

СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ Б-КАДМІЮ

Щипіна К. П., Лучко М. В., Книжник І. А., Попова А. В., Дуванова Е. С., Радіо С. В.,
Розанцев Г. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
shchipina.k@donnu.edu.ua

Синтез, характеристика будови та властивостей поліоксометалатів викликають велику цікавість із огляду перспектив їх практичного застосування в багатьох галузях науки, техніки та медицини, включаючи створення препаратів для протипірсної хіміотерапії ВІЛ-СНІДу та раку.

Ізополівольфрамати d-металів синтезують або за обмінною реакцією з відповідних ізополіаніонів, або в результаті самозборки в підкислених до потрібної величини кислотності ($Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$) водних розчинах. Останній спосіб синтезу є більш простим, недовготривалим, мінімально енерговитратним і не потребує попередньої кристалізації солі лужного металу або амонію з ізополіаніоном. Якщо врахувати той факт, що області існування ізополіаніонів досить протяжні, то синтези можна проводити в широкому інтервалі рН розчину, який задається різною величиною Z .

Відомо, що паравольфрамат-аніони з різним ступенем протонування $[H_nW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-n)-}$ утворюються в розчинах з кислотністю від 1,00 до 1,40 у випадку $n \leq 3$: $Z = 1,17$ $n = 0$; $Z = 1,25$ $n = 1$; $Z = 1,33$ $n = 2$; $Z = 1,42$ $n = 3$. Таку стехіометрію вихідних речовин реакцій $12WO_4^{2-} + (14+n)H^+$ і солі що в ній утворюється вже досліджено для $Z \geq 1,17$, тоді як питання про інтервал $1,0 \leq Z \leq 1,17$ ще залишається не з'ясованим.

Методом рН-потенціометричного титрування із наступним моделюванням за допомогою програми CLINP 2.1 показано, що в розчині, в якому крім ортовольфрамат-аніонів присутні катіони кадмію у мольному співвідношенні $C(Cd^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1 : 6$, зберігаються протоновані паравольфрамат-аніони, тоді як очікувані аніони будови Андерсона не були зафіксовані. Крім того показано, що в розчині відсутні йонні пари типу $Cd^{2+}(CdOH^+)$, $[H_nW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-n)-}$.

Для підтвердження результатів моделювання проведено синтез за кімнатної температури, для цього водний розчин натрію вольфраму підкисляли оцтовою кислотою ($Z = 1,00$) та додавали розчин кадмію (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(CH_3COOH) = 0,1$ (моль/л); $C(Cd(NO_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2}$ (моль/л). В результаті через 12 годин було помічено утворення безбарвної солі, голчастого габітусу. Осад витримували за кімнатної температури ще протягом трьох днів для укрупнення. Хімічним аналізом було показано, що їй відповідає молекулярна формула $Na_2[Cd_4W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 10,5H_2O$. Паравольфрамат Б-аніон в складі солі ідентифіковано методом ІЧ-спектроскопії.