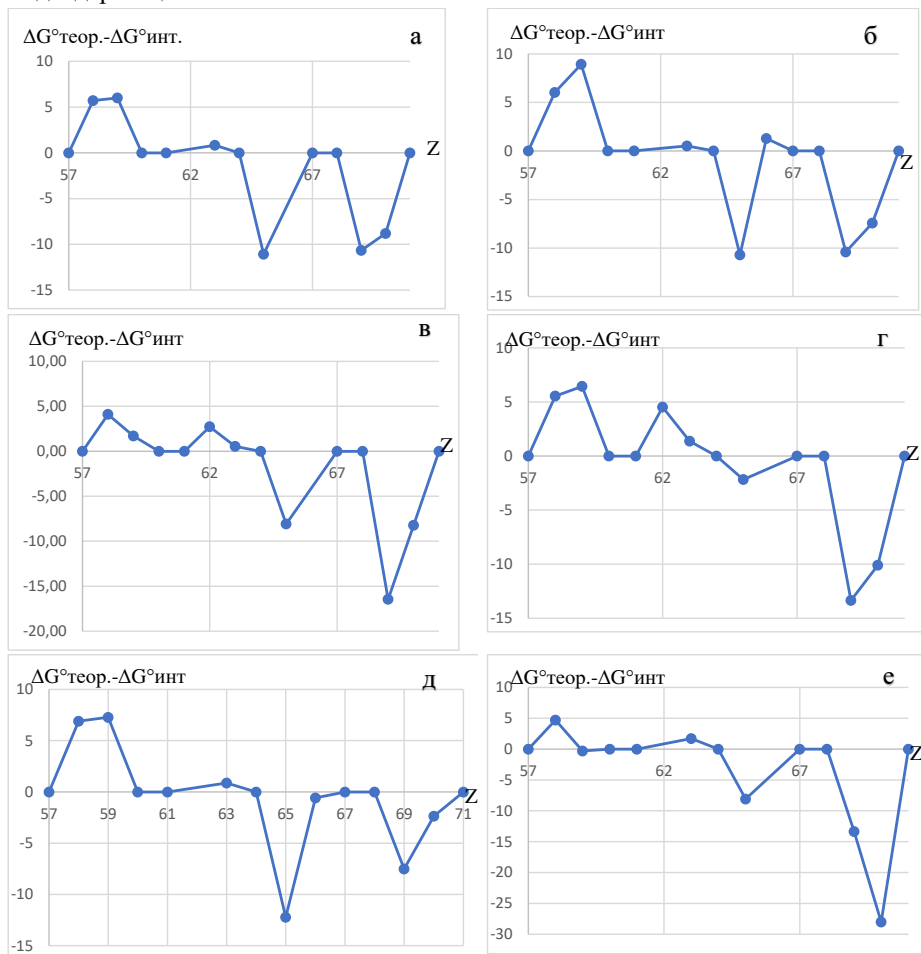


Рис. 7.14 Разности между экспериментальными и интерполированными величинами стандартной энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ}_{\text{теор.}} - \Delta G^{\circ}_{\text{инт.}}$): а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; д – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; е – $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$

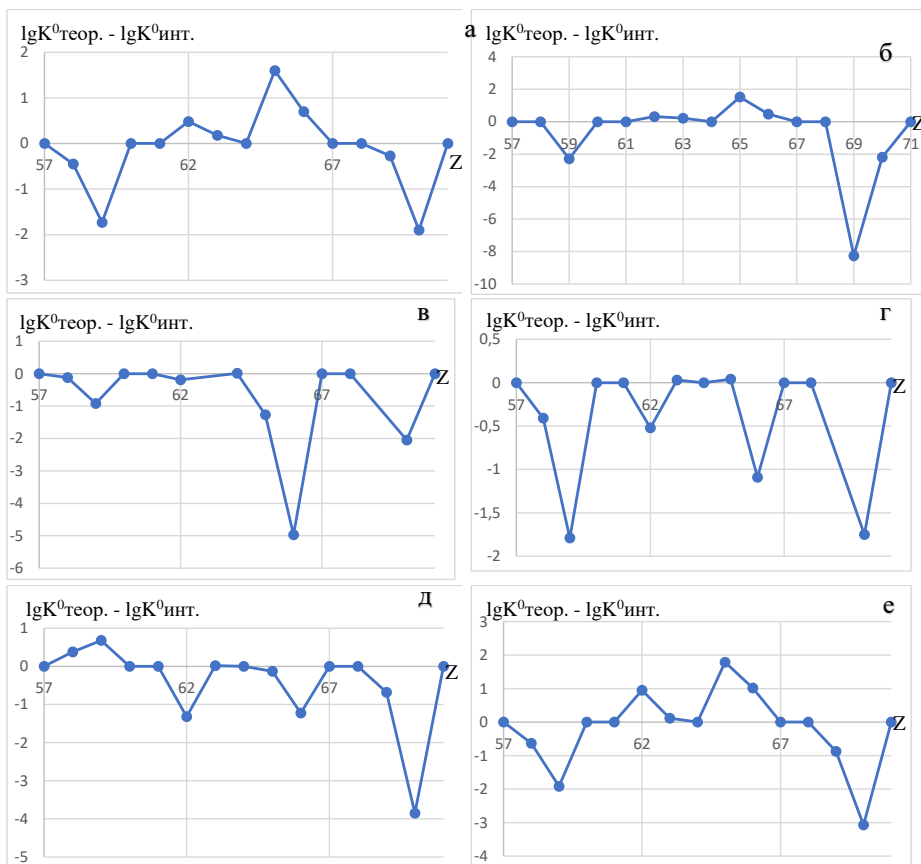


Рис. 7.15. Разности между экспериментальными и интерполированными величинами термодинамических констант образования ($\lg K^0_{\text{теор.}} - \lg K^0_{\text{инт.}}$):

а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$;

д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; е – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$

Наличие четырех экстремумов на всех зависимостях соответствует группам лантанидов La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu, что может быть связано с повторением орбитального квантового числа у Nd и Pm, Ho и Er, равного 6.

Подобная статистическая обработка в какой-то степени подтверждает наличие четырех сегментов (тетрад), однако при выборе иных интервалов интерполирования число таких сегментов, естественно, изменится и трактовка результатов будет иной.

Если концепция Jorgensen верна, то общий ход кривой зависимости ΔG^0 или $\lg K^0$ должен повторять ход кривой, изображенной на рис. 7.11, для энергий

дестабилизации, чего фактически не наблюдалось ни для одной из изученных реакций комплексообразования. Вместе с тем, для реакций в растворе следует все-таки наряду с эффектом спин-орбитального взаимодействия учитывать и нефелоксетическую дестабилизацию.

В 1975 г. Sinha [127] показал, что периодичность свойств появляется из-за того, что для f-элементов угловой момент основных термов изменяется нелинейно и делит их на четыре сегмента, а формальный заряд ядра, от которого строятся зависимости, изменяется линейно и монотонно. Поэтому он рекомендовал строить зависимости свойств лантанидов не от формального заряда ядра Z , а от численного значения углового момента основных термов L . В этом случае такие зависимости чаще всего имеют форму «W» [119], как это можно проиллюстрировать зависимостью ионных радиусов r (рис. 7.16а) и эффективных зарядов Z^* (рис. 7.16б) от углового момента L . Следует заметить, что хорошие результаты в диаграммах, предложенных Sinha, получаются только в том случае, если используемое свойство непрерывно зависит от Z и периодичность на первый взгляд не видна.

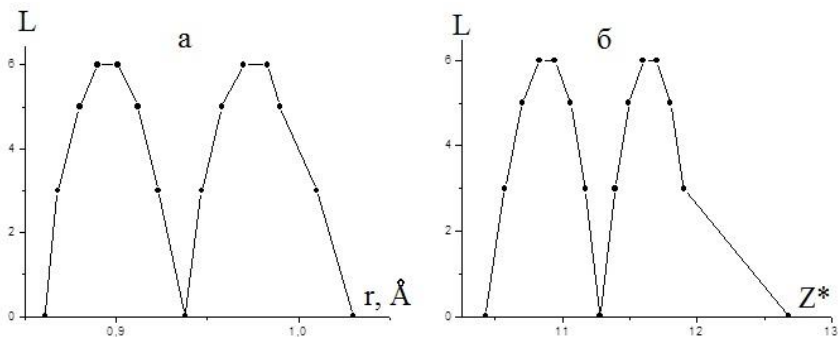


Рис. 7.16 Зависимость ионных радиусов r (КЧ = 6) (а) и эффективных зарядов Z^* (б) от углового момента L [9]

Ряд свойств, у которых нет непрерывного изменения, можно обработать методами, описанными выше, если отбросить те точки, которые относятся к выбросам. Так, атомные радиусы (металлические и ковалентные), молярные объемы, плотности можно представить как непрерывно изменяющиеся, если провести выбраковку значений для Ce, Eu и Yb, имеющих в узлах металлической решетки катионы Ce^{4+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} , отличающиеся от катионов Ln^{3+} у остальных лантанидов. При этом тетрадный эффект будет проявляться как на зависимостях ($X_{\text{эсп}} - X_{\text{инт}} = f(Z)$), так и на зависимостях $X_{\text{эсп}} = f(L)$. Подобную выбраковку для свойств не всегда удастся провести. При этом в случае большинства таких свойств на зависимости $X = f(Z)$ и без статистической обработки

можно зафиксировать и гадолиниевый излом, и тетрадный эффект. В качестве таких свойств можно, например, указать потенциал ионизации I_3 ($\text{Ln}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$) и $I_{1,2,3}$ ($\text{Ln} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$), ΔH^0 и ΔG^0 образования, ΔH^0 испарения (рис. 7.17–7.18) и др. [9].

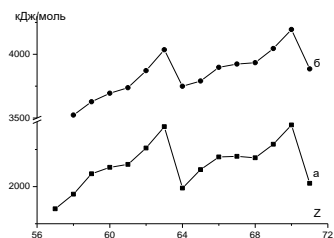


Рис. 7.17 Изменение потенциала ионизации: а – I_3 ($\text{Ln}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$); б – $I_{1,2,3}$ ($\text{Ln} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$)

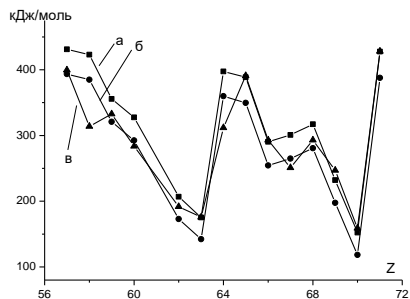
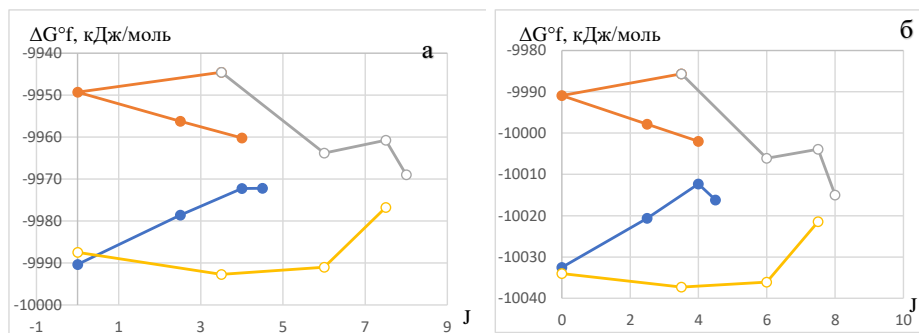


Рис. 7.18 Изменение ΔH^0 (а), ΔG^0 (б) образования и ΔH^0 испарения (в) лантанидов

При построении зависимости термодинамических характеристик реакций образования ГПВЛА от углового момента J , несмотря на немонотонность изменения величин, в достаточной степени воспроизводится дубль-дубль эффект, а сама зависимость напоминает букву «W» (рис. 7.19).



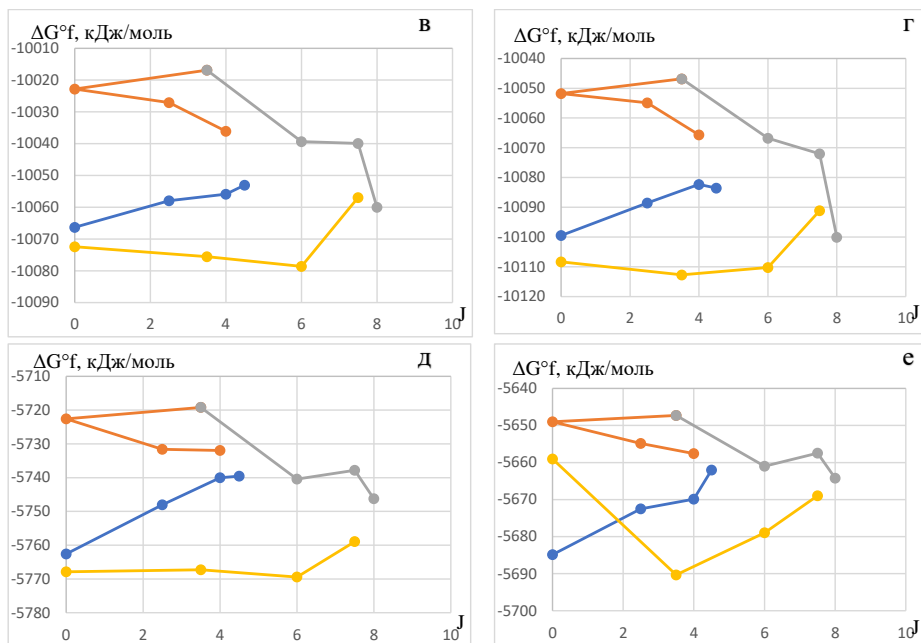


Рис. 7.19 Дубль-дубль эффект на зависимости стандартной энергии Гиббса образования ГПВЛА от углового момента: а – $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; б – $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; в – $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; г – $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; д – $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; е – $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^-$

В целом в ряду лантанидов происходит как последовательное понижение энергии 4f-орбиталей, так и понижение энергии основных термов. Общее понижение энергии в ряду La–Lu составляет около $50\,000\text{ см}^{-1}$ (590 кДж/моль), тогда как максимальное понижение энергии основных термов только $3\,500\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$ ($42\text{--}48\text{ кДж/моль}$) у Nd, Pm, и $6\,500\text{--}7\,500\text{ см}^{-1}$ ($78\text{--}90\text{ кДж/моль}$) у Ho, Er (рис. 12). То есть это составляет 7–8 % и 13–14 % от общей энергии, соответственно. Следует подчеркнуть особое положение Gd, которое связано не только с тем, что у него энергия L–S взаимодействия равна нулю, но и с тем, что у стоящих за ним элементов спаривание электронов приводит к уменьшению энергии обменного взаимодействия, а в результате – к максимальному понижению энергии 4f-состояния в целом. Подобные энергетические коллизии, как уже указывалось ранее, фиксируются в виде гадолиниевого излома.

Можно было бы ожидать, что на общее понижение энергии существенный вклад окажет стабилизация кристаллическим полем под воздействием поля лигандов, форма которого зависит от координационного числа. Как уже указывалось ранее, вклад 4f-орбитали в образование связей незначителен по сравнению

с 5d-, 6s- и 6p-орбиталями. Считается, что при образовании в большей степени ионного типа связи центральные атомы Ln^{3+} выступают в качестве жестких кислот Пирсона и дают связи с жесткими основаниями, то есть с теми лигандами, которые имеют неподеленные пары электронов в первую очередь на атомах фтора, кислорода или азота. При этом вклад взаимодействия центрального атома с лигандом из-за инертности свободных f-орбиталей практически не влияет на форму полиэдра, образованного лигандами. Последнее определяется в основном отталкиванием электронных пар лигандов. Вместе с тем, нельзя полностью отрицать участие f-орбиталей в образовании связей. О вкладе f-орбиталей, например, говорят интегралы перекрывания в ионных парах $[\text{Ln}^{3+}\text{F}^-]$, приведенные на рис. 7.20 [120], рассчитанные для расстояния (r), равного сумме ионных радиусов. Две верхние кривые относятся к образованию σ -связей p- и s-орбиталями F^- и f-орбиталями Ln^{3+} , а нижние – к образованию π -связей p-орбиталями F^- и f-орбиталями Ln^{3+} . Перекрывание, особенно для образования π -связей в кратных связях $\text{Ln} = \text{X}$ и $\text{Ln} \equiv \text{X}$, небольшое, и его, в случае лантанидов иттриевой подгруппы, можно даже не учитывать.

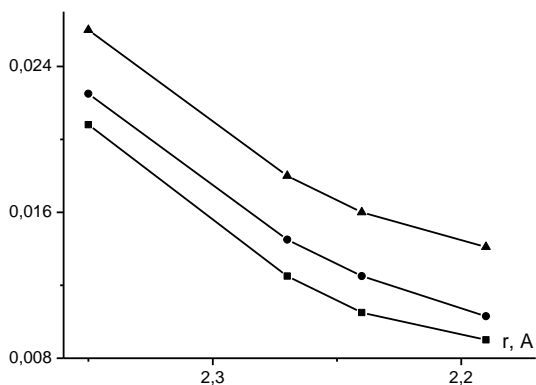


Рис. 7.20 Двухцентровые интегралы перекрывания в ионных парах Ln^{3+}F^- [120]

Для лантанидов характерны высокие координационные числа, что также указывает на возможность участия f-орбиталей в образовании связей. В [128] проведен анализ поведения лантанидов и указано число соединений, синтезированных в 1935–1995 гг., с КЧ от 3 до 12 (рис. 7.21).

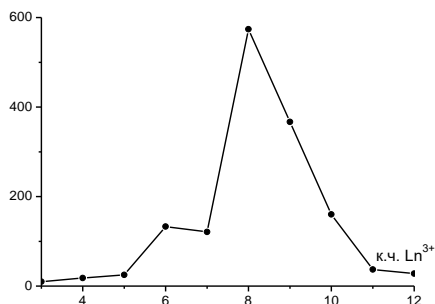


Рис. 7.21 Распределение комплексов лантанидов, синтезированных с 1935 по 1995 годы, по координационным числам [128]

Из анализа следует, что наиболее характерными координационными числами у лантанидов являются 8, 9 и, в какой-то степени, 6. Таким координационным числам отвечают полиэдры: 6 – октаэдр, искаженный октаэдр; 8 – додекаэдр, квадратная (архимедова) антипризма, двухшапочная тригональная призма; 9 – трехшапочная тригональная призма, одношапочная квадратная антипризма. Вслучае ГПВЛА таким полиэдром является архимедова антипризма, построенная из восьми атомов О двух лакунарных фрагментов $W_5O_{18}^{6-}$, образующихся удалением одной концевой связи $W=O$ в анионе со структурой Линквиста $W_6O_{19}^{2-}$ (рис. 7.22).

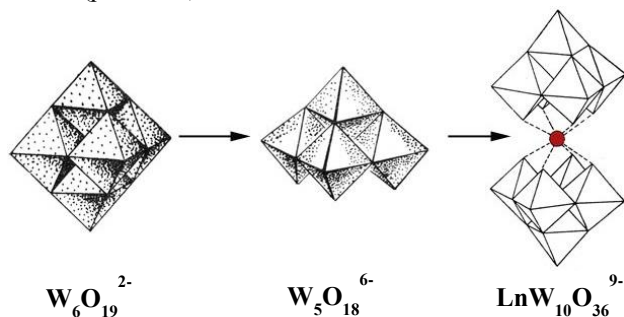


Рис.7.22 Схема образования ГПВЛА

По мере роста порядкового номера лантанида возрастает склонность к меньшим координационным числам, что объясняется уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} в результате f-сжатия.

В поле лигандов происходит расщепление основных и возбужденных термов, причем число микросостояний в результате размещения f^1 -электронов на валентных $4f5d6s6p$ -орбиталях огромно, поэтому и число уровней энергии у ионов лантанидов намного больше, чем у переходных d-элементов (рис. 7.23)

[121, 129]. Правда, в результате действия правил отбора электронные переходы между большинством уровней запрещены, и полос поглощения в электронных спектрах намного меньше, чем могло бы быть. Часть этих полос, отвечающих переходам с основного уровня, попадает в видимый участок спектра, а часть – в УФ- и ИК-области. Так, у $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, имеющего более 30 000 уровней, в электронном спектре в видимой области имеется всего четыре полосы поглощения: 444 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$), 468,8 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$), 482 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$), 589 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$).

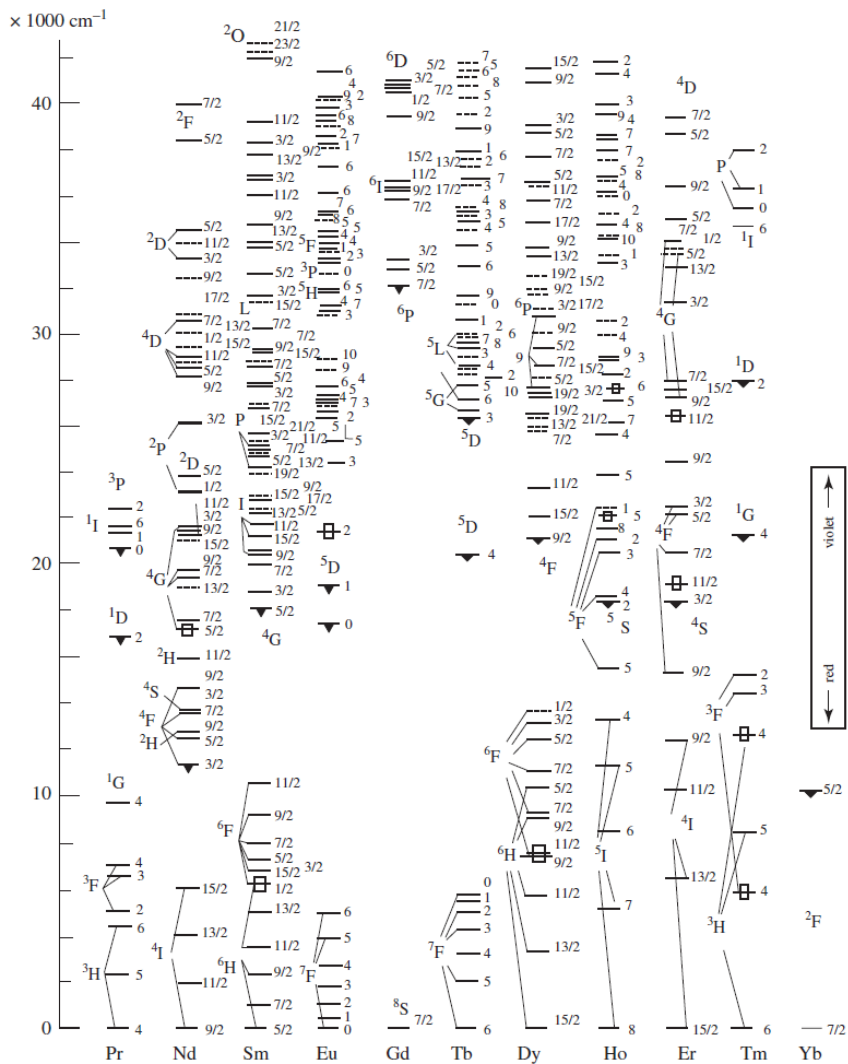


Рис. 7.23 Диаграмма энергетических уровней для Ln^{3+}

Следует учесть, что экстрастабилизация полем лигандов обычно не превышает 2,1–4,2 кДж/моль, а это на порядок ниже, чем за счет L–S взаимодействия. К. Б. Яцимирский и Н. А. Костромина показали, что расчётные величины экстрастабилизации кристаллическим полем у галагенидов лантанидов невелики даже у фторидов. Так, у Ce^{3+} эта энергия составляет 3,28 кДж/моль при октаэдрической и 1,47 кДж/моль при кубической координации [130]. Хотя эти величины и маленькие, они все же оказывают незначительное влияние на периодичность в изменении свойств, что и следует учитывать, если определяющим в ΔG^0 образования комплексов с Ln^{3+} в качестве центрального атома будет величина ΔH^0 , а не ΔS^0 .

Таким образом, при рассмотрении влияния электронной конфигурации на непрерывность или периодичность в изменении свойств у самих лантанидов и их соединений можно отметить следующие причины, которые необходимо учитывать [131]:

- энергетическое заглублиение и проникновение 4f-орбиталей, вызывающее лантаноидное сжатие;
- изменение обменного взаимодействия 4f-электронов в середине ряда лантанидов, вызывающее гадолиниевый излом;
- спин-орбитальную (L–S) стабилизацию, вызывающую как гадолиниевый излом, так и деление лантанидов на тетрады;
- нефелоуксетический эффект, вызывающий максимальную дестабилизацию в областях f^9-f^4 и $f^{11}-f^{12}$;
- эффект стабилизации кристаллическим полем лигандов, вызывающий те же эффекты, что и L–S взаимодействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szabadvary, F. Chapter 73 The history of the discovery and separation of the rare earths. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science **1988**, *11*, 33–80 DOI: 10.1016/s0168-1273(88)11005-2.
2. Evans, C. H. The Discovery of the Rare Earth Elements. Chemistry in Britain **1989**, 880–882.
3. Goldschmidt, Z. B. Chapter 1 Atomic properties (free atom). Metals Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths **1978**, 1–171 DOI: 10.1016/s0168-1273(78)01005-3.
4. Waber, J. T.; Cromer, D. T. Orbital Radii of Atoms and Ions. The Journal of Chemical Physics **1965**, *42* (12), 4116–4123 DOI: 10.1063/1.1695904.
5. Clementi, E.; Raimondi, D. L. Atomic Screening Constants from SCF Functions. The Journal of Chemical Physics **1963**, *38* (11), 2686–2689 DOI: 10.1063/1.1733573.
6. Clementi, E.; Raimondi, D. L.; Reinhardt, W. P. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. The Journal of Chemical Physics **1967**, *47* (4), 1300–1307 DOI: 10.1063/1.1712084.
7. Fischer, C. F. Average-energy-of-configuration Hartree-Fock results for the atoms helium to radon charlotte froese fischer. Atomic Data and Nuclear Data Tables **1972**, *4*, 301–399 DOI: 10.1016/s0092-640x(72)80008-1.
8. Fischer, C. F. Average-energy-of-configuration Hartree-Fock results for the atoms helium to radon. Atomic Data and Nuclear Data Tables **1973**, *12* (1), 87–99 DOI: 10.1016/0092-640x(73)90014-4.
9. Эмсли Дж. Элементы. М. : Мир, 1993. – 256 с.
10. Поп М. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / пер. с англ. Я. А. Мороз, Г. М. Розанцев. Новосибирск : Наука, 1990. – 232 с.
11. Baker, L. C. W.; Glick, D. C. Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation. Chemical Reviews **1998**, *98* (1), 3–50 DOI: 10.1021/cr960392I.
12. Weinstock, I. A.; Cowan, J. J.; Barbuzzi, E. M. G.; Zeng, H.; Hill, C. L. Equilibria between α and β Isomers of Keggin Heteropolytungstates. Journal of the American Chemical Society **1999**, *121* (19), 4608–4617 DOI: 10.1021/ja982908j.
13. Neiwert, W. A.; Cowan, J. J.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Weinstock, I. A. Stability and Structure in α - and β -Keggin Heteropolytungstates, $[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, X = p-Block Cation. Inorganic Chemistry **2002**, *41* (26), 6950–6952 DOI: 10.1021/ic026023r.
14. Tézé, A.; Canny, J.; Gurban, L.; Thouvenot, R.; Hervé, G. Synthesis, Structural Characterization, and Oxidation–Reduction Behavior of the γ -Isomer of the Do-

decatungstosilicate Anion. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35 (4), 1001–1005 DOI: 10.1021/ic951004L.

15. Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, 1836 DOI: 10.1039/j19710001836.

16. Ramírez-García, J. J.; Jiménez-Reyes, M.; Solache-Ríos, M.; Fernández-Ramírez, E.; López-González, H.; Rojas-Hernández, A. Solubility and first hydrolysis constants of europium at different ionic strength and 303 K. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2003**, 257 (2), 299–303 DOI: 10.1023/a:1024723527305.

17. Jiménez-Reyes, M.; Solache-Ríos, M.; Rojas-Hernández, A. Application of the Specific Ion Interaction Theory → the Solubility Product and First Hydrolysis Constant of Europium. *Journal of Solution Chemistry* **2006**, 35 (2), 201–214 DOI: 10.1007/s10953-006-9363-z.

18. Mialane, P.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Antic-Fidancev, E.; Aschehoug, P.; Vivien, D.; Sécheresse, F. Solid-State and Solution Studies of {Ln(SiW₁₁O₃₉)} Polyoxoanions: An Example of Building Block Condensation Dependent on the Nature of the Rare Earth. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (6), 2102–2108 DOI: 10.1021/ic020486f.

19. Wang, J. -P.; Yan, Q. -X.; Du, X. -D.; Duan, X. -Y.; Niu, J. -Y. Synthesis, crystal structures and properties of three rare earth substituted germanotungstates: M/[α -GeW₁₁O₃₉] (M=Nd, Eu, and Tb). *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361 (9–10), 2701–2706 DOI: 10.1016/j.ica.2008.01.034.

20. Niu, J. -Y.; Zhao, J. -W.; Wang, J. -P. Synthesis, crystal structure and characterization of a praseodymium III -substituted silicotungstate with a novel 1D chain connection motif. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7 (7), 876–879 DOI: 10.1016/j.inoche.2004.05.009.

21. Fan, L.; Xu, L.; Gao, G.; Li, F.; Li, Z.; Qiu, Y. A novel polyoxometalate chain constructed from sandwich lanthanide-containing polyanion [Ce(PW₁₁O₃₉)₂]¹⁰⁻ and sodium ion linker. *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, 9 (12), 1308–1311 DOI: 10.1016/j.inoche.2006.08.006.

22. Sun, R.; Zhang, H.; Zhao, S.; Huang, C.; Zheng, X. Synthesis and Crystal Structure of Cerium Heteropolyoxotungstate K_{4.5}Na₄(H₃O)_{3.5}[Ce(SiW₁₁O₃₉)₂]·23H₂O (K_{4.5}Na₄(H₃O)_{3.5}[Ce(SiW₁₁O₃₉)₂]·23H₂O. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. **2001**, 20 (5), 413–417.

23. Bassil, B. S.; Dickman, M. H.; Kammer, B. V. D.; Kortz, U. The Monolanthanide-Containing Silicotungstates [Ln(α_2 -SiW₁₁O₃₉)₂]¹³⁻ (Ln = La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu): A Synthetic and Structural Investigation. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46 (7), 2452–2458 DOI: 10.1021/ic061737d.

24. Fedotov, M. A.; Pertsikov, B. Z.; Danovich, D. K. ^{17}O , ^{31}P and ^{183}W NMR spectra of paramagnetic complexes with the heteropolytungstate anion $[\text{Ln}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ and their co. *Polyhedron* **1990**, *9* (10), 1249–1256 DOI: 10.1016/s0277-5387(00)86760-1.

25. Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L. Multiiron Polyoxoanions. Syntheses, Characterization, X-ray Crystal Structures, and Catalysis of H_2O_2 -Based Hydrocarbon Oxidations by $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36* (19), 4208–4215 DOI: 10.1021/ic970690g.

26. Tomsa, A. -R.; Muresan, L.; Koutsodimou, A.; Falaras, P.; Rusu, M. Synthesis and characterisation of two new lanthanide sandwich-type heteropolyoxometalates. *Polyhedron* **2003**, *22* (21), 2901–2909 DOI: 10.1016/s0277-5387(03)00456-x.

27. Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. Heteropolyanions of the types $\text{M}_3(\text{W}_9\text{PO}_{34})_2^{12-}$ and $\text{MM}'\text{M}''(\text{W}_9\text{PO}_{34})_2^{12-}$: novel coordination of nitrate and nitrite. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25* (10), 1577–1584 DOI: 10.1021/ic00230a014.

28. Anderson, T. M.; Hill, C. L. Modeling Reactive Metal Oxides. Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of M3Cap Isomerization in Polyoxometalates. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (16), 4252–4258 DOI: 10.1021/ic020224d.

29. Bartis, J.; Dankova, M.; Lessmann, J. J.; Luo, Q. -H.; Horrocks, W. D.; Francesconi, L. C. Lanthanide Complexes of the α -1 Isomer of the $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ Heteropolytungstate: Preparation, Stoichiometry, and Structural Characterization by ^{183}W and ^{31}P NMR Spectroscopy and Europium(III) Luminescence Spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* (6), 1042–1053 DOI: 10.1021/ic980384i.

30. Zhang, C.; Howell, R. C.; Luo, Q. -H.; Fieselmann, H. L.; Todaro, L. J.; Francesconi, L. C. Influence of Steric and Electronic Properties of the Defect Site, Lanthanide Ionic Radii, and Solution Conditions on the Composition of Lanthanide(III) α - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ Polyoxometalates. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (10), 3569–3578 DOI: 10.1021/ic050103o.

31. Luo, Q. -H.; Howell, R. C.; Dankova, M.; Bartis, J.; Williams, C. W.; Horrocks, W. D.; Young, V. G.; Rheingold, A. L.; Francesconi, L. C.; Antonio, M. R. Coordination of Rare-Earth Elements in Complexes with Monovacant Wells–Dawson Polyoxoanions. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (8), 1894–1901 DOI: 10.1021/ic001427.

32. Zhang, C.; Bensaid, L.; Mcgregor, D.; Fang, X.; Howell, R. C.; Burton-Pye, B.; Luo, Q.; Todaro, L.; Francesconi, L. C. Influence of the Lanthanide Ion and Solution Conditions on Formation of Lanthanide Wells–Dawson Polyoxotungstates. *Journal of Cluster Science* **2006**, *17* (2), 389–425 DOI: 10.1007/s10876-006-0066-9.

33. Lu, Y.; Xu, Y.; Li, Y.; Wang, E.; Xu, X.; Ma, Y. New Polyoxometalate Compounds Built up of Lacunary Wells–Dawson Anions and Trivalent Lanthanide Cations. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (5), 2055–2060 DOI: 10.1021/ic0515857.

34. Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F. Oligomerization of Yb(III)-substituted Dawson polyoxotungstates by oxalato ligands. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8* (8), 740–742 DOI: 10.1016/j.inoche.2005.05.015.

35. Kortz, U. Rare-Earth Substituted Polyoxoanions: $[\{La(CH_3COO)(H_2O)_2(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2]^{16-}$ and $[\{Nd(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})\}_2]^{14-}$. *Journal of Cluster Science* **2003**, *14* (3), 205–214 DOI: 10.1023/b:joicl.0000005058.22952.d1.

36. Ripan R., Todorut I. Octawolframocerites(III) – a new class of heteropoly-compounds. *Roczniki Chem.* – 1964. – V. 38. – № 11. – P. 1587–1591.

37. Ripan R., Todorut I. Une nouvelle classe d’heteropoly-combinaisons d’octowolframocerates (IV). II. *Rov. roumanie chim.* – 1966. – V. 11. – № 6. – P. 691–696.

38. Ripan R., Botar A. Eine neue gruppe von heteropolyverbindemgen des U (IV). *Rev. Roumaine Chim.* – 1970. – V. 15. – № 10. –P. 1529–1537.

39. Ripan R., Todorut I. Synthèse et détermination de la basicité des heteropoly-acides cero – $H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ et ceritotungstiques $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$. *Rov. roumanie chim.* – 1966. – V. 11. – № 1. – P. 1278–1283.

40. Marcu G., Todorut I., Botar A. Papierelectrophoretische untersuchung der bildund von Ce(III) – und Ce(IV) oktowolframaten. *Rev. Roumaine Chim.* – 1971. – V. 16. – № 6.– P. 829–834.

41. Ripan R., Botar A. Eine neue gruppe von heteropolyverbindemgen des U (IV). II. Photokolorimetrishe studien der bildung des $(UW_8O_{28})^{4-}$ in abhangingheit von pH, temperatur und zeit. *Rev. Roumaine Chim.* – 1970. – V. 15. – № 10. – P. 1537–1541.

42. Botar A., Ripan R. Papierelectrophoretische untersuchung der bildung des U (IV) – heteropolywolframates. *Rev. Roumaine Chim.* – 1971. – V. 16. – № 6. – P. 807–811.

43. Inoue, M.; Yamase, T.; Kazansky, L. NMR and UV spectra of lanthanide decatungstates $LnW_{10}O_{36}^{n-}$ and $W_{10}O_{32}^{4-}$: a study of some peculiarities in spectra by the extended Hückel MO method. *Polyhedron* **2003**, *22* (9), 1183–1189 DOI: 10.1016/s0277-5387(03)00119-0.

44. Ozeki, T.; Yamase, T. Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $K_3Na_4H_2[LnW_{10}O_{36}] \cdot nH_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) crystals. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1994**, *50* (2), 128–134 DOI: 10.1107/s0108768193011553.

45. Ozeki, T.; Yamase, T. Structure of $K_3Na_4H_2[SmW_{10}O_{36}] \cdot 22H_2O$. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1993**, *49* (9), 1574–1577 DOI: 10.1107/s0108270193002070.

46. Yamase, T.; Ozeki, T. Structure of $K_3Na_4H_2[GdW_{10}O_{36}] \cdot 21H_2O$. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1993**, *49* (9), 1577–1580 DOI: 10.1107/s0108270193003300.

47. Ozeki, T.; Takahashi, M.; Yamase, T. Structure of $K_3Na_4H_2[TbW_{10}O_{36}] \cdot 20H_2O$. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications **1992**, *48* (8), 1370–1374 DOI: 10.1107/s0108270192000155.

48. Yamase, T.; Ozeki, T.; Ueda, K. Structure of $NaSr_4[EuW_{10}O_{36}] \cdot 34.5H_2O$. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications **1993**, *49* (9), 1572–1574 DOI: 10.1107/s0108270193002082.

49. Голубев А. М., Казанский Л. П., Торченкова Е. А., Симонов В. И., Спицын В. И. Кристаллическая структура декавольффрамоураната (IV) натрия. Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 2. С. 351–352.

50. Казанский Л. П., Федоров М. А., Спицын В. И. Ядерный магнитный резонанс кислорода-17 в диамагнитных и парамагнитных гетерополианионах молибдена и вольфрама. Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 1. С. 152–155.

51. Paz, F. A. A.; Balula, M. S. S.; Cavaleiro, A. M. V.; Klinowski, J.; Nogueira, H. I. S. A lanthanum(III) complex with a lacunary polyoxotungstate: $Na_2(NH_4)_7[La(W_5O_{18})_2] \cdot 16H_2O$. Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online **2005**, *61* (3), i28–i31 DOI: 10.1107/s1600536805003557.

52. Barsukova, M.; Dickman, M. H.; Visser, E.; Mal, S. S.; Kortz, U. Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate $[YW_{10}O_{36}]^{9-}$. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **2008**, *634* (12–13), 2423–2427 DOI: 10.1002/zaac.200800240.

53. Xue, G.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P. Cerium (III) complexes with lacunary polyoxotungstates. synthesis and structural characterization of a novel heteropolyoxotungstate based on $\alpha-[SbW_9O_{33}]^{9-}$ Units. Journal of Cluster Science **2002**, *13* (3), 409–421 DOI: 10.1023/a:1020555116986.

54. Чернов Е. Б., Чернова Е. Е., Плотников В. М., Сидоренкова И. В. Синтез и исследование свойств гетерополисоединений декамолибдо-, декавольффрамогерманатов состава $XZ_{10}O_{36}^{n-}$, где X – Ge, Z – Mo, W. Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 1. С. 94–98.

55. Банникова Т. И., Кривобок В. И., Розанцев Г. М., Шелест О. И. Изучение образования гетерополивольфрамат-анионов лантанидов иттревой подгруппы. Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1460–1465.

56. Кривобок В. И., Пупейко Т. И., Розанцев Г. М. Таллиевые соли гетерополивольфраматов гольмия. Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 10. С. 2567–2572.

57. Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part II. Electronic spectra: a metal–ligand charge-transfer transition of cerium(III). J. Chem. Soc. A **1971**, 1937–1940 DOI: 10.1039/j19710001937.

58. Iball, J.; Low, J. N.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanoid elements. Part III. Crystal structure of sodium decatungstocerate(IV)–water

(1/30). J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 18, 2021–2024 DOI: 10.1039/dt9740002021.

59. Sugeta, M.; Yamase, T. Crystal Structure and Luminescence Site of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Bulletin of the Chemical Society of Japan **1993**, 66 (2), 444–449 DOI: 10.1246/bcsj.66.444.

60. Казанский Л. П., Голубев А. М., Бабурина И. И. Колебательные спектры гетерополианионов $\text{XW}_{10}\text{O}_{36}^n$. *Изв. АН СССР. Серия химия*. 1978. № 10. С. 2215–2219.

61. Fedotov, M. A.; Samokhvalova, E. P.; Kazansky, L. P. ^{17}O and ^{183}W NMR diamagnetic and paramagnetic shifts in heterodecatungstates ($X = \text{Ln}, \text{Th}, \text{U}$) in aqueous solutions. Polyhedron **1996**, 15 (19), 3341–3351 DOI: 10.1016/0277-5387(96)00029-0.

62. Федоров М. А., Голубев А. И., Казанский Л. П. ЯМР ^{17}O в гетерополивольфраматах $\text{ZW}_{10}\text{O}_{36}^n$. *Изв. АН СССР. Серия химия*. 1976. № 2. С. 2840–2841.

63. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков : Фолио, 2000. 288 с.

64. Бугаевский А. А. Основы математического описания и расчет состава равновесных химических систем. *Физика молекул*. 1981. Вып. 10. С. 97–132.

65. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Выбор адекватных моделей равновесных систем. *Журн. неорг. химии*. 1986. Т. 31. № 12. С. 3011–3015.

66. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами. *Радиохимия*. 1985. Т. 27. № 5. С. 594–597.

67. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами. II Способ повышения адекватности модели. *Радиохимия*. 1987. Т. 29. № 1. С. 29–32.

68. Мерный С. А., Коняев Д. С., Холин Ю. В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа. *Вестник харьковского университета*. 1998. № 2. С. 112–119.

69. Хьюбер П. Робастность в статистике. Москва : Мир, 1984. 304 с.

70. Cruywagen, J. J.; Izak F. J. Van Der Merwe. Tungsten(VI) equilibria: a potentiometric and calorimetric investigation. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **1987**, 7, 1701 DOI: 10.1039/dt9870001701.

71. Maksimovskaya, R.; Burtseva, K. ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions. Polyhedron **1985**, 4 (9), 1559–1562 DOI: 10.1016/s0277-5387(00)87227-7.

72. Ng, K. Y. S.; Gulari, E. Spectroscopic and scattering investigation of isopoly-molybdate and tungstate solutions. *Polyhedron* **1984**, *3* (8), 1001–1011 DOI: 10.1016/s0277-5387(00)84659-8.

73. Walanda, D. K.; Burns, R. C.; Lawrance, G. A.; Nagy-Felsobuki, E. I. V. Electrospray mass spectrometry of aqueous solutions of isopolyoxotungstates. *Journal of Cluster Science* **2000**, *11* (1), 5–28 DOI: 10.1023/a:1009098627616.

74. Розанцев Г. М., Кривобок В. И., Мохосоев М. В. О закономерностях образования и свойствах акваполивольфраматов редкоземельных элементов. *Химия соединений Мо (VI) и W (VI)*. Новосибирск : Наука, 1979. С. 24–45.

75. Розанцев Г. М., Игнатъева В. В. Моделирование равновесий при изучении состояния ионов гетерополивольфраматов неодима 10-го ряда. *Коорд. хим.* 2007. Т. 33. № 9. С. 653–659.

76. Rozantsev G. M. Study of $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}^{3+}$) ions state in aqueous solutions in alkali and acid media. *The XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"*, book of abstracts, September 27. October 1, 2006, Moldova. Moldova: State University of Moldova, 2006. P. 172.

77. Розанцев Г. М. Изучение ионных равновесий в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$). *VI Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії: тези доповідей, 3–6 червня 2008р., Харків*. Харків : ХНУ, 2008. С. 120.

78. Розанцев Г. М., Игнатъева В. В. Моделирование равновесий и изучение состояния ионов гетерополивольфраматов гольмия. *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. № 9. С. 1602–1609.

79. Игнатъева В. В. Вивчення можливості утворення гетерополивольфрамат-аніонів гольмію 10-го ряду. *Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»: збірка тез доповідей, 21–22 травня 2003р., Київ*. К. : КНУ, 2003. С. 52–53.

80. Игнатъева В. В. Вивчення стану йонів гетерополивольфраматів гольмію 10-го ряду для розробки методик синтезу каталізаторів. *Матеріали міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії», 30 серпня – 2 вересня, 2004 р., Донецьк*. Донецьк : ДонНУ, 2004. С. 94.

81. Розанцев Г. М. Дослідження комплексних рівноваг у водних розчинах гетерополивольфраматів 10-го ряду. *Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні напрямки розвитку хімії»: тези доповідей, 19–23 квітня 2004 р., Одеса*. Одеса : Астропринт, 2004. С. 102.

82. Білоусова К. С. Рівноваги в розчинах індивідуальних та змішаних гетерополивольфраматів. *XVI Українська конференція з неорганічної хімії: тези доповідей, 20–24 вересня, 2004 р. Ужгород*. К. : КНУ, 2004. С. 36.

83. Rozantsev, G. M.; Ignatyeva, V. V. Study of ionic equilibria and computation of thermodynamic characteristics of heteropoly anion formation in $\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *59* (9), 1045–1054 DOI: 10.1134/s0036023614090137.

84. Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77* (2), 268–277 DOI: 10.1021/j100621a026.

85. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера. *Журн. общей химии*. 1998. Т. 68. № 5. – С. 753–757.

86. Pitzer, K. S.; Mayorga, G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77* (19), 2300–2308 DOI: 10.1021/j100638a009.

87. Meinrath, G. F. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzers equations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, *374* (5), 796–805 DOI: 10.1007/s00216-002-1547-9.

88. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии / пер. с нем. Москва : Мир, 1969. 248 с.

89. Справочник химика: в 3 т. / Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Растворы. Электрохимия. Аналитическая и техническая химия Москва : Госхимиздат, 1952. 1192 с.

90. Болтон У. Карманный справочник инженера-метролога / пер. с англ. – Москва : Додэка-XXI, 2002. 384 с.

91. Розанцев Г. М., Игнатъева В. В. Моделирование равновесий и изучение состояния ионов гетерополивольфраматов гольмия. *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. № 9. С. 1602–1609.

92. Розанцев Г. М., Игнатъева В. В. Термодинамические аспекты состояния ионов гетерополивольфраматов лантанидов цериевой подгруппы. *Укр хим журнал*. 2008. Т. 74. № 6. С. 84–90.

93. Розанцев Г. М. Термодинамічні константи утворення гетерополівольфраматів гадолінію 10-го ряду. *XI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2007»: збірник наукових праць, 30 травня – 1 червня, 2007 р., Львів*. Львів : ЛНУ, 2007. С. У48.

94. Розанцев Г. М. Расчет термодинамических констант образования гетерополивольфрамат-анионов самария 10-го ряда методом Питцера. *Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии «БФФХ – 2008»: материалы IV Всеукраинской научно-технической конференции, 21–26 апреля 2008 г., Севастополь*. Севастополь: СевНТУ, 2008. С. 76–77.

95. Розанцев Г. М. Влияние природы лантанидных гетероатомов на термодинамические характеристики гетерополивольфраматов 10-го ряда *Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов: сборник докладов международной научной конференции, 10–11 июня 2010 г., Донецк*. Донецк : ДонНТУ, 2010. С. 70–71.

96. Игнатъева В. В., Вавилова С. В., Розанцев Г. М. Термодинамическая вероятность процессов комплексообразования в растворах поливольфраматотербиатов. Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19, № 2. С. 205–214.

97. Marcus, Y. Viscosity B-coefficients, structural entropies and heat capacities, and the effects of ions on the structure of water. *Journal of Solution Chemistry* **1994**, 23 (7), 831–848 DOI: 10.1007/bf00972677.

98. Аксельруд Н. В. Произведения активностей и изобарные потенциалы образования основных хлоридов и гидроокисей редкоземельных элементов. Редкоземельные элементы – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 393 с.

99. Lu, Y. -W.; Keita, B.; Nadjo, L. Rational approach of the stoichiometries of lanthanide complexes with α_2 -[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ heteropolytungstate in aqueous solution. *Polyhedron* **2004**, 23 (9), 1579–1586 DOI: 10.1016/j.poly.2004.03.014.

100. Vanpelt, C. E.; Crooks, W. J.; Choppin, G. R. Thermodynamic constant determination for the complexation of trivalent lanthanides with polyoxometalates. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 340, 1–7 DOI: 10.1016/s0020-1693(02)01061-7.

101. Bion, L.; Mercier, F.; Decambox, P.; Moisy, P. Formation Constants of Phosphotungstate Complexes of Europium(III). *Radiochimica Acta* **1999**, 87 (3–4), 161–166 DOI: 10.1524/ract.1999.87.34.161.

102. Saito, A.; Shibukawa, J. Determination of the stability constants of Eu(III) and Th(IV) with a heteropolytungstate ion P₂W₁₈O₆₂⁶⁻. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* **1988**, 126 (3), 189–197 DOI: 10.1007/bf02163575.

103. Глушко В. П. Термические константы веществ: Справочник в десяти выпусках. Вып. VII. – Ч I: Таблицы принятых значений / под ред. В. П. Глушко. – Москва: ВИНТИ, 1974. – 154 с.

104. Cotton, F. A.; Wing, R. M. Properties of Metal-to-Oxygen Multiple Bonds, Especially Molybdenum-to-Oxygen Bonds. *Inorganic Chemistry* **1965**, 4 (6), 867–873 DOI: 10.1021/ic50028a022.

105. Марійчак О., Ліціс О., Баумер В., Розанцев Г., Радіо С. Фазоутворення в системах $A^+Y^{3+}WO_4^{2-}H^+H_2O$ ($A^+=K^+, NH_4^+$) та $M^{2+}Y^{3+}WO_4^{2-}H^+H_2O$ ($M^{2+}=Mg^{2+}, Zn^{2+}$). *Тези доповіді XVI Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2017»*. Львів. 2017. С. Н40.

106. Марійчак О. Ю., Розанцев Г. М., Радіо С. В. Залежність між кристалічними параметрами та зарядом Ln-гетероатома в ряду середніх солей

$\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La–Yb). *Тези доповіді II Всеукраїнської наукової конференції Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*. Житомир. 2018. С. 156.

107. Радио С. В., Каплюк Т. А., Иванцова Э. С., Розанцев Г. М. Гетерополидекавольфрамодиспрозиат (III) натрия $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: синтез, свойства, микроморфология поверхности. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 6. С. 91–97.

108. Марійчак О. Ю., Иванцова Е. С., Розанцев Г. М., Радіо С. В. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock–Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т 3. № 101. С. 38–44.

109. Mariichak O. Yu., Rozantsev G. M., Radio S. V. La-containing heteropoly tungstate with Peacock-Weakley anion: synthesis of $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from aqueous and aqueous-organic media. *IXth international conference in chemistry Kyiv–Toulouse*. June 4–9, 2017. P. 213.

110. Mariichak O., Shevchenko M., Rozantsev G., Radio S. Pr-, Nd-, and Eu-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley anion: Synthesis From Aqueous Acetone Media, FT-IR Spectroscopy, and Surface Micromorphology. *7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus» Lviv, Ukraine. November 23–25, 2017*. P. 109.

111. Казанский Л. П., Голубев А. М. Колебательные спектры гетерополианионов различных структурных типов. Химия соединений Мо (VI) и W (VI). Новосибирск : Наука, 1979. С. 66–84.

112. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М. : Мир, 1991. 536 с.

113. Казанский Л. П. ИК- и КР-спектры кристаллических гетерополикислот и их водных растворов. *Изв. АН СССР. Серия химия*. 1975. № 3. С. 502–507.

114. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32 (5), 751–767 DOI: 10.1107/s0567739476001551.

115. Swanson, H. E.; Morris, M. C.; Stinchfield, R. P.; Evans, E. H. Standard X-ray diffraction powder patterns. **1962**, DOI: 10.6028/nbs.mono.25-1.

116. Sharma, S.; Choudhary, R. Structural and electrical properties of Ti_2WO_4 ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1999**, 60 (6), 743–747 DOI: 10.1016/s0022-3697(98)00339-4.

117. Радіо С. В., Марійчак О. Ю., Єрошина К. В., Розанцев Г. М. Синтез солей із аніоном паравольфраму Б та гетерополісполук зі структурою Пікока–Уіклі з водних розчинів $\text{X}^{3+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ (X = Y, GD, ER). *Тези доповіді*

І Всеукраїнської наукової конференції Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи. Житомир, 2017. С. 113.

118. Спосіб одержання лантаноїд(III)-вмісних поліоксовольфраматів. Патент на корисну модель № 121322. Зареєстровано 27.11.2017. Винахідники Марійчак О. Ю., Розанцев Г. М., Радіо С. В. Власник Донецький національний університет імені Василя Стуса.

119. Sinha, S. P. Even the fifth ionization potentials of the lanthanides follow the “inclined W” theory. *Inorganica Chimica Acta* **1977**, 22 DOI: 10.1016/s0020-1693(00)90869-7.

120. Axe J. D. Burns G. Influence of covalence upon rare earths. *J. Phys. Chem.*, 1977, V. 81, P. 746–755.

121. Cotton S. Lanthanides and Actinides. Macmillan, Basingstoke. 1991. P 192.

122. Peppard, D.; Bloomquist, C.; Horwitz, E.; Lewey, S.; Mason, G. Analogous actinide (III) and lanthanide (III) tetrad effects. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, 32 (1), 339–343 DOI: 10.1016/0022-1902(70)80478-x.

123. Jorgensen, C. The “Tetrad effect” of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, 32 (9), 3127–3128 DOI: 10.1016/0022-1902(70)80388-8.

124. Jorgensen C. K. Orbitals in atoms and molecules. Acad. Press, 1962, P. 162.

125. Jorgensen, C. K. Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1969**, 292 p. DOI: 10.1007/978-3-642-87758-2.

126. Джури́нский Б. Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. **1980**, 25 (2), 79–86.

127. Sinha, S. P. Gadolinium Break, Tetrad and Double-double Effects were here, What next?? *Helvetica Chimica Acta* **1975**, 58 (7), 1978–1983 DOI: 10.1002/hlca.19750580712.

128. Huang, C. (1997) Rare Earth Coordination Chemistry (in Chinese), Science Press, Beijing.

129. Полуэ́тков Н. С., Коно́ненко Л. И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных РЗЭ. К. : Наукова думка, 1968, С. 170.

130. Яци́мирский К. Б., Костро́мина Н. А. Стабилизации кристаллическим полем в галогенидах редкоземельных элементов с учетом спин-орбитального взаимодействия. Теоретическая и экспериментальная химия, 1966. Т. 2, С. 583–588.

131. Банду́ркин Г. А., Джури́нский Б. Ф., Тана́наев И. В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984, С. 230.

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Наукове видання

*Розанцев Георгій Михайлович
Радіо Сергій Вікторович
Ігнат'єва Вікторія Володимирівна
Гумерова Надія Ісмагілівна
Марійчак Олександра Юріївна*

**КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНІ
І ПЕРІОДИЧНІСТЬ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛІВОЛЬФРАМОЛАНТАНІДАТІВ**

(Російською мовою)

Редактор І. М. Колесникова
Технічний редактор О. К. Гомон

Підписано до друку 12.09.2018 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 12,56
Тираж 300 прим. Зам. № 59

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018 р.