

**ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ ВОЛЬФРАМАТ-АНІОНІВ У ПРИСУТНОСТІ КАТІОНІВ  $\text{Ni}^{2+}$  У  $\text{H}_2\text{O}$ -ДМФА РОЗЧИНІ***Лучко М. В., Книжник І. А., Ютілова К. С., Розанцев Г. М.*Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна  
luchko.m@donnu.edu.ua

Широке застосування ізополівольфраматів у науці, техніці й медицині вимагає розв'язання проблеми створення відтворювальних методик синтезу цих сполук, які були б засновані на попередньому дослідженні стану ізополівольфрамат-аніонів у розчинах. Ця проблема частково вирішена тільки для водних розчинів. Разом з тим введення органічного розчинника, як додаткового параметра для зміни умов домінування певних форм ізополівольфрамат-аніонів значно розширює можливості отримання їх солей, виділення яких з водних розчинів виявляється неможливим. Відомо, що введення органічного розчинника виявляє стабілізуючу дію на низку ізополівольфрамат-аніонів, таких, як гексавольфрамат-аніон зі структурою Ліндквіста й декавольфрамат-аніон, побудований з лакунарних похідних  $\text{W}_5\text{O}_{18}$  структури Ліндквіста. Соли з цими аніонами ( $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  і  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ) знайшли застосування як екологічно безпечні, відновлювальні, легко активовані селективні каталізатори реакцій окислення в органічному синтезі, а продукти термолізу – у нанотехнології при створенні композицій для радіоелектроніки. Крім того, у розчинах з низькою кислотністю при додаванні катіонів, в тому числі  $\text{Ni}^{2+}$ , існує велика імовірність утворення гетеро-, а не тільки ізополісполук. Однак систематичного дослідження, як умов утворення таких аніонів, так і встановлення взаємозв'язку складу аніонів у водно-органічних розчинах з виділеними у складі солей, проведено не було.

З метою дослідження впливу органічного розчинника, а також катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  на стан йонів в розчині було досліджено систему  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NiCl}_2 - \text{ДМФА} - \text{NaCl}$  з  $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$  об. % в інтервалі кислотностей  $Z = C(\text{H}^+) / C(\text{WO}_4^{2-}) = 0,40 - 2,50$  за йонних сил  $I = 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$  (моль/л) методом рН-потенціометричного титрування з наступним математичним моделюванням з використанням програми CLINP 2.1. З числа апробованих моделей у якості адекватного експерименту була обрана модель, до якої входили наступні ізополівольфрамат-аніони й відповідні йонні пари:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $[\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2]^{6-}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$ ,  $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ ,  $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$ ,  $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$ ,  $\text{WO}_2^{2+}$ . Наприклад, за  $I = 0,10$  (моль/л), модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function)  $\text{CF} = 12,07$ , непоганий глобальний критерій адекватності  $\chi^2_{\text{експ.}} = 0,55 \ll \chi^2_{f, \alpha=0,05} = 144,35$ , і не є надлишковою. Отримані під час моделювання значення логарифмів концентраційних констант утворення аніонів для відповідних значеннях йонної сили далі були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант  $\lg K^\circ$ , методом Пітцера шляхом екстраполяції залежності  $\lg K_c = f(I)$  на значення  $I = 0$  моль/л. Також були розраховані значення стандартних енергій Гіббса утворення частинок та показано можливість взаємопереходів між окремими формами ізополівольфрамат-аніонами в присутності  $\text{Ni}^{2+}$ .