

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГ УТВОРЕННЯ ПОЛЮКСОВОЛЬФРАМАТІВ БАРІЮ В ПІДКИСЛЕНИХ РОЗЧИНАХ ОРТОВОЛЬФРАМАТУ НАТРІЮ ТА ЇХ ВИДІЛЕННЯ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

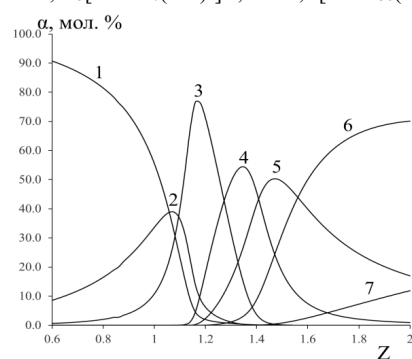
Книжник І. А., Кордиш О. М., Дуванова Е. С., Радіо С. В., Розанцев Г. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
knyzhnyk.i@donnu.edu.ua

Вивчення фізико-хімічних властивостей розчинів ізополівольфраматів (ІПВ) та розробка нових методик виділення їх у твердій фазі набувають значної актуальності, оскільки використання солей ІПВ у промисловості в ролі каталізаторів органічного синтезу, у мікробіології та медицині у якості антимікробних та антивірусних препаратів, потребують синтезу нових матеріалів для досліджень. В такому плані описані в цій роботі дослідження є актуальними як в теоретичному, так і в практичному аспектах.

Проведено дослідження стану іонів W(IV) у підкислених розчинах ортовольфрамату натрію в присутності катіонів Ba^{2+} методом потенціометричного титрування з подальшим виділенням ІПВ з розчину відповідно отриманих діаграм розподілу іонів. Методом кондуктометричного титрування було встановлено співвідношення іонів, за якого спостерігається взаємодія між ними $v(WO_4^{2-}) : v(Ba^{2+}) = 12 : 1$, за якого й проводили потенціометричне дослідження системи.

Системи $Na_2WO_4 - H_2O - HNO_3 - NaNO_3 - Ba(NO_3)_2$ з концентрацією ортовольфрамат аніонів $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, у якій іонні сили $I = 0,1-0,3$ (з кроком $0,05$) створювали відповідними об'ємами розчину $NaNO_3$ ($2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), титрували розчинами HNO_3 , в інтервали кислотностей $Z = 1,00 - 2,00$, та $NaOH$, $-Z = 1,00 - 0,60$ з кроком $\Delta Z = 0,02$.

Математичне моделювання з використанням програмного застосунку CLINP 2.1 дало змогу отримати адекватну ненадлишкову модель, у яку входили наступні іонні пари: $BaOH^+$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, Ba^{2+} , $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, Ba^{2+} , $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, Ba^{2+} , $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, Ba^{2+} , $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, Ba^{2+} , $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Статистичні



Діаграма розподілу частинок у досліджуваному розчині:

- 1 – WO_4^{2-} ; 2 – $BaOH^+$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$;
- 3 – Ba^{2+} , $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$;
- 4 – Ba^{2+} , $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$;
- 5 – Ba^{2+} , $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$;
- 6 – Ba^{2+} , $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$;
- 7 – Ba^{2+} , $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$

параметри цієї моделі: $CF = 23,56$, $\chi^2_{\text{exp.}} < \chi^2_{\text{r.}}$, $\alpha = 0,05$ ($3,79 < 84,82$) свідчать про те, що вона добре описує експериментальні дані. З використанням розрахованих для цієї моделі логарифмів концентраційних констант утворення іонних пар з мономерних іонів за $I = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ було побудовано діаграму розподілу цих частинок залежно від Z .

За різних значень Z з підкислених нітратною кислотою водних розчинів ортовольфрамату натрію складу WO_4^{2-} ($0,1000 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) – H^+ ($0,1170$; $0,1250$; $0,1330 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) – Ba^{2+} ($0,0083 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) – H_2O було виділено барій(II)-вмісні паравольфрамати Б: $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ ($Z = 1,17$), $Na_4Ba_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$ ($Z = 1,25$), $Na_2Ba_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ ($Z = 1,33$).

Наявність паравольфрамат Б-аніону в складі солей ідентифіковано методом ІЧ-спектроскопії.