

**ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТИ НІКЕЛЮ(II) У ВОДНО-ДМФА РОЗЧИНІ
ПРИ $Z = 1,00$**

Лучко М. В., Книжник І. А., Попова А. В., Дуванова Е. С., Радіо С. В., Розанцев Г. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
luchko.m@donnu.edu.ua

Сучасні методики синтезу нових поліоксовольфраматів важко уявити без ретельного дослідження умов їх утворення і стійкості в різноманітних середовищах. Наприклад, за допомогою рН-потенціометричного титрування, математичного моделювання рівноваг за програмою CLINP 2.1. з наступним синтезом було доведено, що серед ізополівольфрамат-аніонів у водних середовищах є стійкими аніони з великим ефективним зарядом: $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$; $[W_7O_{24}]^{6-}$; $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$; $[W_{12}O_{38}(OH)_7]^{6-}$; $[W_{10}O_{32}]^{6-}$. Поряд з цим відомо, що у водно-органічних системах під час варіювання кількості органічного розчинника відбувається стабілізування частинок із низьким ефективним зарядом $[W_{10}O_{32}]^{6-}$ та $[W_6O_{19}]^{2-}$, які представляють інтерес в якості ефективних фотокаталізаторів процесу окислення. Також відкритим залишається питання, як вплине на стан йонів додавання розчинів катіонів d-металів в таких системах. Тому на сьогодні є актуальним питання впливу органічного розчинника в розчині та його фізико-хімічних характеристик на утворення ізополівольфрамат-аніонів у водно-органічних системах, що в подальшому дозволить встановити оптимальні умови синтезу солей з аніонами, добування яких складне або неможливе із водних розчинів.

В цій роботі методами рН-потенціометричного титрування і математичного моделювання з використанням програми CLINP 2.1. досліджені взаємодії в системі $NiCl_2(C_{Ni} = 0,0002 \text{ моль/л}) - Na_2WO_4(C_W = 0,001 \text{ моль/л}) - HCl(C_H = 0,001 \text{ моль/л}) - \text{ДМФА}$ за кислотності $Z = 1,00$. У якості органічного розчинника використовували ДМФА, який додавався в кількості 40 об.%. Йонну силу $I = 0,10 \text{ (моль/л)}$ в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 моль/л розчину $NaCl$ (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,00 - 2,30$ і $Z = 1,00 - 0,74$ відповідно.

З числа апробованих моделей у якості адекватної експерименту була обрана модель, до якої входили гетерополіаніон зі структурою Андерсона $[Ni^{2+}, Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{2-}$ та його протонувана форма $[Ni^{2+}, HNi(OH)_6W_6O_{18}]$, йонні пари $[Ni^{2+}, W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $[Ni^{2+}, HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[Ni^{2+}, H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{6-}$, а йонна пара метавольфрамат-аніону $[Ni^{2+}, W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, а також йонна пара декавольфрамат-аніону $[Ni^{2+}, W_{10}O_{32}]^{4-}$. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function) $CF=54,48$, непоганий глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 28,34 \ll \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 95,08$, і не є надлишковою.