

**ВЗАЄМОДІЯ КАТІОНІВ КАЛЬЦІЮ З ОРТОВОЛЬФРАМАТ-АНІОНАМИ
ПРИ $Z = 1,00-1,50$**

Цабак Н. Г., Кордиш О. М., Дуванова Е. С., Книжник І. А., Радіо С. В., Розанцев Г. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
tsbak.n@donnu.edu.ua

Полюксометалати – комплекси перехідних металів, які демонструють широке розмаїття структур і властивостей, які і зумовлюють перспективи їх застосування. Наприклад, ці сполуки здатні інгібувати серію біологічно важливих ферментів, включаючи фосфатази, і таким чином можуть впливати на багато біохімічних процесів. Також, слід зазначити, що вольфрамати з катіонами лужноземельних металів використовуються для розробки пікосекундних та наносекундних ПКР-лазерів. Цілком ймовірно, що й ізополівольфрамати лужноземельних металів у перспективі можуть розширити ці галузі застосування. Разом з тим повідомлялося тільки про доволі обмежену кількість виділених та вивчених сполук, незважаючи на широкі перспективи їх синтезу. Для створення методик таких синтезів треба було з'ясувати зони домінування ПА у вихідних розчинах.

З цією метою вивчалися взаємодії у водному розчині системи $\text{Ca}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+(Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ методом рН-потенціометричного титрування. Для цього використовувався вихідний розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0083$ моль/л), Na_2WO_4 ($C_w = 0,0500$ моль/л), HNO_3 ($C_{\text{H}^+} = 0,0500$ моль/л) за кислотності $Z = 1,00$, з якого відбиралися аліквоти для титрування. Йонні сили $I = 0,10 \pm 0,50$ моль/л в розчині створювалися безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 моль/л розчину NaNO_3 (ч.д.а.). Вихідний розчин титрувався з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,00-1,60$ і $Z = 1,00-0,70$ відповідно.

З числа апробованих моделей у якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої входили йонні пари між катіонами кальцію (II) та ізополівольфрамат-аніонами Ca^{2+} , $[\text{H}_a\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$, де $a = 0 \div 3$, а також метавольфрамат-аніоном Ca^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function) $\text{CF} = 48,92$, задовільний глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 16,88 \ll \chi^2_{f, a=0,05} = 82,53$, 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 $\text{lg}K^0$, методом Пітцера шляхом екстраполяції залежності $\text{lg} K_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л. Для використання розрахунків можливості перебігу процесів були розраховані значення стандартних енергій Гіббса утворення йонних пар.

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 нітратною кислотою ($Z = 1,00$) та додавали розчин кальцію (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = C(\text{HNO}_3) = 0,1$ моль/л; $C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В результаті через тиждень виділені безбарвні кристали. Однофазність і склад виділеної солі $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ встановлені методами хімічного елементного аналізу. Наявність паравольфрамат Б-аніону в складі солі показано методом ІЧ-спектроскопії.