

ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТ(II) ГАДОЛИНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Донецкий национальный университет

Определены условия синтеза гетерополигексавольфрамоникелата (II) гадолиния $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ ($n=42; 45$) из растворов системы $Ni^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ ($\nu(Ni^{2+}) : \nu(WO_4^{2-}) : \nu(H^+) = 1 : 6 : 6$) и по обменной реакции из $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$. Методом ИК-спектроскопического анализа показано, что анионы в выделенных солях относятся к структуре Андерсона-Эванса $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных солей и установлено, что способ получения влияет на размер зерен. Методом ТГА охарактеризована природа воды в синтезированных соединениях.

Введение

Полиоксометаллаты лантанидов могут проявлять люминесцентные [1] и магнитные [2] свойства, что позволяет использовать их в разных областях техники и электроники. Известно о существовании гетерополимолибдатов лантанидов с анионом структуры Андерсона-Эванса $[X^{n+}(OH)_6W_6O_{18}]^{(6-n)-}$ (X – гетероатом, имеющий октаэдрическую координацию из шести ОН-групп и занимающий центр гетерополианиона; $M=Mo, W$): $[(Ln(H_2O)_6)_2(TeMo_6O_{24})]$ ($Ln=Ho, Yb$) [3], $[Ln(H_2O)_7Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_n \cdot 4nH_2O$ ($Ln=Ce, Sm, Eu$) [4], $[Er_2(H_2O)_{14}Cr(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot [Cr(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 14H_2O$ [5], $[Eu(H_2O)_7] \cdot [Al(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 4H_2O$ [1]. В то же время, соединения с $M=W$ были выделены только в случае $X=Ni$ с однозарядными и двухзарядными ионами в катионной подрешетке – $M_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot nH_2O$ ($M=Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$) [6, 7], $M_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot nH_2O$ ($M=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ [6]; Ni^{2+} [8]). Возможность образования никельсодержащих гетерополианионов со структурой Андерсона-Эванса и получение растворимой в воде соли $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ [7] были взяты за основу для разработки условий синтеза новых полиоксвольфраматов с катионами гадолиния (+3) – $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$. Новизна данной работы состоит в том, что впервые синтезирована соль с катионами лантанидов и вольфрамсодержащим анионом структуры Андерсона-Эванса как по прямой реакции взаимодействия $Gd(NO_3)_3$ с подкисленным водным раствором вольфрамата натрия и нитрата никеля (способу, характерному для получения гетерополигексамолибдометаллатов [1, 3]), так и по обменной реакции взаимодействия нитрата гадолиния с раствором гетерополигексавольфрамонике-

лата(II) натрия.

Экспериментальная часть

Характеристика и стандартизация исходных веществ

При проведении исследований были использованы водные растворы $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ «ч.д.а.», HNO_3 «х.ч.», $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ «ч.д.а.», $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «х.ч.». Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам: Na_2WO_4 – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($d=0,5\%$) [9]; HNO_3 – титрованием точной навески $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (индикатор метиловый красный) ($d=0,5\%$) [10]; $Ni(NO_3)_2$ – гравиметрически, гравиметрическая форма $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ ($d=0,5\%$) [11]. Раствор диметилглиоксима ($w=1\%$) готовили по методике [10], растворяя 2 г $C_4H_8N_2O_2$ «ч.д.а.» в 200 мл 96%-го этанола. Стандартизацию раствора нитрата гадолиния проводили прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буферного раствора (pH 5–5,5) с индикатором ксиленоловым оранжевым ($d=0,8\%$). Точку эквивалентности фиксировали визуально по переходу розовой окраски в желтую.

Методика синтеза солей

Синтез солей производился двумя способами.

Способ 1. Для получения солей гадолиния по прямой реакции необходимое для образования гетерополигексавольфрамоникелат(II)-аниона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ количество нитрата никеля прибавляли по каплям к подкисленным до $Z=n(H^+)/n(WO_4^{2-})=1,00$ растворам вольфрамата натрия. К полученным растворам добавляли стехиометрическое количество раствора нитрата гадолиния.

Способ 2. Синтез солей по обменной реак-

ции осуществляли следующим образом. Навеску гетерополигексавольфрамоникелата(II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, предварительно синтезированного по описанной в [7] методике, растворяли в нагретой до 60°C дистиллированной воде. После полного растворения соли к полученному раствору при перемешивании добавляли стехиометрическое количество нитрата гадолия.

Образовавшиеся осадки оставляли под маточным раствором на 1 месяц, затем отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и проводили анализ на содержание основных компонентов.

Методика химического анализа солей. Вначале точные навески (по $\sim 0,2$ г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный желтый триоксид $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и частичного отделения его от никеля и гадолия. Для полного отделения никеля и гадолия после упаривания к мокром осадку добавляли 10 мл HNO_3 и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной воды и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента», промывали 3%-м раствором азотной кислоты, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы WO_3 при 800°C ($d=0,5\%$). В полученном фильтрате затем определяли содержание Gd^{3+} и Ni^{2+} . Для этого сначала к фильтрату добавляли 10 мл 10%-го раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревали до образования и укрупнения осадка $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента» и промывали 3%-м раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. После чего осадок высушивали и прокаливали при 800°C до гравиметрической формы Gd_2O_3 ($d=0,8\%$). Далее в упаренном до объема ~ 2 мл фильтрате определяли содержание никеля. Для этого добавляли 50 мл дистиллированной воды, нагревали раствор до 80°C , добавляли 25 мл 25%-го раствора аммиака и приливали 10 мл 1%-го раствора диметилглиоксима в этаноле. Раствор с образовавшимся красным осадком нагревали при 60°C в течение 20 мин и оставляли остывать до комнатной температуры. После этого осадок отфильтровывали через фильтр Шотта (пористость 40), промывали холодной водой и высушивали при 120°C до постоянной массы — гравиметрической формы $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ ($=0,8\%$). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при 550°C ($d=0,5\%$).

Параллельно подтверждали отсутствие натрия в фильтрате атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен-воздух; аналитическая линия 589,0 нм; источник резонан-

сного излучения — высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2; $I=70$ мА).

ИК-спектроскопический анализ

Для идентификации анионов в составе синтезированных солей был использован ИК-спектроскопический анализ их воздушно-сухих образцов. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $400\text{—}4000$ cm^{-1} . Для этого навеску соли 0,0030 г перетирали с 0,6000 г монокристаллического КВг и спрессовывали в тонкие диски.

Рентгенофазовый анализ

(РФА) полученных солей методом порошка проводили на рентгендифрактометре «ДРОН-3» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

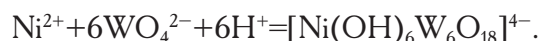
Микроскопический анализ

Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490LV. Съемка проводилась для воздушно-сухих образцов, нанесенных на токопроводящий графитовый скотч в режиме обратно рассеянных электронов (BEI) при элементном анализе фаз, входящих в состав образца, и в режиме вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Использование графита улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. При проведении микроскопических исследований был выполнен элементный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA Energy-350.

Термогравиметрический анализ (ТГА) солей проводили на дериватографе Q1500D в режиме линейного повышения температуры в диапазоне $25\text{—}800^\circ\text{C}$. Скорость повышения температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, образцы находились в керамическом тигле без крышки.

Результаты и их обсуждение

Известно [12], что в подкисленном до $Z=1,00$ растворе вольфрамата натрия в присутствии ионов Ni^{2+} происходит образование гетерополигексавольфрамоникелат(II)-анионов:



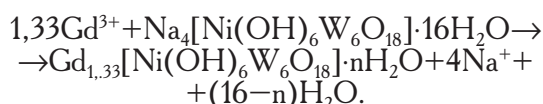
Для синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов гадолия использовали два подхода. В первом случае (способ 1) соли получали по прямой реакции взаимодействия стехиометрических количеств $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2WO_4 и HNO_3 при $Z=1,00$:



Результаты химического анализа солей

Результаты химического анализа	Gd ₂ O ₃	NiO	WO ₃	H ₂ O
Найдено для соли, полученной по Способу 1, мас. %	11,78	3,65	68,19	16,11
Вычислено для Gd ₄ [Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ₃ ·45H ₂ O, мас. %	11,89	3,68	68,49	15,96
Найдено для соли, полученной по Способу 2, мас. %	12,29	3,81	68,90	15,22
Вычислено для Gd ₄ [Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ₃ ·42H ₂ O, мас. %	12,00	3,71	69,08	15,21

Во втором (способ 2) – по обменной реакции из гетерополисоединения Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O, предварительно синтезированного по описанной в [7] методике:



При этом из раствора в обоих случаях были получены рентгеноаморфные осадки голубого цвета, результаты химического анализа которых представлены в табл. 1. Отмечается [13], что соединения с анионом [Xⁿ⁺(OH)₆M₆O₁₈]⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻ (Xⁿ⁺ – гетероатом, M=Mo, W) чаще всего не образуют кристаллов, подходящих для определения структуры. Причём причина данного явления связана с нарушением эффективной упаковки шестью недиссоциированными атомами водорода, образующими связи с атомами кислорода почти планарной группы XO₆.

ИК-спектры полученных по способу 1 (рис. 1,а) и способу 2 (рис. 1,б) солей имеют одинаковый вид и практически совпадают, с незначительными отклонениями, с описанным в [7] ИК-спектром Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O (рис. 1,в), что указывает на идентичность анионов в этих солях и принадлежность их к структуре гетерополианиона Андерсона-Эванса. Колебания 950–960 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям концевых связей W=O, 470–900 см⁻¹ – валентным колебаниям связей W–O в мостиковых группах W–O–W, 1620–1630 см⁻¹ – деформационным колебаниям Н–О–Н, 3300–3500 см⁻¹ – валентным колебаниям связей О–Н в молекулах H₂O и ОН-группах в структурном фрагменте Ni(OH)₆ гетерополианиона.

Микроскопический анализ показывает, что поверхность зерен полученных солей имеет нечеткие размытые края. Размер зерен для образца, полученного по способу 1, находится в пределах 100–250 нм, а для образца, полученного по способу 2 – 200–400 нм (рис. 2).

Равномерный контраст поверхности в режиме ВЕИ может свидетельствовать об однофазности полученных соединений (рис. 3).

К такому же выводу можно прийти, проанализировав результаты рентгеноспектрального микроанализа. На микрофотографиях порошков солей в характеристическом рентгеновском излучении

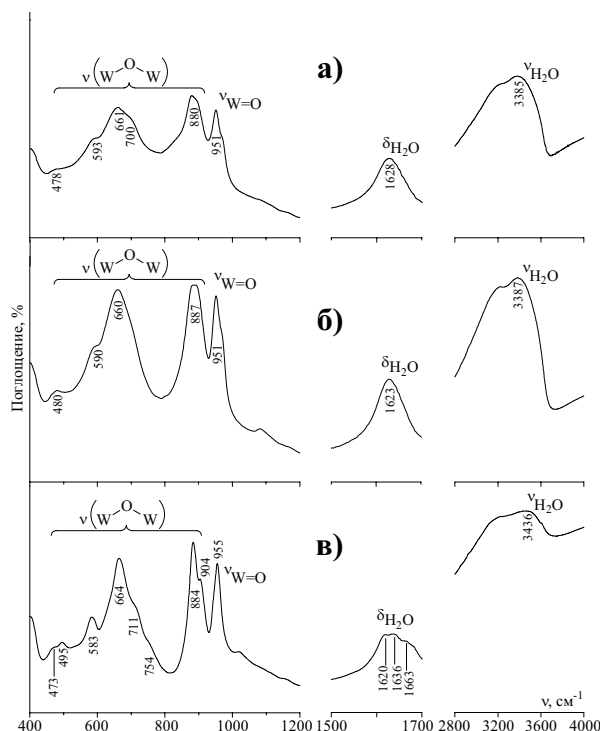


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных гетерополисоединений:

- а – Gd₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]₃·45H₂O;
- б – Gd₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]₃·42H₂O;
- в – Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]₃·16H₂O [7]

отсутствуют зоны с разной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Gd, Ni, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов (рис. 4).

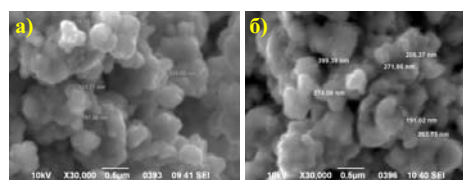


Рис. 2. SEM-изображение поверхности порошка Gd₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]₃·nH₂O: а – получен по прямой реакции (n=45); б – получен по обменной реакции (n=42)

Рентгеноспектральный микроанализ проводили в разных областях поверхности порошка с различной площадью (от 3,9×5,4 до 10,2×16,1 мкм). Результаты элементного анализа (рис. 5, табл. 2) идентичны с результатами классического химичес-

кого анализа (табл. 1) и дают для $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$ мольное соотношение элементов $Gd:Ni:W=1,28:1,00:6,03$ (вычисленное $Gd:Ni:W=1,33:1,00:6,00$).

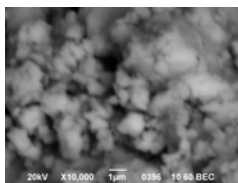


Рис. 3. Контраст поверхности порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$ в режиме обратно рассеянных электронов

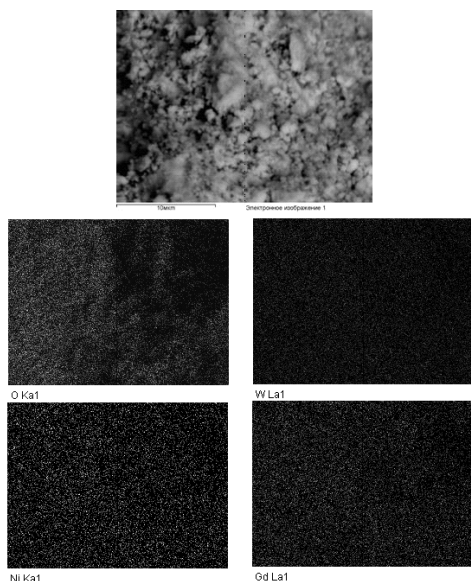


Рис. 4. Съемка поверхности порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Gd La1, Ni Ka1, W La1, O Ka1)

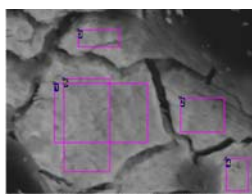


Рис. 5. SEM-изображение порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ (табл. 3)

Таблица 2

Мольное соотношение* элементов $Gd:Ni:W$ в разных областях порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$

	v(Ni)	v(Gd)	v(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,33	6,02
Область 2	1	1,28	6,10
Область 3	1	1,18	5,93
Область 4	1	1,29	5,99
Область 5	1	1,34	6,11
Среднее значение		1,284	6,030
Стандартное отклонение, S		0,063	0,076

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

Изучены процессы термического разложения солей синтезированных по способу 1 $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$ и по способу 2 $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$. На термограммах (рис. 6) фиксируется несколько температурных областей потери массы: 50–185°C; 185–360°C. Количество моль H_2O , отнесенное к 1 моль соли, теряющееся на разных этапах дегидратации приведено в табл. 3.

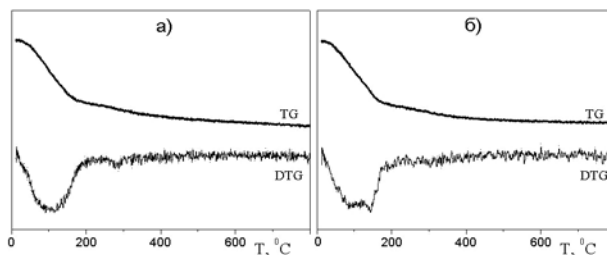


Рис. 6. Термограммы: а – $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$; б – $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$

Потеря массы в интервале температур 50–185°C объясняется удалением кристаллизационной воды из катионной и анионной подрешеток соединения, а в области 185–360°C – удалением воды, входящей в структуру аниона. Продукты термолиты представляют собой порошки желтого цвета, на рентгенограммах которых, также как и на рентгенограммах воздушно-сухих образцов, отсутствуют рефлексы, что делает невозможным использование РФА для идентификации фаз термолиты.

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа

T, °C	Количество потерянной воды, моль/1 моль $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$	Количество потерянной воды, моль/1 моль $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$
50–185	45	42
185–360	9	9

Выводы

Установлено, что гетерополигексавольфрамоникелат(II) гадолиния $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ ($n=42; 45$) можно синтезировать как по прямой реакции в системе $Gd^{3+}-Ni^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ ($n(Gd^{3+}):n(Ni^{2+}):n(WO_4^{2-}):n(H^+)=1,33:1:6:6$), так и по обменной реакции стехиометрических количеств Gd^{3+} и $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных солей и установлено, что способ получения влияет на размер зерен — 100–250 нм в случае прямой реакции, 200–400 нм в случае обменной реакции. Однофазность полученных солей подтверждена равномерным контрастом поверхности в режиме обратно рассеянных электронов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.В. Бурховецкому (ДФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины) за помощь в проведении микроскопических исследований. Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (проект № 0110U003465).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Influence of different site symmetries of Eu^{3+} centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds / R. Cao, S. Liu, L. Xie [et al.] // *Inorg. Chimica Acta*. — 2008. — № 361. — P.2013-2018.
2. Coronado E., Gomez-Garcia C.J. Molecular magnetic materials from polyoxometalates // *Mol. Engineering*. — 1993. — № 3. — P.171-181.
3. Drewes D., Krebs B. Synthesis and structure of a novel type of polyoxomolybdate lanthanide complex: $[(Ln(H_2O)_6)_2(TeMo_6O_{24})]$ ($Ln = Ho, Yb$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2005. — № 631. — P.2591-2594.
4. Self-assembly of polyoxometalate-supported Ln-H

hydroxo/Oxo clusters with 1D extended structure: $[Ln^{III}(H_2O)_7Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_n \cdot 4nH_2O$ ($Ln = Ce, Sm, Eu$) / Shia D.M., Mab F.X., Zhanga C.J. [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2008. — Vol.34. — № 4. — P.758-763.

5. Synthesis and structure of a novel polyoxomolybdate lanthanide complex: $[Er_2(H_2O)_{14}Cr(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot [Cr(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 14H_2O$ / Shi D., Hu M., Zhang C. [et al.] // *J. Chem. Crystallogr.* — 2008. — № 38. — С.695-700.

6. Синтез и термическое разложение гексавольфрамоникелатов тяжелых щелочных и щелочноземельных металлов / Я.А. Мороз, А.И. Груба, М.Н. Зяц [и др.] // *Журн. неорган. химии*. — 1987. — Т. 32. — № 4. — С.927-932.

7. Фазообразование в системе $Ni^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ ($Z=1,00$). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата(+2) натрия $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ / Розанцев Г.М., Радио С.В., Гумерова Н.И. [и др.] // *Журн. структурной химии*. — 2009. — Т. 50. — № 2. — С.311-319.

8. Синтез, физико-химические и электродные свойства $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 8H_2O$ / Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. [и др.] // *Неорган. материалы*. — 2002. — Т. 8. — № 9. — С.1133-1139.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — Л: Химия, 1965. — 975 с.

10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М: Наука, 1964. — 400 с.

11. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. — М: Химия, 1966. — 1112 с.

12. Радио С.В., Павлий Ф.Н., Розанцев Г.М. Моделирование равновесий в растворах $Ni^{2+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2009. — № 4. — С.152-158.

13. Lee U. Tetraammonium hexahydrogen hexamolybdonickelate (II) tetrahydrate, $(NH_4)_4[H_6NiMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$ / U. Lee, H.-C. Joo, J.-S. Kwon // *Acta Cryst. Sec. E*. — 2002. — V.E58. — С.i6-i8.

Поступила в редакцию 1.11.2011