

СОЛІ МАНГАНУ З ПАРАВОЛЬФРАМАТ Б-АНІОНОМ

Поліщук О. Р., Дуванова Е. С., Кравчук Ю. В., Радіо С. В., Розанцев Г. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

e.ivantsova@donnu.edu.ua

Синтез ізополівольфраматів d-металів проводять 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 по-різному протонованих ізополіаніонів досить протяжні, то синтези можна проводити в широкому інтервалі рН розчину, який попередньо бажано з'ясувати фізико-хімічними дослідженнями систем.

Тому в даній роботі вивчені взаємодії у водному розчині системи $Mn^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) - H_2O$ методом рН-потенціометричного титрування. З цією метою готували вихідний розчин $MnCl_2(C_{Mn} = 0,00835 \text{ моль/л})$, $Na_2WO_4(C_W = 0,05 \text{ моль/л})$, $HNO_3(C_{H^+} = 0,05 \text{ моль/л})$ за кислотності $Z = 1,00$, з якого відбирали аліквоту для титрування. Йонну силу $I = 0,10 \text{ моль/л}$ в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 М розчину KNO_3 (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,0 - 1,8$ і $Z = 1,0 - 0,7$ відповідно. З числа апробованих моделей у якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої переважно входили частинки паравольфрамату Б, а у кислій зоні метавольфрамат-аніон. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function) $CF=58,64$, непоганий глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 31,19 \ll \chi^2_{f, \alpha=0,05} = 66,33$. За константами утворення отриманими в моделі розраховані концентрації іонів у розчині, а їх мольні частки представлені у вигляді діаграми розподілення іонів (рис 1).

Частинки, що містять паравольфрамат Б-аніон існують в широкому інтервалі кислотності ($Z = 1,00 - 1,30$), тому була здійснена спроба виділити сіль з паравольфрамат Б-аніоном. Для цього за кімнатної температури водний розчин натрію вольфрамату підкисляли оцтовою кислотою ($Z = 1,00$) та додавали розчин мангану (II) хлориду при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(CH_3COOH) = 0,1 \text{ М}$; $C(MnCl_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. В результаті через 2 тижні із яскраво жовтого розчину було отримано блідо-жовту сіль, голчастого габітусу. Хімічним аналізом було показано, що їй відповідає молекулярна формула $Mn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 26,5H_2O$. Паравольфрамат Б-аніон в складі солі ідентифіковано методом ІЧ-спектроскопії.

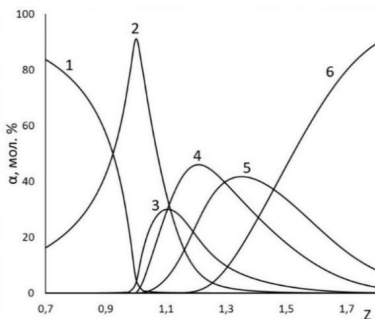


Рис. 1. Діаграма розподілення іонів в розчині, 1 – WO_4^{2-} , 2 – $\{Mn(OH)_2, W_{12}O_{40}(OH)_2\}^{10-}$, 3 – $[W_{12}O_{40}(OH)_2 \cdot MnOH]^{9-}$, 4 – $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, 5 – $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, 6 – $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$