

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОДЕРЖАНИЕ
ДЕКАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНА В СИСТЕМАХ
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{H}^+ - \text{SOLVENT}$

Величко М. П., Усачев О. М., Розанцев Г. М.

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса, Винница, Украина
o.usachyov@donnu.edu.ua

Современные методики синтеза новых полиоксвольфраматов невозможно представить без тщательного изучения условий их образования и последующей устойчивости в различных средах. Так, например, с помощью рН-потенциометрического титрования, математического моделирования равновесий с использованием программы CLINP 2.1 и последующим синтезом было доказано, что среди изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в водных средах устойчивы анионы с большим эффективным зарядом ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и их протонированные формы) [1]. При этом содержание данных ИПВА в растворе мало изменяется при варьировании исходной концентраций WO_4^{2-} и ионной силы. Также определено, что в водно-органических системах при изменении количества органического растворителя стабилизируются частицы с низким эффективным зарядом ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ и $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$) [2-3], представляющие интерес в качестве эффективных фотокатализаторов процесса окисления. В данный момент актуальным является вопрос влияния содержания органического растворителя в растворе и его физико-химических характеристик (диэлектрическая проницаемость (ϵ), полярность (p)) на образование ИПВА в водно-органической системе с целью установления оптимальных условий для целенаправленного синтеза солей с анионами, выделение которых затруднено или невозможно из водного раствора.

В данной работе методами рН-потенциометрического титрования и математического моделирования с использованием программы CLINP 2.1 исследованы взаимодействия в системах Na_2WO_4 ($C_w = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{solvent}$ с различной кислотностью $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-})$, в которых в качестве органической компоненты были выбраны бутилгликоль, этиленгликоль, глицерин. Взаимодействие изучено при постоянной ионной силе, которая задавалась введением в раствор хлорида натрия $I(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л. На основании полученных данных были подобраны модели равновесных процессов образования частиц, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости $\text{pH} = f(Z)$. Рассчитаны логарифмы концентрационных констант равновесия образования ИПВА, вычислены равновесные концентрации ИПВА, построены диаграммы распределения ионных форм α , мол. % = $f(Z)$ в системах с различным содержанием органического растворителя ($\varphi = 10-50$ %). На основании построенных диаграмм распределения был проведен анализ содержания ИПВА и построены зависимости $\epsilon = f(\alpha)$ и $p = f(\alpha)$. Определен наилучший растворитель из исследованных с максимальными параметрами ϵ и p для синтеза соли с декавольфрамат-анионом, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$.

*Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований
Министерства образования и науки Украины (проект № 0119U100025).*

1. Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., et al. // J. Coord. Chem. – 2010. – Vol.63. – No. 10. – P.1678-1689. DOI: 10.1080/00958972.2010.489947
2. Poimanova O.Yu., Radio S.V., Bilousova K.Ye., et al. // J. Coord. Chem. – 2015. – Vol.68. – No. 1. – P.1-17. DOI: 10.1080/00958972.2014.987136
3. Poimanova E.Yu., Radio S.V., Belousova E.E., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol.63. – No. 9. – P.1243-1250. DOI: 10.1134/S0036023618090127