

ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ ІЗОПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТІВ КУПРУМУ(II) У ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНАХ ОРТОВОЛЬФРАМАТУ НАТРІЮ

Попова А. В., Книжник І. А., Радіо С. В., Розанцев Г. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
popova-a@donnu.edu.ua

Ізополіоксовольфрамат знайшли своє застосування в багатьох сферах, серед яких слід виділити: каталіз, біологію, аналітичну хімію, матеріалознавство, медицину, електрохімію, фотохімію та магнетохімію. Одним із основних методів їх отримання є поліконденсація у водних розчинах. Аналіз стану йонів W(VI) у водних розчинах показав, що часто не вдається отримати в розчині деякі з бажаних аніонів. Так $W_{10}O_{32}^{4-}$ повністю гідролізується до $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ в розведених розчинах й існує тільки при $C > 0,1$ моль/л, а $W_6O_{19}^{2-}$ у водному розчині взагалі не виявлений тоді, як використання водно-органічних середовищ може стабілізувати ці аніони.

У роботі методами рН-потенціометричного титрування і математичного моделювання з використанням програми CLINP 2.1 було досліджено взаємодії в системі $Na_2WO_4 - HCl - Cu(Cl)_2 - ДМФА - NaCl$ в інтервалі кислотності $Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-}) = 0,05 - 2,50$ при іонній силі $I = 0,30$ та температурі $25^\circ C$. Початкова концентрація ортовольфрамат-аніону в системі становить $0,01$ моль/л, катіони Купруму(II) були додані у мольному співвідношенні $v(Cu^{2+}) : v(WO_4^{2-}) = 1 : 12$, вміст органічного розчинника ДМФА становив 20 об.%. Йонну силу в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості $2,5$ моль/л розчину NaCl (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,016$ кислотою та лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,00 - 2,50$ та $Z = 1,00 - 0,05$ відповідно. Сталий вміст ДМФА та концентрація NaCl в розчині підтримувалася шляхом приготування розчинів титрантів із додаванням ДМФА та NaCl. Стала температура $25^\circ C$ забезпечувалася за допомогою термостатуючого стакана, що під'єднувався до термостата.

Після апробації значного числа частинок, які використовувалися авторами попередніх досліджень в традиційних моделях, в якості адекватної, була обрана модель, до якої входили: WO_4^{2-} ; $Cu^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$; $Cu^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$; $Cu^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$; $Cu^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$; $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$; $[W_{10}O_{32}]^{4-}$; $[HW_{10}O_{32}]^{3-}$; $[H_2W_{10}O_{32}]^{2-}$, WO_2^{2+} . Така модель адекватно описує експериментальні дані і не є надлишковою, на що вказують показники глобального критерію адекватності $\chi^2_{\text{експ}} < \chi^2_{\text{теор}}$ ($3,9 < 148,8$) і невисокого значення критеріальної функції ($CF = 32,6$).

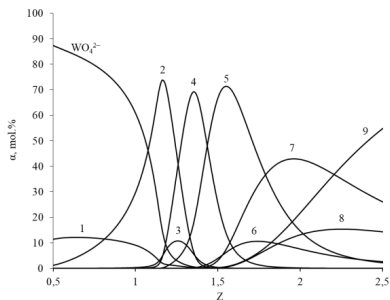


Рис. 1. Діаграма розподілу йонів у розчині: WO_4^{2-} ; 1 – $Cu^{2+}, [W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$; 2 – $Cu^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$; 3 – $Cu^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$; 4 – $Cu^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$; 5 – $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$; 6 – $[W_{10}O_{32}]^{4-}$; 7 – $[HW_{10}O_{32}]^{3-}$; 8 – $[H_2W_{10}O_{32}]^{2-}$, 9 – WO_2^{2+}