

УДК 546.33.16

*Г.М. Розанцев***ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИЗОПОЛИНИОБАТОВ****Донецкий национальный университет, г. Винница**

По данным рН-потенциометрического титрования, используя метод математического моделирования (программа CLINP 2.1), предложена химическая модель образования изополиниобат-анионов в водном растворе с концентрацией ниобия 10^{-4} М, которая включает частицы $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$, $\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$, $\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$, $\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$, $\text{H}_{12}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}$, NbO_2^+ . Найденные концентрационные константы при разных ионных силах $I=0,001-0,008$ М, обработанные методом Питцера, позволили получить значение логарифмов термодинамических констант образования изополиниобат-анионов из катиона NbO_2^+ , а так же построить диаграммы распределения этих анионов в водных растворах. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования изополиниобат-анионов, позволяющие оценивать термодинамическую вероятность реакций, которые можно использовать при синтезе солей содержащих эти анионы. Предложена схема поведения изополиниобат-анионов в водном растворе, включающая изополиниобат-анионы как 6-го, так и 12-го ряда с разным количеством протонов, и показано, что частицы 12-го ряда с четным числом протонов образуются из четных, но с меньшим содержанием H^+ , а нечетные — из нечетных, по двум параллельно-протекающим потокам.

Ключевые слова: изополиниобат-анионы; термодинамическая константа; стандартная энергия Гиббса образования.

Введение

Несмотря на то, что состояние ионов ниобия (V) сравнительно мало изучено, соли содержащие эти анионы применяются в качестве катализаторов реакций органического синтеза, исходных веществ при синтезе смешанных изо- и гетерополисоединений для медицины, для связывания с последующим извлечением редкоземельных элементов из промышленных отходов и т.д. Литературные источники [1–6] свидетельствуют о том, что в растворах изополини-

обат-анионы (ИПНА) могут существовать в виде частиц со степенью поликонденсации (p) и степенью протонирования (x) равными $p=6$, $x=0-3$ и $p=12$, $x=3-10$, причем, в последнем случае однозначности в определении x нет. Незначительное количество работ по изучению поведения ИПНА в растворах, достаточно узконаправленные исследования по концентрационным константам и полное отсутствие сведений о термодинамических характеристиках ИПНА значительно снижает возможности синтеза и требует

проведения детального исследования комплексобразования ИПНА. Поэтому для создания воспроизводимых методик синтеза солей с этими анионами необходимо изучить их поведение в широком интервале Z , вычислить концентрационные константы образования, построить диаграммы распределения, рассчитать термодинамические константы и стандартные термодинамические функции образования ИПНА.

Экспериментальная часть

Изучение процессов комплексобразования в растворах $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Nb}}=1\cdot 10^{-4}$ М, фоновый электролит KCl с $I=0,001-0,008$ М) проводили методом рН-потенциометрического титрования на иономере И-500 при температуре $25\pm 0,1^\circ\text{C}$. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к ионам водорода стеклянный электрод марки “ЭСЛ 63-07 Ср” с координатами изопотенциальной точки $\text{pH}_i=7,00$ и $E_i=-25\pm 10$ мВ; вспомогательным – хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl , нас. р-р KCl) марки “ЭВЛ-1М3” с потенциалом равным 202 ± 2 мВ относительно нормального водородного электрода. Калибровку и контроль правильности показаний прибора осуществляли при помощи стандартных буферных растворов, приготовленных согласно [7].

Исходные растворы готовили либо растворением в воде, очищенной от CO_2 , твердых солей, либо разбавлением концентрированных растворов. Гексаниобат калия синтезировали сплавлением в никелевом тигле оксида ниобия Nb_2O_5 «ч.д.а.» с трехкратным избытком (по массе) гидроксида калия KOH «ч.д.а.». Плав растворяли в воде и после двукратной перекристаллизации получали соль состава $4\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Раствор хлорида калия KCl готовили растворением в воде твердой соли, а раствор соляной кислоты HCl – разбавлением концентрированного раствора.

Точные концентрации исходных растворов устанавливали по данным химического анализа: содержание ниобия – гравиметрическим методом (гравиметрическая форма Nb_2O_5 , $\delta\leq\pm 0,5\%$) [8], а содержание соляной кислоты – методом кислотно-основного титрования точной навески буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кислотой с индикатором метиловым красным ($\delta\leq\pm 0,8\%$) [9].

Для построения математической модели равновесных химических процессов в системе $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ последовательным поиском адекватных моделей, которые в форме закона действия масс и уравнений материального баланса описывают экспериментальные зависимости, использован метод Ньютона (quasi-Newton), реализованный в программе CLINP 2.1 [10]. Для математического воспроизведения экспериментальных данных (зависимости $\text{pH}=f(Z)$) форми-

ровали модель из наиболее вероятных реакций образования изополиниобатов. Далее проводили последовательную выбраковочную оптимизацию модели путем включения в ее состав реакций образования только тех комплексов, которые улучшали статистические характеристики модели (χ^2 -критерий, критериальная функция, математическое ожидание) по сравнению с полученными на предшествующих этапах моделирования. При таком подходе получали модели, учитывающие все наиболее весомые частицы.

Для расчета термодинамических значений констант по методу Питцера [11–13] проводилась аппроксимация зависимости концентрационных констант $\lg K_c$, полученных при математическом моделировании, от ионной силы раствора, к ее нулевому значению $I\rightarrow 0$

$$\ln K_c = \ln K^0 + \sum_{j=1}^Y v_{ij} \ln \gamma_j - \ln \gamma_i$$

(γ_j, γ_i – коэффициенты активности ионов).

Результаты и их обсуждение

В ранее проведенных исследованиях поведения ионов в системе $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $C_{\text{Nb}}=1\cdot 10^{-2}, 7,5\cdot 10^{-3}, 5\cdot 10^{-3}, 2,5\cdot 10^{-3}, 1\cdot 10^{-3}, 1\cdot 10^{-4}$ М, ионной силой $I=0,001-0,1$ М, которая задавалась KCl , были получены кривые рН-потенциометрического титрования, имеющие похожий S-образный вид с двумя не всегда ярко выраженными перегибами, которые были описаны только при помощи математического моделирования (CLINP 2.1) [14]. В ходе моделирования были получены концентрационные константы образования ИПНА, а методом Питцера рассчитаны термодинамические константы (табл. 1).

Таблица 1
Термодинамические константы образования $\lg K^0$
ИПНА [14]

Анионы	$\lg K^0 \pm \delta$
$\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$	$9,44\pm 0,23$
$\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$	$15,95\pm 0,24$
$\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$	$22,12\pm 0,28$
$\text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}$	$55,68\pm 0,69$
$\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$	$59,48\pm 0,73$
$\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$	$68,71\pm 0,84$
$\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$	$73,38\pm 0,73$
$\text{H}_7\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{5-}$	$79,70\pm 0,54$
$\text{H}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{4-}$	$84,94\pm 0,57$
$\text{H}_9\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$	$89,48\pm 1,12$
$\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$	$91,96\pm 0,58$
$\text{H}_{12}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}$	$96,85\pm 0,57$
NbO_2^+	$8,20\pm 0,16$

Полученные значения $\lg K^0$ для реакций



дают возможность рассчитать энергию Гиббса образования (ΔG_f^0) ИПНА, используя уравнения:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -RT \ln K^0 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot \lg K^0; \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = \Delta G_f^0 - \Delta G_{\text{f Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}^0 \quad \text{и}$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = \Delta G_f^0 + 2\Delta G_{\text{f H}_2\text{O}}^0 - 2\Delta G_{\text{f Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}^0. \quad (2)$$

При этом значение $\Delta G_f^0 = -237,245$ кДж/моль [15] для H_2O – табличная величина, тогда как данных о ΔG_f^0 для $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ в литературе нет. Следует отметить, что для кислородсодержащих ионов Nb (V) в справочной литературе имеются данные только для NbO_2^+ : $\Delta G_{\text{f NbO}_2^+}^0 = -748,517$ кДж/моль [15]. Известно, что этот катион существует в сильно кислых растворах ниобия (V), причем, сложность получения такого раствора заключается в том, что при подкислении гексаниобат-анионы разрушаются с образованием труднорастворимого гидратированного оксида $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который даже при сильном подкислении не растворяется количественно. Однако при этом остается вероятность того, что на границе появления гетерогенной области в растворе уже присутствует небольшая доля NbO_2^+ , что позволяет использовать катион при моделировании.

Это предположение подтверждается данными рН-потенциометрического титрования систем $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $C_{\text{Nb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, при которой область гомогенности сохраняется при достаточно высокой Z раствора. Проведенные исследования и обработка экспериментальных данных методом математического моделирования позволили найти модель адекватно описывающую эксперимент ($\chi_{\text{экс}}^2 = 32,4 < \chi_{\text{f}, \alpha=0,05}^2 = 99,6$), которая включала $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$, $\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$, $\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$, $\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$, $\text{H}_{12}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}$, NbO_2^+ , и построить диаграмму распределения (рисунок), аналогичную диаграмме в [14]. Найденные $\lg K_C$ для NbO_2^+ при разных ионных силах $I = 0,001 - 0,008$ М, обработанные методом Питцера, позволили получить значение логарифма термодинамической константы образования ($\lg K^0$) NbO_2^+ по уравнению: $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{NbO}_2^+ + 7\text{H}_2\text{O}$, $\lg K^0 = 8,80 \pm 0,16$.

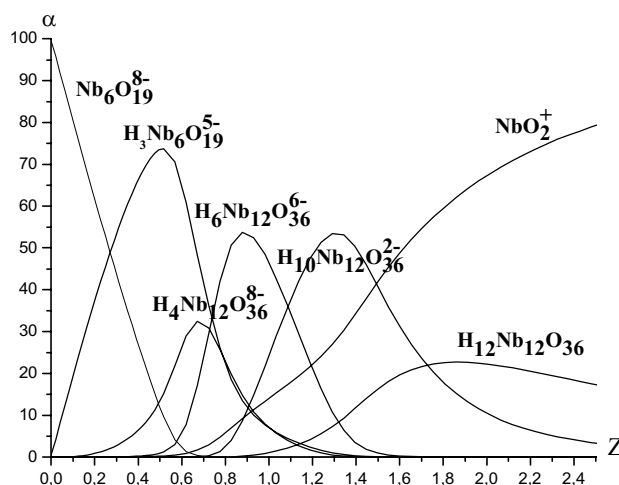


Диаграмма распределения анионов в $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ с $C_{\text{Nb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I = 0,02$ моль/л

Для реакции образования NbO_2^+ , используя уравнение (1), можно рассчитать:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -RT \ln K^0 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot 8,80 = -50,23 \text{ (кДж/моль)}.$$

Далее, основываясь на следствии из закона Гесса по уравнениям:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = 6\Delta G_{\text{f NbO}_2^+}^0 + 7\Delta G_{\text{f H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{f Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}^0,$$

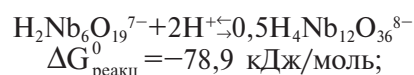
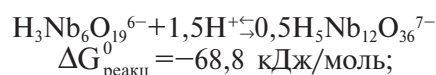
$$\Delta G_{\text{f Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}^0 = 6\Delta G_{\text{f NbO}_2^+}^0 + 7\Delta G_{\text{f H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{реакц}}^0,$$

можно вычислить стандартную энергию Гиббса образования $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$:

$$\Delta G_{\text{f Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}^0 = 6 \cdot (-748,517) + 7 \cdot (-237,245) - (-50,24) = -6101,58 \text{ (кДж/моль)}.$$

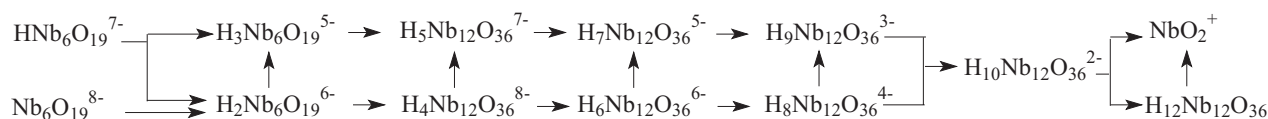
Теперь, воспользовавшись значением $\Delta G_{\text{f Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}^0$, можно по уравнениям (2) вычислить стандартные энергии Гиббса образования ИПНА (табл. 2).

В свою очередь, анализ диаграммы распределения, представленной на рисунке, можно теперь сопоставить с расчетами термодинамической вероятности протекания реакций, описывающих поведение ИПНА в растворах с различной кислотностью:

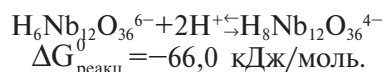
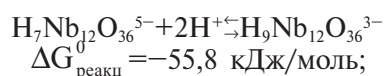
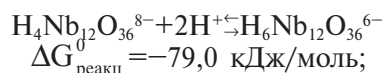
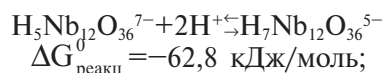


Стандартные энергии Гиббса образования ΔG_f^0 для ИПНА

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



Схема



Расчеты показывают, что ИПНА 12-го ряда с четным числом протонов образуются из четных, но с меньшим содержанием H^+ , а нечетные — из нечетных, по двум параллельно-протекающим потокам, что может быть отражено в виде следующей схемы поведения ИПНА в растворе.

Таким образом, в результате проведенных исследований были вычислены стандартные энергии Гиббса образования ИПНА, позволяющие оценивать термодинамическую вероятность реакций, которые можно использовать при синтезе солей содержащих эти анионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доценко О.И., Розанцев Г.М. Гексаниобаты ниодима // Журн. неорг. химии. — 1995. — Т.40. — № 11. — С.1800-1804.
2. Black J.R., Numan M., Casey W.H. Rates of oxygen exchange between the $[HxNb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ (aq) Lindqvist ion and aqueous solutions // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — Vol.128. — № 45. — P.14712-14720.
3. Рождественский Е. Ю., Михайличенко Н.И., Мохо-

сов М.В. Ионные равновесия в щелочных растворах ниобия (V) и определения их параметров с помощью метода моментов по спектрофотометрическим данным // Черкассы, 1983. — 15 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ 2.06.1983, №594ХПД83.

4. Розанцев Г.М., Доценко О.И., Тарадина Г.В. Математическое моделирование и анализ равновесий в растворах Nb (V) // Коорд. химия. — 2000. — Т.26/ — № 4. — С.264-270.

5. Spinner B. Etude quantitative de l'hydrolyse des niobates de potassium // Rev. Chim. Miner. — 1968. — Vol.5. — № 4. — P.839-868.

6. Etude des equilibres dans les solutions alcalines du niobium (V) / A. Goiffon, R. Grandier, C. Bockel, B. Spinner // Rev. Chim. Miner. — 1973. — Vol.10/ — № 3. — P.487-502.

7. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. — Л.: Химия, 1968. — 400 с.

8. Бусев А.И. Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама — М.: Наука, 1976. — 240 с.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1965. — 977 с.

10. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. — Харьков: Фолио, 2000. — 288 с.

11. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // J. Phys. Chem. — 1973. — Vol.77. — № 19. — P.2300-2308.

12. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, А.В. Красовицкий // Журн. общей химии. — 1998. — Т.68. — № 5. — С.753-757.

13. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations // Anal. Bioanal. Chem. — 2002.

– Vol.374. – С.796–805.

14. Максимов П.А., Розанцев Г.М., Дробышев Е.Ю. Изучение равновесий в водных растворах Nb (+5) с концентрацией 10^{-2} – 10^{-3} моль/л // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 6. – С.93–97.

15. *Электронная база данных «Термические Константы Веществ»* / Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова // Режим доступа к базе данных: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>.

Поступила в редакцию 20.12.2014

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING ISOPOLYNIOBATE ANIONS

G.M. Rozantsev

Donetsk National University, Vinnitsa, Ukraine

A chemical model of isopolyniobate anions formation in aqueous solution with the initial niobium concentration of 10^{-4} M was proposed on the basis of the pH-potentiometric titration experimental data and using the mathematical modeling method (the software CLINP 2.1). The model considers the following particles $Nb_6O_{19}^{8-}$, $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$, $H_2Nb_{12}O_{36}^{8-}$, $H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$, $H_{10}Nb_{12}O_{36}^{2-}$, $H_{12}Nb_{12}O_{36}$ and NbO_2^+ . The concentration equilibrium constants obtained at different ionic strengths (from 0.001 to 0.008 M) were processed by Pitzer method to yield the values of the thermodynamic equilibrium constants of isopolyniobate anions formation from the NbO_2^+ cations. The distribution diagrams of isopolyniobate anions in aqueous solutions were plotted which allowed establishing the fields of dominant anions as a function of the solution acidity. The standard Gibbs energies of isopolyniobate anions formation were calculated. These data allow estimating the thermodynamic probability of reactions which can be used in the synthesis of salts containing the anions under consideration. A scheme of isopolyniobate anions behavior in aqueous solution was proposed which included isopolyniobate anions both of the 6th row and of the 12th one with the different number of protons. It was shown that the particles of the 12th row with an even number of protons are formed from the particles with also even but less content of H^+ whereas the particles with the odd number of protons are formed from the particles with odd content that is by two parallel-flowing streams, respectively.

Keywords: isopolyniobate anions; thermodynamic constant; standard Gibbs energy of formation.

REFERENCES

1. Dotsenko O.I., Rozantsev G.M. Geksaniobaty neodyma [Neodymium hexaniobates]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1995, vol. 40, no. 11, pp. 1800–1804. (in Russian).
2. Black J.R., Nyman M., Casey W.H. Rates of oxygen exchange between the $[HxNb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ (aq) Lindqvist ion and aqueous solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no. 45, pp. 14712–14720.

3. Rozhdestvenskii E.Yu., Mihailichenko N.I., Mohosov M.V., *Ionnyie ravnovesiya v shchelochnykh rastvorakh niobiya (V) i opredelenie ikh parametrov s pomoshch'yu metoda momentov po spektrofotometricheskim dannym* [Ionic equilibrium in alkaline solutions of niobium (V) and determining their parameters using the method of moments by spectrophotometric data]. Deposited in ONIITEHIM, no. 594HPD83, Cherkassy, 1983. 15 p. (in Russian).

4. Rozantsev G.M., Dotsenko O.I., Taradina G.V. Matematicheskoe modelirovanie i analiz ravnesiy v rastvorakh Nb (V) [Mathematical modeling and analysis of equilibria in solutions of Nb (V)]. *Koordinatsionnaya khimiya*, 2000, vol. 26, no. 4, pp. 264–270. (in Russian).

5. Spinner B. Etude quantitative de l'hydrolyse des niobates de potassium. *Rev. Chim. Miner.*, 1968, vol. 5, no. 4, pp. 839–868. (in French).

6. Goiffon A., Grandier R., Bockel C., Spinner B. Etude des equilibres dans les solutions alcalines du niobium (V). *Rev. Chim. Miner.*, 1973, vol. 10, no. 3, pp. 487–502. (in French).

7. Beyts R., *Opređenje pH. Teoriya i praktika* [Determination of pH. Theory and practice]. Khimiya, Leningrad, 1968. 400 p. (in Russian).

8. Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A., *Analiticheskaya khimiya volframa* [Analytical chemistry of tungsten]. Nauka, Moscow, 1976. 240 p. (in Russian).

9. Sharlo G., *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. The quantitative analysis of inorganic compounds]. Khimiya, Moscow, 1965. 977 p. (in Russian).

10. Holin Yu.V., *Kolichestvennyi fiziko-khimicheskii analiz kompleksobrazovaniia v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: soderzhatelnye modeli, matematicheskie metody i ikh prilozheniya* [Quantitative physicochemical analysis of complex formation in solution and on the surface of chemically modified silica: content models, mathematical methods and their applications]. Folio, Kharkov, 2000. 288 p. (in Russian).

11. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, no. 19, pp. 2300–2308.

12. Bugaevskiy A.A., Holin Yu.V., Konyaev D.S., Krasovitskiy A.V. Approksimatsiia i predraschet zavisimosti konstant ravnesiya reaktsii v rastvorakh ot sostava i kontsentratsii solevogo fona s pomoshch'yu metoda Pittsera [Approximation and determination of the relationships between equilibrium constants of reactions in solutions and the composition and content of salt background using Pitzer method]. *Zhurnal obschei khimii*, 1998, vol. 68, no. 5, pp. 753–757. (in Russian).

13. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, vol. 374, pp. 796–805.

14. Maksimov P.A., Rozantsev G.M., Drobyshev E.Yu. Izuchenie ravnesiy v vodnykh rastvorakh Nb (+5) s kontsentratsiei 10^{-2} – 10^{-3} mol/l [Study on equilibria in aqueous solutions of Nb (+5) with a concentration of 10^{-2} to 10^{-3} mol/l]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2009, vol. 6, pp. 93–97. (in Russian).

15. Iorish V.S., Yungman V.S., *The electronic database «Thermal Constants of Substances»*. Available at: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>.