

ЗМІШАНІ СОЛІ КУПРУМУ ТА ЦИНКУ З ПАРАВОЛЬФРАМАТ Б-АНІОНОМ

Іванцова Е. С., Кравчук Ю. В., Поповська О. Ю., Циба І. О., Радіо С. В., Розанцев Г. М.
 Донецький національний університет імені Василя Стуса
 ella.ivantsova@gmail.com

Ізополівольфрамат *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 великі, 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 утворюються вже досліджено для $Z \geq 1,17$, тоді як питання про інтервал $1,0 \leq Z \leq 1,17$ ще залишається не з'ясованим.

Із підкисленого до кислотності $Z = 1,00$ водного розчину вольфрамату натрію були отримані солі купруму та цинку з паравольфрамат Б аніоном. Елементним аналізом встановлено, що ці солі можна віднести до основних або до змішаних гідроксопаравольфраматів цинку $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot Zn(OH)_2 \cdot 26H_2O$ та купруму $Cu_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot 30H_2O$. Аніони в складі цих солей ідентифіковано методом ІЧ-спектроскопії, який показав, що за набором характеристичних коливань вони відносяться до паравольфрамат-аніонів Б.

Будову купрум-вмісної солі розшифровано методом рентгеноструктурного аналізу. Основні кристалографічні дані для $H_{66}Cu_7O_{76}W_{12}$: $M_r = 3933,51$, триклінний, пр.гр. *P-1*, $a = 10,5878(3) \text{ \AA}$, $b = 12,8296(4) \text{ \AA}$, $c = 12,8522(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 95,859(3)^\circ$, $\beta = 113,646(3)^\circ$, $\gamma = 91,763(2)^\circ$, $V = 1585,94(9) \text{ \AA}^3$ за $T = 293 \text{ K}$, $d_{\text{розр}} = 4,119 \text{ г/см}^3$, $F_{000} = 1765$, $\mu = 24,085 \text{ мм}^{-1}$, $-17 \leq h \leq 17$, $-21 \leq k \leq 17$, $-21 \leq l \leq 21$, остаточні показники недостовірності за всіма спостереженими відбиттями $R_F = 0,0497$, $wR^2 = 0,0977$ ($R_F = 0,0746$, $wR^2 = 0,1119$ за всіма незалежними відбиттями), $S = 0,957$.

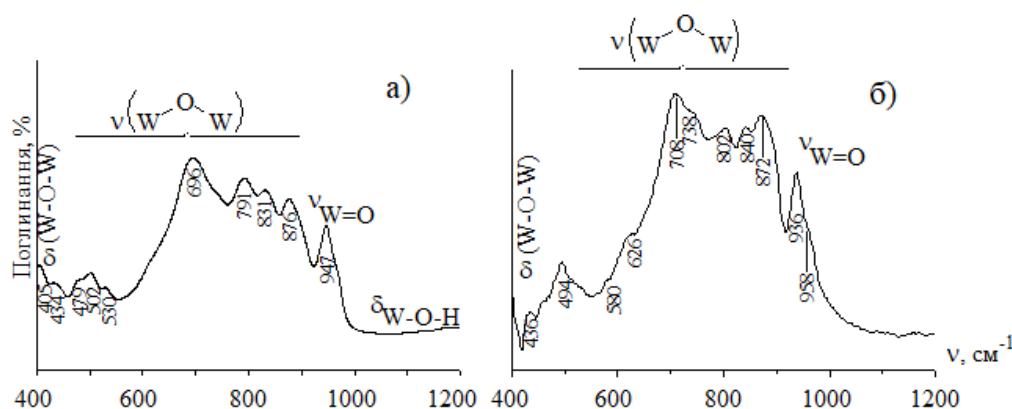


Рис. ІЧ-спектри: а) $Cu_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot 30H_2O$;
 б) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot Zn(OH)_2 \cdot 26H_2O$