

**ПОЛЮКСОВОЛЬФРАМАТИ КОБАЛЬТУ В ПІДКИСЛЕНИХ РОЗЧИНАХ
І ТВЕРДІЙ ФАЗІ**

Дюбанов В. В., Дуванова Е. С., Поліщук О. Р., Попова А. В., Радіо С. В., Розанцев Г. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна
dubanov.v@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 найкращім 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 Co^{2+} , а потім вивчати комплексоутворення в гомогенній системі, варіюючи кислотність та лужність середовища.

З цією метою вивчені взаємодії у водному розчині системи $Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) - H_2O$ методом рН-потенціометричного титрування. З цією метою готували вихідний розчин $Co(NO_3)_2(C_{Co} = 0,00835 \text{ моль/л})$, $Na_2WO_4(C_w = 0,05 \text{ моль/л})$, $HNO_3(C_H = 0,05 \text{ моль/л})$ за кислотності $Z = 1,00$, з якого відбирали аліквоту для титрування. Йонні сили $I = 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 \text{ (моль/л)}$ 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 $[Co^{2+}, W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $[Co^{2+}, HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[Co^{2+}, H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{6-}$, $[Co^{2+}, H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{6-}$. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function) $CF = 28,73$, непоганий глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 8,34 \ll \chi^2_f, \alpha = 0,05 = 60,47$, і не є надлишковою. Отримані під час моделювання значення логарифмів концентраційних констант утворення аніонів для відповідних значення йонної сили дали були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^\circ$, 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 кобальту (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(CH_3COOH) = 0,1 \text{ моль/л}$; $C(Co(NO_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. В результаті через тиждень виділені червоно-рожеві кристали. Однофазність і склад виділеної солі $Na_4Co_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24,5H_2O$ встановлені методами хімічного аналізу та скануючою електронною мікроскопією. Наявність паравольфрамат Б-аніону в складі солі показано методом ІЧ-спектроскопії.