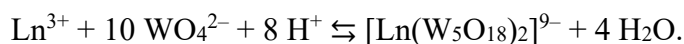


КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНІДІВ ІЗ НАСИЧЕНИМИ ТА ЛАКУНАРНИМИ ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНАМИ

О. Ю. Марійчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо

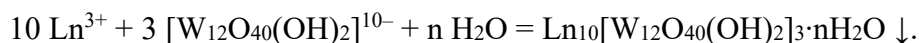
Розроблено умови утворення Ln(III) -вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до різної кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29, 1.36$ та 1.50 розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Синтез солей $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) проведено з розчинів натрію вольфрамату за $Z = 0.80$, створення якої відповідає утворенню в розчині декавольфрамолантанідат(III)-аніону зі структурою Пікока-Уіклі $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$:



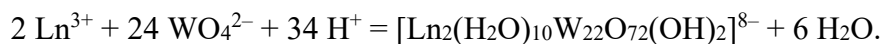
Солі з аніоном $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ отримували з водних і з водно-органічних розчинів. Для виділення солей з водно-органічного середовища до розчинів додавали пропан-2-он, ДМСО, ДМФА, ацетонітрил або етанол до 50 об. %. Характеризацію виділених солей проведено методами хімічного аналізу, ІЧ-і КР-спектроскопії, ДТА, СЕМ, РФА та РСА.

Встановлено, що для отримання солей лантанідів із аніоном паравольфрамата Б $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) раціональним є використання обмінної взаємодії з попередньо отриманим натрію паравольфраматом Б, $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$:



При цьому синтез варто проводити з додаванням надлишку Ln^{3+} — $\text{Ln}^{3+} : [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} = 15:3$. Паравольфрамат Б-аніон при цьому лишається насиченим, а не перетворюється в лакунарне похідне, ймовірним поясненням чого може бути його будова, яка складається з двох типів фрагментів W_3O_{13} (тригональні) та W_3O_{14} (ланцюгові) й має розгалужену поверхню, порівняно з іншими насиченими аніонами (Ліндквіста $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, Кеггіна $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$). Характеризацію виділених солей проведено методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ДТА, СЕМ.

Запропоновано методику синтезу кристалічних поліоксовольфраматів $\text{Na}_2\text{Ln}_2[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce, Dy, Ho}$; $n = 34-46$), в яких іони Ln^{3+} додатково стабілізують два лакунарних фрагменти зі структурою Кеггіна, котрі з'єднані двома термінальними атомами Оксигену. Синтез таких солей проводиться за допомогою реакції самозбирання з підкислених до $Z = 1.363$ водних розчинів $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ за стехіометричного відношення реагентів із виходом $>12\%$:



Характеризацію виділених солей проведено методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

Проведено аналіз довжин зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_b(\text{W})$, $\text{W}-\text{O}_b-(\text{Ln})$, $\text{W}=\text{O}_t$ та міжатомних відстаней $\text{O}\dots\text{O}$ і $\text{Ln}\dots\text{O}_c$ в аніонах зі структурою Пікока-Уіклі $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ та в лакунарних аніонах зі структурою Кеггіна $[\text{Ln}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ і метавольфрамат-аніоні $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{71}(\text{OH})_2]^{8-}$. Виявлено лінійну залежність середніх значень міжатомних відстаней $\text{O}\dots\text{O}$ і довжин зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_b(\text{W})$ в координаційних поліедрах LnO_8 в ряду $\text{La}-\text{Lu}$ від заряду ядра Ln^{3+} , що корелює з лінійним зменшенням кристалічного радіусу Ln^{3+} . Залежність міжатомних відстаней $\text{Ln}\dots\text{O}_c$, довжин зв'язків $\text{W}=\text{O}_t$, $\text{W}-\text{O}_b-(\text{Ln})$ в аніоні $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ та $\text{Ln}-\text{O}_b(\text{W})$ для солей із аніоном $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{71}(\text{OH})_2]^{8-}$ не має однозначної кореляції з величиною заряду ядра Ln^{3+} .

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (НДР 0119U100025).