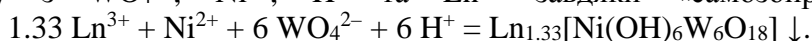


ГЕТЕРОПОЛІГЕКСАВОЛЬФРАМОНІКЕЛАТИ(II) РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З АНІОНОМ СТРУКТУРИ АНДЕРСОНА ТА ЇХ ТЕРМОЛІЗ

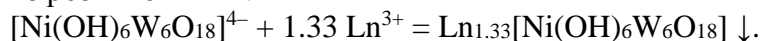
*Г. М. Розанцев, Н. І. Гумерова, Е. С. Іванцова,
О. М. Усачов, Ю. І. Зюбрицька, С. В. Радіо*

Гетерополісполуки з аніоном структури Андерсона (ГПАА) – $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$ (M — Mo, W; X — гетероатом, яким виступає р- або d- елемент) є перспективними для використання в різних галузях науки і техніки. У випадку, коли зовнішньосферним катіоном буде лантанід, що має незавершений f-підрівень, можна буде створювати функціональні матеріали для електроніки з широким спектром характеристик. Не менший інтерес становлять продукти термолізу таких сполук, особливо з огляду на очікувану наявність у них люмінесцентних властивостей.

У представленій роботі методом рН-потенціометричного титрування з подальшим моделюванням рівноваги (комп'ютерна програма CLINP 2.1) було встановлено, що максимальний вміст ГПАА припадає на область кислотності $Z = C(H^+)/C(WO_4^{2-}) = 0.95 \div 1.25$, яку й було обрано для синтезу солей із катіонами рідкісноземельних елементів (Ln^{3+}). Останні добували або за одночасними реакціями поліконденсації та обміну з WO_4^{2-} , Ni^{2+} , H^+ та Ln^{3+} завдяки «самозбиранню» в розчинах:



Або за реакцією обміну з попередньо отриманого поліконденсацією ГПАА $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ з розчином Ln^{3+} :



Незалежно від способу добування було отримано солі $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot nH_2O$ ($n = 32 \div 53$), які відрізнялися лише вмістом кристалогідратної води. Ідентифікацію аніону проводили методом ІЧ-спектроскопії, який показав наявність характеристичних як за частотою, так і за інтенсивністю, коливань ГПАА.

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що смуга поглинання місткових коливань O—W—O близько $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ для солей церієвої підгрупи проявляється за $\sim 478 \text{ cm}^{-1}$, а для ітрієвої – за $\sim 487 \text{ cm}^{-1}$. Виключення складають Eu та Gd, у спектрах яких наявні смуги 488 та 478 cm^{-1} , відповідно. Характер зміни ν на рис. вказує на наявність так званого гадолінієвого зламу, зв'язаного з немонотонною зміною спінового моменту.

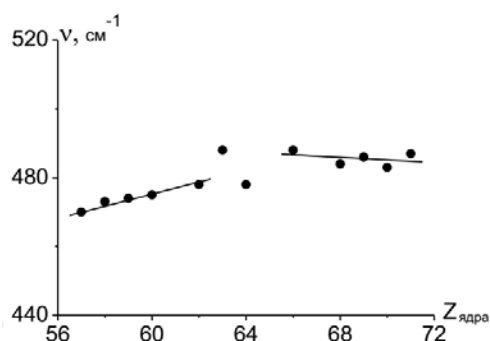


Рисунок. Залежність положення смуги коливань за 470–488 cm^{-1} в ІЧ-спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ від порядкового номера Ln

Вивчення термолізу методами термогравіметричного аналізу (Q 1500 D) з ідентифікацією продуктів методом рентгенофазового аналізу (рентгендіфрактометр «ДРОН-3») показало, що під час розкладу солей із катіонами церієвої підгрупи утворюються ортовольфрамат р.з.е. ($Ln_2(WO_4)_3$), а ітрієвої підгрупи – основні вольфрамати ($(LnO)_2WO_4$).