

УДК 546.786'742'732'562'47/49+542.06+543.421/424

Э.С. Иванцова, С.В. Радио, Г.М. Розанцев, Е.Н. Швед

АКВАПОЛИВОЛЬФРАМАТЫ d-МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ С КИСЛОТНОСТЬЮ $Z=1,00$

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Учебно-научный институт химии,
г. Винница, Украина

Проведено математическое моделирование химических равновесий в растворах ортовольфрамат-аниона WO_4^{2-} и катиона Zn^{2+} ($C(WO_4^{2-})=10^{-2}$ (моль/л), соотношение компонентов $C(Zn):C(W)=1:6$ с ионной силой $I=0,1$). В результате установлено наличие в растворе гексавольфрамат анионов $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ (в интервале кислотности $Z=n(H^+)/n(WO_4^{2-})=0,00-1,20$), паравольфрамат Б-аниона $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (при $Z=1,17$) и его протонированных форм $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$ (при $Z=1,25$ и $Z=1,33$, соответственно), которые образуются из гекса-аниона. В качестве адекватной эксперименту была выбрана модель с низким значением критериальной функции $CF=32,6$, глобальным критерием адекватности $\chi^2_{эксп}=10,03 << \chi^2_{f,\alpha=0,05}=63,99$. В интервале кислотности около $Z=1,00$ наблюдается отсутствие гетерополивольфраматоцинкатов любого состава, в том числе и структурного типа Андерсона-Эванса. При увеличении кислотности до $Z>1,30$ в растворе образуются метавольфрамат-анионы в первую очередь в монопротонированной форме $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. Установлены условия синтеза и синтезированы соли акваполивольфраматов d-металлов, у катионов которых максимально заполнены d-орбитали и электронная конфигурация $(n-1)d^{8-10}ns^0$. Показано, что в интервале кислотности $Z=0,80-1,00$ двухзарядные катионы таких металлов образуют либо гексавольфрамометаллаты структуры Андерсона-Эванса $Zn_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 20H_2O$ ($Z=1,00$; $\nu(Ni):\nu(W)=1:6$), где цинк выступает в качестве противоиона, либо смешанный паравольфрамат Б – гидроксид металла $[Me_5W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot [Me(OH)_2] \cdot mH_2O$ ($Z=0,80-1,00$; $\nu(Me):\nu(W)=1:6$), где $Me=Co, Cu, Zn, Cd$. Состав выделенных солей подтвержден методами химического анализа и колебательной спектроскопии. Идентификация аниона в составе соединений проведена с помощью характеристичных как по интенсивности, так и по положению полос ИК-спектров. Установлено, что граничной кислотностью, при которой возможно выделение смешанных солей является $Z=1,07$. В работе описаны новые методики получения солей с паравольфрамат Б-анионом, что может быть использовано для синтеза таких соединений с катионами других d-металлов.

Ключевые слова: математическое моделирование, акваполивольфраматы d-металлов, анион паравольфрамата Б, смешанные паравольфрамат Б-гидроксиды, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-34-41

Введение

На сегодняшний день состояние ионов вольфрама в водных растворах достаточно хорошо изучено, выявлены области доминирования отдельных форм ионов, показаны границы кислотности их существования [1–3]. Установлено, что в первую очередь в растворах в интервале кис-

лотности $Z=\nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-})=0,00-1,20$ образуются гексавольфрамат-анионы $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$, далее они переходят в паравольфрамат Б-анион, теоретической кислотностью образования которого является $Z=1,17$. При более высоких значениях кислотности $1,17 \leq Z \leq 1,40$ по конкурирующим реакциям могут образовываться либо

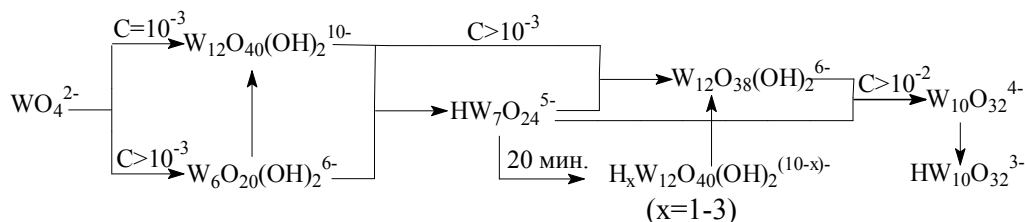
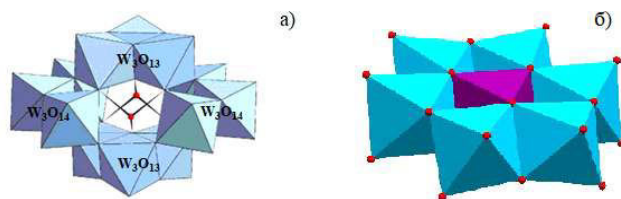


Рис. 1. Схема изменения состояния ионов вольфрама в водных растворах по мере их подкисления [2–3]

гидрогептавольфамат-анионы $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, либо протонированные анионы паравольфрамата Б, $\text{H}_n[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-n)-}$ [3]. В полученной в результате довольно детальных исследований схеме состояния ионов вольфрама в водных растворах (рис. 1) недостаточно ясна роль гексавольфрамат-аниона и отсутствие сведений о возможных анионах при низких значениях Z .

На основании такой схемы были разработаны методики синтеза, синтезированы кристаллические паравольфраматы ряда s - и d -металлов [3–6]. При этом в зонах с низким значением кислотности ($Z=0,80-1,00$) постулировалось образование смеси орто- и паравольфраматов соответствующих металлов, тогда как последние синтезировались из растворов с теоретическим значением кислотности их образования $Z=1,17$. Все они содержали в своем составе известный паравольфрамат Б – анион Липскомба (рис. 2, а).

Рис. 2. Анион паравольфрамата Б, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, аниона Андерсона–Эванса $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ (б)

Известно, что в ряде случаев при низких значениях кислотности (в области $Z=1,00$) могут образовываться гетерополивольфрамат-анионы со структурой Андерсона–Эванса. Полиоксоанионы Андерсона–Эванса построены из шести связанных ребрами октаэдров WO_6 , окружающих центральный атом с октаэдрической геометрией, что приводит к планарному расположению и D_{3d} симметрии аниона (рис. 2, б). Существует три различных способа координации атомов кислорода в структуре; шесть связанных тройным мостиком атомов кислорода ($\mu_3\text{-O}$) соединяют гетероатом и два атома W, шесть связанных двойным мостиком атомов кислорода ($\mu_2\text{-O}$) соединяют два атома W, два

конечных атома кислорода (O_t) присоединены к каждому из шести атомов W.

Классификация анионов Андерсона–Эванса [7–9] выделяет два типа структур: без протонирования центрального октаэдра с гетероатомами в высоких степенях окисления и общей формулой $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$ ($\text{X}=\text{Te}^{\text{VI}}, \text{I}^{\text{VII}}$); с протонированием центрального октаэдра и гетероатомами в низких степенях окисления $[\text{M}^{n+}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(6-n)-}$ ($\text{M}=\text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$). Оказалось, что для гетерополимолибдатов $\{\text{MMo}_6\}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{I}, \text{Pt}$) известно большее количество гетероатомов, чем для систем $\{\text{MW}_6\}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Ir}, \text{Pt}$).

Небольшое количество синтезированных при $Z=1,00$ гексаполивольфрамометаллатов оставляет возможность как для изучения поведения в подкисленном водном растворе вольфрамат-анионов в присутствии катионов металлов, так и для попыток расширить число гетероатомов в составе гетерополианионов и их солей. Практический же интерес к акваполивольфраматам, полученным при низких значениях кислотности, обусловлен перспективами их использования в первую очередь в катализе и в качестве медицинских препаратов с противоопухолевым и антивирусным эффектом.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 ($C_w=0,4053$ моль/л) был приготовлен растворением $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.») в дистиллированной воде, раствор азотной кислоты ($C=0,4174$ моль/л) получали разбавлением концентрированной HNO_3 («х.ч.», $w=63$ мас.%), а растворы катионов d -металлов ($C_{\text{Ni}}=0,1633$; $C_{\text{Zn}}=0,2330$; $C_{\text{Co}}=0,2433$; $C_{\text{Cd}}=0,2696$; $C_{\text{Cu}}=0,2113$ моль/л) готовили растворением навески кристаллогидратов («х.ч.») в дистиллированной воде. Точную концентрацию Na_2WO_4 устанавливали гравиметрически (в форме WO_3 , $\delta=0,5\%$), HNO_3 – титрованием навески перекристаллизованного декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный; $\delta=0,5\%$), а концентрацию катионов d -металлов – комплексометрическим титро-

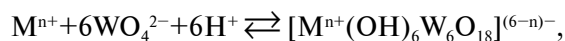
ванием раствором трилона Б: цинк и кадмий в буферном растворе с рН 10, индикатор эриохром черный Т; кобальт и никель в растворе с рН 6, индикатор мурексид; медь в буферном растворе с рН 8, индикатор мурексид ($\delta=0,8\%$). Подробные методики описаны в работах [10,11].

ИК-спектроскопический анализ

Для идентификации аниона в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры воздушно-сухих образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре FTIR Spectrum ВХП (Perkin-Elmer) в области волновых чисел 400–4000 см^{-1} . Для этого навески образцов 0,0030 г перетирали с 0,6000 г кристаллического КВг («ос.ч.») и спрессовывали в тонкие диски.

Методика синтеза солей

Для синтеза солей в растворах вольфрамата натрия ($C_w=0,10$ моль/л) создавали кислотность $Z=v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-})=1,00$ введением рассчитанного количества HNO_3 . После чего при интенсивном перемешивании добавляли по каплям стехиометрическое количество раствора катионов d-металлов. Очередная порция такого раствора добавлялась только после полного растворения образующегося осадка. Использованные значения Z соответствовали предполагаемому образованию гексавольфрамометаллат(II)-анионов $[\text{M}^{n+}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{(6-n)-}$:



$$Z = \frac{v(\text{H}^+)}{v(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{6}{6} = 1,000.$$

Синтез проводился в интервале температур вблизи стандартной (22–25°C). В случае гомогенных систем раствор исследовался рН-потенциометрическим титрованием с шагом $\Delta Z=0,02$, а по его результатам проводилось математическое моделирование. Измерения значений рН (погрешность 0,05 ед. рН) проводили на иономерах лабораторных «И-160Ми», «И-500» при температуре $25,15 \pm 0,50^\circ\text{C}$. Индикаторным электродом был стеклянный электрод марки «ЭСЛ 63-07Ср» с координатами изопотенциальной точки $\text{pH}_i 7,0 \pm 0,3$, вспомогательным – хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (насыщенный раствор KCl) марки «ЭВЛ-1М3», а незначительные отклонения температур компенсировали термокомпенсатором ТКА–7.1. Калибрование электродной системы проводили с помощью буферных растворов $\text{KH}_2\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рН 1,68), $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (рН 4,01), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рН 9,18).

Ионную силу ($I=0,1$ моль/л) во время рН-потенциометрических исследований взаимодействий создавали введением рассчитанного количества раствора KNO_3 .

В основе математической модели лежали закон действия масс и уравнения материального баланса, а измеряемым и контролируемым свойством была величина рН. Полученная система нелинейных уравнений решалась методом Ньютона (quasi-Newton) в программе CLINP 2.1. Для каждой точки титрования определялась величина $\Delta \text{pH}_i = \text{pH}_i^{\text{pac}} - \text{pH}_i^{\text{экс}}$ (pH_i – значение рН системы в i -й точке), которая не должна была превышать значение 0,15 (утроенная ошибка эксперимента). Модель считалась адекватной, если для критерия χ^2 выполнялось неравенство

$\chi_{\text{экс}}^2 < \chi_{f,\alpha=0,05}^2$, где $\chi_{f,\alpha=0,05}^2$ – 5%-я точка распределения χ^2 для $f=N-z$ степеней свободы, z – число неизвестных констант равновесия. В качестве дополнительных критериев адекватности использовались выборочные оценки коэффициента асимметрии распределения взвешенных невязок (\bar{A}), коэффициента эксцесса (γ_2), среднего значения ($\bar{\xi}$) и среднего модулей невязок ($\bar{\xi}$). Для адекватной модели выборочные значения не должны сильно отличаться от математических ожиданий (0 для \bar{A} , γ_2 и $\bar{\xi}$; 0,8 для $\bar{\xi}$). Избыточность испытываемой модели выявляли на основе сингулярного разложения матрицы Якоби $J = \|\partial A_k / \partial \lg \beta_i\|$. Математическая модель избыточной не является, если отношение минимального члена матрицы к максимальному не превышает значений $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-6}$.

В случае образования осадков гетерогенную смесь выдерживали около недели, отделяли осадок фильтрованием, промывали водой, сушили на воздухе до постоянной массы и анализировали на содержание основных компонентов.

Методика химического анализа

Анализ содержания вольфрама, d-металла, воды в каждой соли проводили по трем параллельным пробам воздушно-сухих образцов. Навески солей (~0,2000 г) обрабатывали смесью из 15 мл HCl ($w=35$ мас.%) и 5 мл HNO_3 ($w=63$ мас.%), упаривали на водяной бане до мокрого осадка, добавляли ещё 10 мл HNO_3 , упаривали практически досуха, приливали по 70 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 2 ч на водяной бане, что приводило к образованию осадка $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тогда как катионы d-металлов оставались в растворе. Осадок отделяли фильтрованием через двойной обеззоленный фильтр «синяя лента», промывали тёп-

лым раствором HNO_3 ($w=3$ мас.%), и прокаливали при 800°C до гравиметрической формы WO_3 ($\sigma=\pm 0,15\%$).

К упаренному практически досуха фильтрату прибавляли дистиллированную воду до конечного объёма 100 мл и определяли содержание металла титрованием раствором трилона Б ($\sigma=\pm 0,2\%$). Содержание воды ($\sigma=\pm 0,15\%$) в составе синтезированных солей устанавливали по потере массы после прокаливания точных навесок при 500°C [10].

Результаты и их обсуждение

Изучение взаимодействия в растворах подкисленного вольфрамата натрия, содержащего катионы двухзарядных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) показало, что их можно разделить на три группы в зависимости от характера полученного после взаимодействия раствора:

- при добавлении раствора двухзарядного катиона раствор оставался гомогенным (Ni^{2+} , Zn^{2+});
- при добавлении раствора катиона образовалась гетерогенная смесь (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+});
- при смешивании гомогенных растворов Ni^{2+} и Zn^{2+} образовывалась гетерогенная смесь.

Далее образовавшийся подкисленный гомогенный раствор, содержащий анионы цинка и вольфрама, подвергался рН-потенциометрическому титрованию как в кислую, так и в щелочную область. На кривой титрования (рис. 3) наблюдается один растянутый скачок рН в зоне образования гекса- и паравольфрамат-анионов и отсутствуют скачки, свидетельствующие о возможных образованиях гетерополианионов с участием катиона Zn^{2+} . Поэтому при создании математических моделей в первую очередь использовались реакции образования изополивольфрамат-анионов, установленные при исследовании состояния ионов вольфрама(VI) в водных растворах. Предполагаемый гетерополианион со структурой Андерсона–Эванса вводился в состав модели только во вторую очередь и во всех случаях был в дальнейшем исключен по причине избыточности модели к данному аниону. Аналогичная участь постигла гепта- и декавольфрамат-анионы, введение которых в модель существенно ухудшало ее статистические параметры, либо по глобальному критерию адекватности, либо по избыточности. В конечном итоге в качестве адекватной эксперименту была выбрана модель с низким значением критериальной функции (criterion function) $\text{CF}=32,6$, глобальным критерием адекватности $\chi_{\text{эксп}}^2 = 10,03 \ll \chi_{f,\alpha=0,05}^2 = 63,99$, которая включала следующие реакции образования изополиволь-

фрамат-анионов, представленные в виде уравнений реакций и диаграммы распределения ионов (рис. 4):

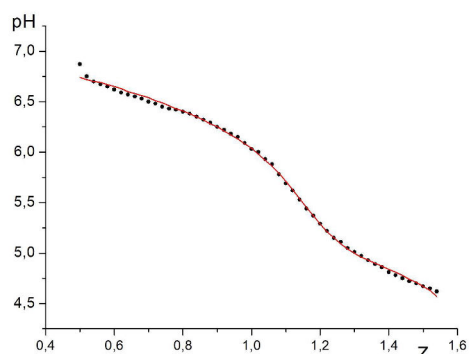
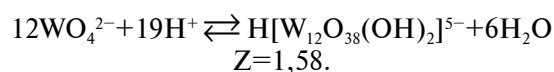
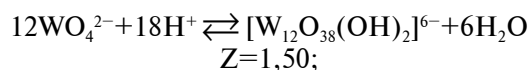
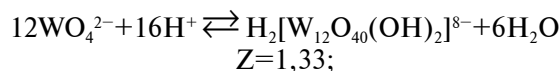
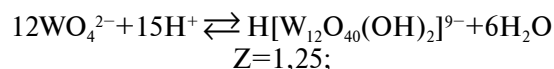
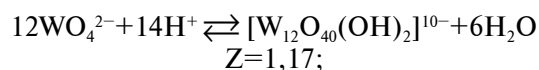
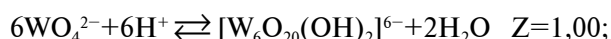


Рис. 3. Интегральные точки и кривые титрования (линия) $C(\text{WO}_4^{2-})=0,1000$ моль/л ($Z=1,00$)

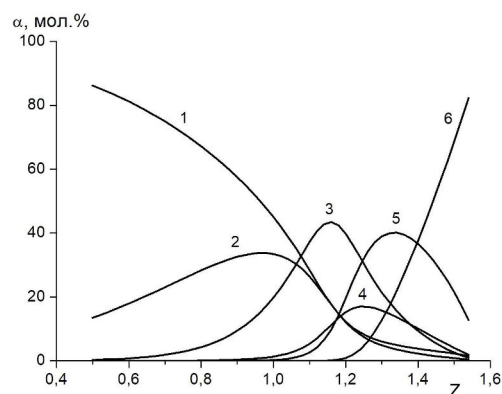


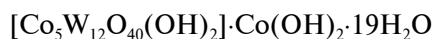
Рис. 4. Диаграмма распределения ионов в растворе:
1 – WO_4^{2-} ; 2 – $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; 3 – $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$;
4 – $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$; 5 – $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$;
6 – $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$

Обращает на себя внимание образование в растворе дигидропаравольфрамат Б-аниона, для которого в последние годы было синтезировано ряд солей [12,13]. При упаривании этого раствора из него были получены бесцветные кристаллические осадки (выход 70%), которые по составу могут отвечать либо двойному паравольфрамат Б-гидроксиду $[\text{Zn}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (вычислено (мас.%) ZnO 12,94; WO_3 73,70; H_2O 13,36), либо гексавольфрамату цинка $\text{Zn}_3[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (вычислено (мас.%) ZnO 12,88; WO_3 73,77; H_2O 13,35), о чем свидетельствуют результаты элементного анализа для бесцветных кристаллов соли (найдено (мас.%) ZnO 13,23; WO_3 74,12; H_2O 12,28).

Идентификация аниона методом ИК-спектроскопии показала наличие в составе соли паравольфрамат Б-аниона, имеющего характеристичный спектр как по положению полос, так и по их интенсивности (рис. 5). Таким образом, синтезированное соединение относится к двойному паравольфрамат Б-гидроксиду цинка.

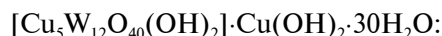
В случае катионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} гомогенные растворы получить не удалось, так как при добавлении около половины требуемого до соотношения $\text{C}(\text{Me}^{2+})\text{:C}(\text{WO}_4^{2-})=1\text{:}2$ количества катиона образовывались розовый (Co^{2+} , выход 75%), зелёный (Cu^{2+} , выход 65%) или бесцветный (Cd^{2+} , выход 63%) осадки, химический и ИК-спектроскопический (рис. 6) анализ которых свидетельствует об образовании двойного паравольфрамат Б-гидроксида металла.

Для розовых кристаллов соли



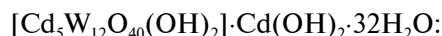
рассчитано (мас.%) CoO 12,46; WO_3 77,07; H_2O 10,47; найдено (мас.%) CoO 12,68; WO_3 76,52; H_2O 9,95.

Для зелёных кристаллов соли



рассчитано (мас.%) CuO 14,16; WO_3 70,72; H_2O 15,12; найдено (мас.%) CuO 13,90; WO_3 69,50; H_2O 15,42.

Для бесцветных кристаллов соли



рассчитано (мас.%) CdO 18,50; WO_3 66,80; H_2O 14,70; найдено (мас.%) CdO 18,12; WO_3 66,87; H_2O 14,98.

Известно, что анион структуры Андерсона-Эванса, ожидавшийся, но не образовавшийся в случае катиона цинка легко получается с катионом Ni^{2+} . Можно было ожидать, что при смешивании растворов цинка и никеля, полученных из подкисленных до $Z=1,00$ растворов вольфрамата натрия возможно образование в растворе гетерополианионов Андерсона-Эванса со смешанным $[\text{aZn}+(1-\text{a})\text{Ni}]^{2+}$ гетероатомом. Однако при таком сливании был получен жёлтый осадок (выход 82%), элементный анализ которого: найдено (мас.%) $(\text{NiO}, 2\text{ZnO})$ 11,60; WO_3 67,82; H_2O 19,93, также может соответствовать образованию двойного паравольфрамат Б-гидроксида никеля-цинка. Однако ИК-спектроскопический анализ однозначно указывает на наличие в составе этой соли гетерополианиона Андерсона-Эванса (рис. 7). В таком случае, цинк, скорее всего, находится во внешней сфере комплекса как противоион, а соль имеет молекулярную формулу $\text{Zn}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, рассчитано (мас.%) для желтых кристаллов соли: NiO 3,67; ZnO 7,93; WO_3 68,14; H_2O 20,26.

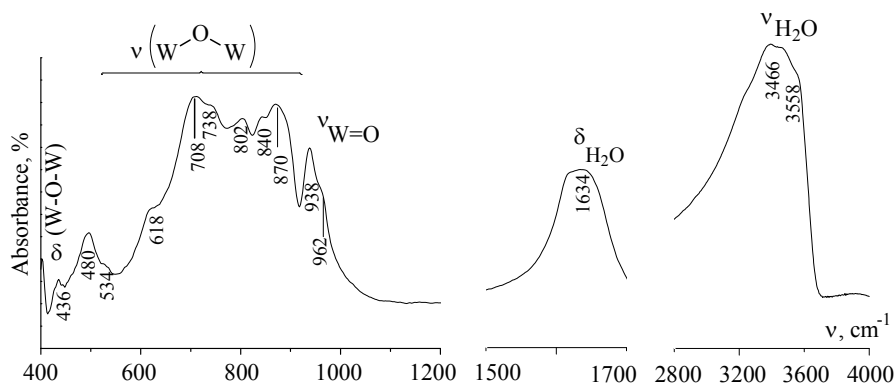


Рис. 5. ИК-спектр $[\text{Zn}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot 26\text{H}_2\text{O}$

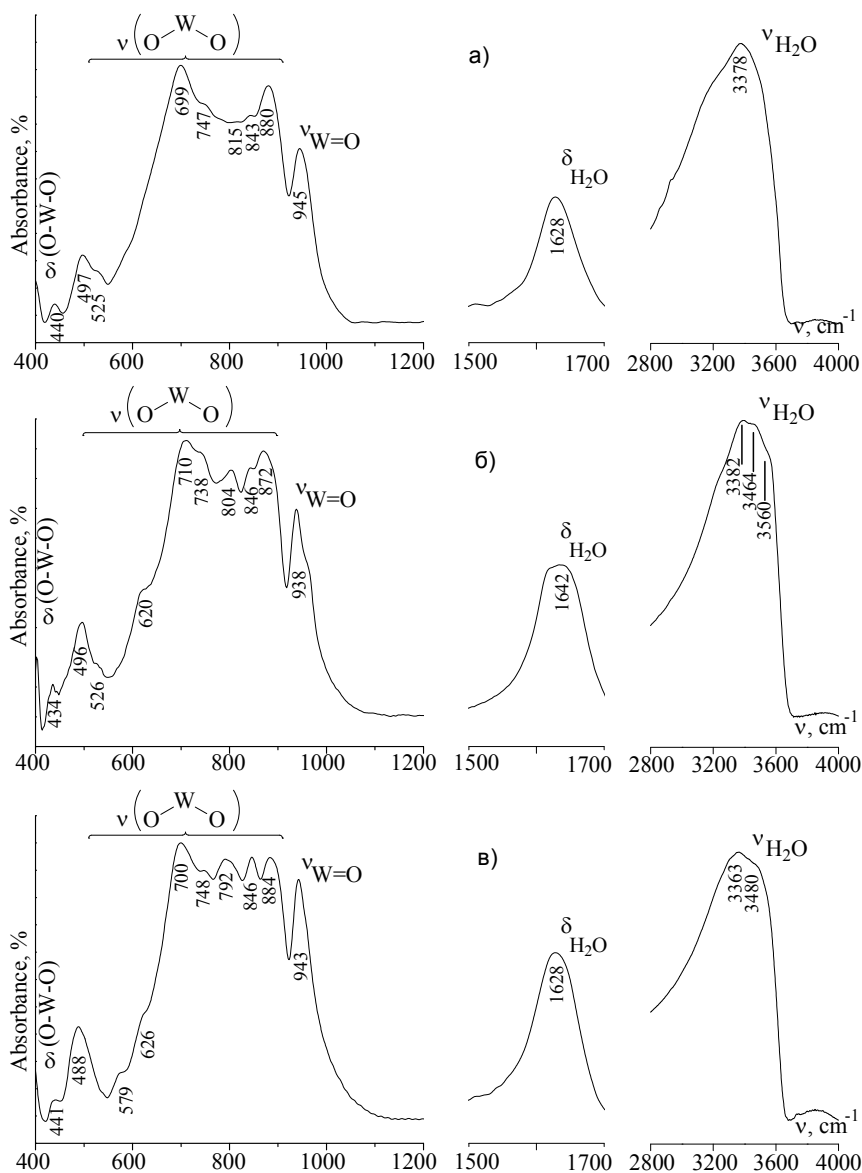


Рис. 6. ИК-спектры а) $[\text{Co}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, б) $[\text{Cu}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, в) $[\text{Cd}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

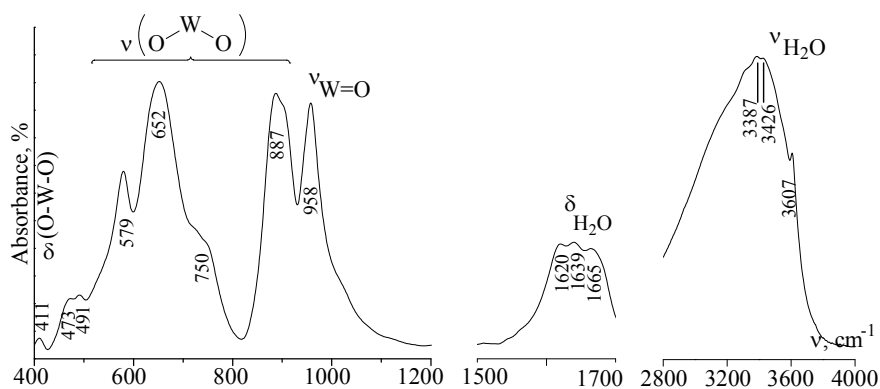


Рис. 7. ИК-спектр $\text{Zn}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Заключення

Математическим моделюванням по даним рН-потенциометричного титрування показано, що в изученому подкисленному розстворі, що містить ортовольфрамат-аніони та катіони цинка, не утворюються гексавольфрамат-аніони структурного типу Андерсона-Еванса, а відбувається поліконденсація з утворенням ізополівольфрамат-аніонів. Розроблено умови синтезу та синтезовані нові паравольфрамат Б-гідроксиди кобальта, міді, цинка, кадмія, аніон в яких ідентифікований методом ІК-спектроскопії. Показано, що введення цинка в розчин гексавольфрамат-аніона не призводить до ізоморфного заміщення нікеля на цинк в складі гетерополіаніона. Методом ІК-спектроскопії показано належність гетерополіаніона в синтезованому з такого розчину сполученні до структури Андерсона-Еванса, а цинк виступає як протівіон. Предложені в роботі нові методи отримання паравольфрамат Б-гідроксидів можуть бути використані для синтезу солей з катіонами різних d-металлів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Glemser O., Tytko K.H.* Nachweis eines Tetrawolframations $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$ als primäres Aggregationsprodukt bei der Isopolywolfram-Bildung // *Z. Naturforsch.* – 1969. – Vol.24b. – No. 7. – P.648.
2. *Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю. В.* Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе // *Журн. неорг. химии.* – 1998. – Т.43. – № 11. – С.1894-1899.
3. *Equilibrium* in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate В $Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$ / *Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M.* // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol.63. – No. 10. – P.1678-1689.
4. *Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers* / *Sun C.-Y., Liu S.-X., Xie L.-H., Wang C.-L., Gao B., Zhang C.-D., Su Z.-M.* // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol.179. – No. 7. – P.2093-2100.
5. *Crystal structure of nickel paratungstate В $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$* / *Radio S.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Shishkin O.V.* // *J. Struct. Chem.* – 2011. – Vol. 52. – No. 1. – P.111-117.
6. *Phase formation in the $Ni^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ system (Z=1.00). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungsten nickelate(2+) $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$* / *Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.V.* // *J. Struct. Chem.* – 2009. – Vol.50. – No. 2. – P.296-305.
7. *Dey K.C., Sharma V.* Synthesis and characterization of Cu(II) substituted hexa tungstate and molybdate of the Anderson type anion $[Xn^+M_6O_{24}]^{-(12-n)}$ // *E-Journal of Chemistry.* – 2008. – Vol.5. – No. S1. – P.1021-1024.
8. *Wang S.-M., Chen W.-L., Wang E.-B.* Two chain like B-type-Anderson-based hybrids synthesized in choline chloride/urea eutectic mixture // *J. Cluster Sci.* – 2010. – Vol.21. – P.133-145.
9. *New supramolecular hybrids based on A-type Anderson polyoxometalates and Mn-Schiff-base complexes* / *Wua Q., Lin S.-W., Li Y.-G., Wang E.-B.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – Vol.382. – P.139-145.
10. *Шарло Г.* Методи аналітичної хімії. Колический аналіз неорганічних сполучення. – М.: Хімія, 1965. – 975 с.
11. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометричне титрування. – М.: Хімія, 1970. – 360 с.
12. *A novel cation induced polymeric chain in $Na_8\{[Cu(gly)_2]_2\{H_2(H_2W_{12}O_{42})\}\} \cdot 24H_2O$: hydrothermal synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structure analysis* / *Dutta D., Maity D., Ali M., Drew M.G.B., Mondal S., Mukherjee M.* // *Trans. Met. Chem.* – 2008. – Vol.33. – No. 3. – P.347-351.
13. *A novel layer formed by paradodecatungstate clusters and $\{Cu(en)_2\}^{2+}$ bridging groups: synthesis and characterization of $[Cu(en)_2]_4(H_4W_{12}O_{42}) \cdot 9H_2O$* / *He L.-W., Lin B.-Z., Liu X.-Z., Huang X.-F., Feng Y.-L.* // *Solid State Sci.* – 2008. – Vol.10. – No. 3. – P.237-243.

Поступила в редакцію 28.09.2018

АКВАПОЛІВОЛЬФРАМАТИ d-МЕТАЛІВ В РОЗЧИНІ З КИСЛОТНІСТЮ Z=1,00

Е.С. Іванцова, С.В. Радіо, Г.М. Розанцев, О.М. Швед

Виконано математичне моделювання хімічних рівноваг в розчинах ортовольфрамат-аніона WO_4^{2-} і катіона Zn^{2+} ($C(WO_4^{2-})=10^{-2}$ моль/л, співвідношення компонентів $C(Zn):C(W)=1:6$ з іонною силою $I=0,1$). У результаті встановлено наявність в розчині гексавольфрамат-аніонів $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ (в інтервалі кислотності $Z=\sqrt{H^+}/\sqrt{WO_4^{2-}}=0,00-1,20$), паравольфрамат Б-аніона $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (за $Z=1,17$) та його протонованих форм $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$ (за $Z=1,25$ і $Z=1,33$, відповідно), які утворюються з гекса-аніона. Як адекватну експерименту була обрана модель з низьким значенням критеріальної функції $CF=32,6$, глобальним критерієм адекватності $\chi^2_{експ}=10,03 << \chi^2_{f,\alpha=0,05}=63,99$. В інтервалі кислотності біля $Z=1,00$ спостерігається відсутність гетерополівольфраматцинкатів будь-якого складу, в тому числі і структурного типу Андерсона-Еванса. При збільшенні кислотності до $Z>1,30$ в розчині утворюється метавольфрамат-аніон, в першу чергу, в монопротонованій формі $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{8-}$. Встановлені умови синтезу та синтезовані солі акваполівольфраматів d-металлів, у катіонів яких максимально заповнені d-орбіталі та електронна конфігурація $(n-1)d^{8-10}ns^0$. Показано, що в інтервалі кислотності $Z=0,80-1,00$ двозарядні катіони

таких металів утворюють або гексавольфрамометалати зі структурою Андерсона–Еванса $Zn_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 20H_2O$ ($Z=1,00$; $\nu(Ni):\nu(W)=1:6$), де цинк виступає як протіон, або змішаний паравольфрамат Б–гідроксид металу $[Me_3W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot [Me(OH)_2] \cdot mH_2O$ ($Z=0,80-1,00$; $\nu(Me):\nu(W)=1:6$), де $Me=Co, Cu, Zn, Cd$. Склад одержаних солей підтверджений методами хімічного аналізу та коливальної спектроскопії. Ідентифікація аніона у складі сполук здійснена за допомогою характеристичних як за інтенсивністю, так і за положенням смуг поглинання ІЧ-спектрів. Встановлено, що граничною кислотністю, за якою можливо добування змішаних солей, є $Z=1,07$. В роботі описані нові методи одержання солей з паравольфрамат Б–аніоном, що може бути використано для синтезу таких сполук з катіонами інших d-металів.

Ключові слова: математичне моделювання, акваполівольфрамат d-металів, паравольфрамат-аніон, змішані паравольфрамат Б–гідроксиди, ІЧ-спектроскопія.

AQUAPOLYUNGSTATES OF d-METALS IN A SOLUTION WITH ACIDITY $Z=1.00$

E.S. Ivantsova, S.V. Radio, G.M. Rozantsev, E.N. Shved

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

The results of mathematical modeling of chemical equilibrium in solutions containing orthotungstate-anion WO_4^{2-} and cation Zn^{2+} ($C(WO_4^{2-})=10^{-2}$ mol/L, $C(Zn):C(W)=1:6$ and ionic strength $I=0.1$) showed the presence of the following anions: hexatungstate-anions $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ in the acidity range $Z=\nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-})=0.00-1.20$; paratungstate B–anions $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ if $Z=1.17$; and its two protonated forms $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$ at $Z=1.25$ and $Z=1.13$, respectively, which are formed from hexa-anions. A model with a low criterion function value $CF=32.6$ and a global adequacy criterion $\chi^2=10.03 < \chi^2_{f,\alpha=0.05}=63.99$ was accepted as adequate to the experiment results. There are no heteropolytungstate–zincates of any compositions, including the Anderson–Evans structural type, in the acidity range of $Z \approx 1.00$. At an increased acidity ($Z > 1.30$), the formation of metatungstate anions is observed, principally in the monoprotonated form $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. The synthesis conditions were determined and aquapolytungstates salts of d-metals were synthesized that contain cations with a maximum filling of d-orbitals and $(n-1)d^{8-10}ns^0$ electronic configuration. In the acidity range $Z=0.80-1.00$, two-charged cations of these metals form either Anderson–Evans hexatungsten metallates $Zn_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 20H_2O$ ($Z=1.00$; $\nu(Ni):\nu(W)=1:6$), where zinc is a counterion, or mixed paratungstate B–metal hydroxide $[Me_3W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot [Me(OH)_2] \cdot mH_2O$ ($Z=0.80-1.00$; $\nu(Me):\nu(W)=1:6$), where $Me=Co, Cu, Zn$ or Cd . The compositions of the obtained salts were confirmed by the methods of chemical analysis and vibrational spectroscopy. The identification of anion in compounds was performed using IR bands, which are characteristic in terms of their intensity and position. It has been found that the value $Z=1.07$ is the boundary acidity which allows obtaining mixed salts. New methods of fabrication of salts with paratungstate B–anions were described, which can be used for the synthesis of compounds with d-metals cations.

Keywords: mathematical modeling; d-metal aquapolytungstate; paratungstate–anion; mixed paratungstate B–hydroxides; IR spectroscopy.

REFERENCES

- Glemser O., Tytko K.H. Nachweis eines Tetrawolframprodukt bei der Isopolywolfram-Bildung. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1969, vol. 24b, pp. 648-648.
- Sazonova O.I., Rozantsev G.M., Kholin Y.V. Some refinements of tungsten (6) ion state in aqueous solution. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1998, vol. 43, no. 11, pp. 1894-1899.
- Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate anion: synthesis of Co(II) isopolytungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, vol. 63, pp. 1678-1689.
- Sun C.-Y., Liu S.-X., Xie L.-H., Wang C.-L., Gao B., Zhang C.-D., Su Z.-M. Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, pp. 2093-2100.
- Radio S.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Shishkin O.V. Crystal structure of nickel paratungstate B $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$. *Journal of Structural Chemistry*, 2011, vol. 52, pp. 111-117.
- Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.B. Phase formation in the $Ni^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ system ($Z=1.00$). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungsten nickelate(2+) $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$. *Journal of Structural Chemistry*, 2009, vol. 50, pp. 296-305.
- Dey K.C., Sharma V. Synthesis and characterization of Cu(II) substituted hexa tungstate and molybdate of the Anderson type anion $[Xn^+M_6O_{24}]^{-(12-n)}$. *E-Journal of Chemistry*, 2008, vol. 5, pp. 1021-1024.
- Wang S.-M., Chen W.-L., Wang E.-B. Two chain like B-type-Anderson-based hybrids synthesized in choline chloride/urea eutectic mixture. *Journal of Cluster Science*, 2010, vol. 21, pp. 133-145.
- Wua Q., Lin S.-W., Li Y.-G., Wang E.-B. New supramolecular hybrids based on A-type Anderson polyoxometalates and Mn–Schiff-base complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 2012, vol. 382, pp. 139-145.
- Sharlo G., *Metody analiticheskoi khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry: quantitative analysis of inorganic compounds]. Khimiya, Moscow, 1965. 975 p. (in Russian).
- Shartsenbax G., Flashka G., *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Khimiya, Moscow, 1970. 360 p. (in Russian).
- Dutta D., Maity D., Ali M., Drew M.G.B., Mondal S., Mukherjee M. A novel cation induced polymeric chain in $Na_8\{[Cu(gly)_2]_2(H_2(H_2W_{12}O_{42}))\} \cdot 24H_2O$: hydrothermal synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structure analysis. *Transition Metal Chemistry*, 2008, vol. 33, pp. 347-351.
- He L.-W., Lin B.-Z., Liu X.-Z., Huang X.-F., Feng Y.-L. A novel layer formed by paradodecatungstate clusters and $\{Cu(en)_2\}^{2+}$ bridging groups: synthesis and characterization of $\{[Cu(en)_2]_4(H_4W_{12}O_{42})\} \cdot 9H_2O$. *Solid State Sciences*, 2008, vol. 10, pp. 237-243.