

ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТИ СТРОНЦІУ В ПІДКИСЛЕНИХ РОЗЧИНАХ І ТВЕРДІЙ ФАЗІ

Цабак Н.Г.¹, Кордун О.М.¹, Дуванова Е.С.¹, Радіо С.В.¹, Розанцев Г.М.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
tsabak.n@donnu.edu.ua

Поліоксометалати відносяться до метал-кисневих сполук з унікальним структурним різноманіттям та цікавими фізико-хімічними властивостями, що дозволяє використовувати їх у каталізі, медицині та матеріалознавстві. Враховуючи це, розробка нових методик синтезу, характеристика будови та властивостей цього класу сполук є актуальною задачею і метою проведення досліджень.

Існує декілька способів синтезу ізополівольфраматів d-металів, проте найкращим є добування в результаті самозборки в підкислених до потрібної величини кислотності ($Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$) водних розчинах. В розчинах з низькою кислотністю при додаванні катіонів, в тому числі Co^{2+} , існує можливість утворення ряду ізо- і навіть гетерополісполук. Враховуючи, що катіон неможливо додати до вихідного розчину WO_4^{2-} через утворення гетерогенної системи, мало сенс підкислити розчин ортовольфрамат-аніону до $Z = 1,00$, додати катіон Sr^{2+} , а потім вивчати комплексоутворення в гомогенній системі, варіюючи кислотність та лужність середовища.

З цією метою вивчені взаємодії у водному розчині системи $Sr^{2+} - WO_4^{2-} - H^+$ ($Z = 1,00$) – H_2O методом рН-потенціометричного титрування. Для цього готували вихідний розчин $Sr(NO_3)_2$ ($C_{Sr} = 0,00835$ моль/л), Na_2WO_4 ($C_W = 0,05$ моль/л), HNO_3 ($C_{H^+} = 0,05$ моль/л) за кислотності $Z = 1,00$, з якого відбирали аліквоту для титрування. Йонні сили $I = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$ (моль/л) в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 моль/л розчину $NaNO_3$ (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,00 - 1,68$ і $Z = 1,00 - 0,74$ відповідно.

З числа апробованих моделей у якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої входили йонні пари Sr^{2+} , $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, Sr^{2+} , $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, Sr^{2+} , $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, Sr^{2+} , $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterionfunction) $CF=28,73$, непоганий глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 8,34 < \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 60,47$, і не є надлишковою. Отримані під час моделювання значення логарифмів концентраційних констант утворення аніонів для відповідних значеннях йонної сили далі були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$, методом Пітцера шляхом екстраполяції залежності $\lg K_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л. Також були розраховані значення стандартних енергій Гіббса утворення частинок.

Частинки, що містять паравольфрамат Б-аніон існують в широкому інтервалі кислотності ($Z = 1,00 - 1,30$), тому була здійснена спроба виділити сіль з паравольфрамат Б-аніоном. Для цього за кімнатної температури водний розчин натрію вольфрамату підкисляли оцтовою кислотою ($Z = 1,00$) та додавали розчин стронцію (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(HNO_3) = 0,1$ моль/л; $C(Sr(NO_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В результаті через тиждень виділені червоно-рожеві кристали. Однофазність і склад виділеної солі $Na_4Sr_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24,5H_2O$ встановлені методами хімічного елементного аналізу. Наявність паравольфрамат Б-аніону в складі солі показано методом ІЧ-спектроскопії.