

УДК 546.786'664+546.05+543.427.34

С.В. Радио, Т.А. Каплюк, Э.С. Иванцова, Г.М. Розанцев

## ГЕТЕРОПОЛИДЕКАВОЛЬФРАМОДИСПРОЗИАТ(III) НАТРИЯ $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Донецкий национальный университет

Определены условия синтеза гетерополидекавольфрамодиспрозиата(III) натрия  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  из подкисленного водного раствора вольфрамата натрия при добавлении ацетона. Методом ИК-спектроскопии установлена принадлежность аниона в составе соли к структуре Пикока-Уикли. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности гетерополисоединения, показана однофазность и установлено, что размер зерен порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  находится в пределах 130–180 нм. Методом ДТА изучен процесс термоллиза гетерополисоединения. Методом ИК-спектроскопического анализа установлено, что гетерополианион  $[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  в структуре сохраняется при прокаливании до 220°C. Методом РФА установлено, что продуктами термоллиза  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  являются дивольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и двойной ортовольфрамат натрия–диспрозия  $\text{Na}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{WO}_4$ .

### Введение

Синтез диспрозийсодержащих полиоксвольфраматов проводят как в результате реакций самосборки из  $\text{WO}_4^{2-}$  в подкисленном водном растворе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{DyW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  [1],  $\text{Na}_8[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 49\text{H}_2\text{O}$  [2]), так и путем обменных реакций из солей с различными гетерополианионами ( $\text{Na}_{22}\text{Cs}_5[\text{CsMDy}_6\text{As}_6\text{W}_{63}\text{O}_{218}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{OH})_4] \cdot \text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [3],  $[\text{K}_2\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{68}\}\{\text{WO}_2(\text{pic})\}_2]$  ( $\text{pic}=2$ -пиколинат-ион) [4],  $\text{Na}_4\text{K}_8[\{\text{Dy}(\text{CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [5],  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_{11}[\text{Dy}_2(\text{Hcit})_2(\text{AsW}_{10}\text{O}_{38})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Hcit}^{3-}$ =цитрато-лиганд) [6]). Интерес к синтезу данных соединений вызван наличием у них фотолуминесцентных, фотокаталитических и магнитных свойств [3,5–8].

В данной работе представлены итоги синтеза и изучения свойств ранее неопisanного гетерополисоединения  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  с анионом со структурой Пикока-Уикли. Разработанная в работе методика синтеза позволила получить среднюю соль, что может позволить в дальнейшем выделять соли  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с другими Ln-гетероатомами.

### Экспериментальная часть

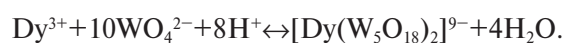
*Характеристика и стандартизация исходных веществ*

Раствор вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  готовили растворением  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Точную концентрацию ( $C_w=0,4953$  моль/л) устанавливали гравиметрически (в форме  $\text{WO}_3$ ,  $\delta=0,5\%$ ) по описанной в [9] методике. Раствор азотной кислоты ( $C=$

$=0,4832$  моль/л) готовили из концентрированной  $\text{HNO}_3$  «х.ч.». Точную концентрацию устанавливали титрованием навески тетрабората натрия (индикатор метиловый красный) ( $\delta=0,5\%$ ) [10]. Для стандартизации использовали перекристаллизованный декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ч), содержание воды в котором устанавливали гравиметрически по потере массы после изотермического прокаливания ( $500^\circ\text{C}$ ) [10]. Раствор  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  ( $C=0,1787$  моль/л) готовили растворением  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (ДИО–Ч ТУ 48–4–524–90) в  $\text{HNO}_3$ . Избыток  $\text{HNO}_3$  удаляли двукратным выпариванием до мокрого осадка, который растворяли в дистиллированной воде. Концентрацию  $\text{Dy}(\text{III})$  устанавливали прямым комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б «ч.д.а.» в ацетатном буферном растворе с  $\text{pH}=5,5$  (74,8 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.», 1 фиксанал  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (индикатор ксиленоловый оранжевый) ( $\delta=0,8\%$ ) [11]. Для выделения гетерополидекавольфрамодиспрозиата(III) натрия использовали ацетон  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$  «ч.д.а.».

#### Методика синтеза соли

Синтез  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  проводили следующим образом. К 56,08 мл дистиллированной воды добавляли раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (20,19 мл,  $C=0,4953$  моль/л) и по каплям при интенсивном перемешивании приливали раствор  $\text{HNO}_3$  (16,56 мл,  $C=0,4832$  моль/л). Далее очень медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  (7,17 мл,  $C=0,1395$  моль/л). Следует отметить, что следующую каплю раствора нитрата диспрозия прибавляли только после исчезновения опалесценции после добавления предыдущей капли. Внесение указанных реактантов соответствует стехиометрии протекания реакции образования гетерополидекавольфрамодиспрозиата(III)-аниона [1,12,13]:



С целью выделения образующегося аниона в осадок в составе соли к раствору добавляли 100 мл ацетона «ч.д.а.». После этого раствор с образовавшимся продуктом плотно закрывали и оставляли на 3 суток при  $6^\circ\text{C}$ , что способствовало формированию игольчатого кристаллического осадка.

#### Методика химического анализа солей

Химический анализ выделенных солей проводили по следующей методике. Вначале точные навески (по  $\sim 0,2000$  г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (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 натрия и диспрозия. Для

полного отделения натрия и диспрозия после упаривания к мокрому осадку добавляли 10 мл  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$ , высушивали и прокаливали до гравиметрической формы  $\text{WO}_3$  при  $800^\circ\text{C}$  ( $\delta=0,5\%$ ) [9]. В полученном фильтрате затем определяли содержание  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$ .

Для определения содержания  $\text{Dy}(\text{III})$  использовали прямое комплексонометрическое титрование [11]. Для этого фильтрат упаривали почти досуха, добавляли дистиллированную воду до конечного объема 100 мл и отбирали аликвоту (1,00 мл) для определения содержания натрия. Оставшийся раствор выпаривали до 20 мл и приливали 30 мл ацетатного буферного раствора ( $\text{pH}=5,5$ ). После этого проводили титрование раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксировали визуально по изменению окраски индикатора ксиленолового оранжевого с розовой на желтую. Содержание натрия в фильтрате определяли атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС «Сатурн–3», пламя ацетилен-воздух, аналитическая линия 589,0 нм, источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ–2,  $I=70$  мА).

Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок (по 0,1500 г) воздушно-сухих образцов при  $550^\circ\text{C}$  ( $\delta=0,5\%$ ).

#### Инструментальные методы исследования

##### ИК–спектроскопический анализ

Для идентификации аниона в составе синтезированной соли был использован ИК–спектроскопический анализ. ИК–спектры воздушно-сухого образца соли и продуктов термолитиза ( $220$  и  $250^\circ\text{C}$ ) записывали на ИК–спектрометре с преобразователем Фурье FTIR Spectrum VХII (Perkin–Elmer) в области волновых чисел  $400$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$ . Для этого навески образцов 0,0030 г перетирали с 0,6000 г монокристаллического  $\text{KBr}$  и спрессовывали в тонкие диски.

Для изотермического прокаливания  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  при  $220$  и  $250^\circ\text{C}$  использовали сушильный шкаф СНОЛ–3,5.3,5.3,5/3,5И2 (точность поддержания температуры  $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Образцы выдерживали при данных температурах в течении часа, после чего проводили регистрацию ИК–спектров с образцов, таблетированных в  $\text{KBr}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) методом порошка проводили на рентгендифрактометре ДРОН–3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Дифрактограммы записывали в областях брегговских углов  $6^\circ < 2\theta < 66^\circ$ .

*Микроскопический анализ*

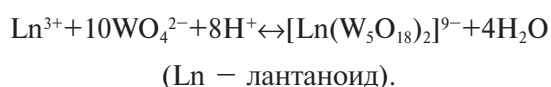
Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490LV (JEOL). Съемка проводилась для воздушно-сухого образца, нанесенного на токопроводящий графитовый скотч в режиме обратно рассеянных электронов (BES) при элементном анализе фаз, входящих в состав образца, и в режиме вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученной соли. При проведении микроскопических исследований был выполнен элементный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

*Дифференциально-термический анализ*

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q1500D в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 25–700°C. Скорость повышения температуры составляла 5°C/мин, образцы находились в керамическом тигле без крышки.

*Результаты и их обсуждение*

Кислотность  $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,80$  в присутствии стехиометрических количеств реагирующих ионов соответствует образованию гетерополидекавольфрамолантанидат(III)-анионов [1, 12, 13]:



Для выделения таких частиц с ионами Dy(III) в качестве гетероатома был использован 0,1 М раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , подкисленный до  $Z=0,80$ , в который по каплям добавляли раствор  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  при тщательном перемешивании. После сливания компонентов в стехиометрическом соотношении Dy:W=1:10 к системе прибавляли ацетон (до 50 об.%) и наблюдали образование игольчатого кристаллического осадка. Выход целевого продукта составил ~91%; потеря ~9%,

скорее всего, связана с растворимостью соли при промывании осадка смесью вода:ацетон (1:1) при его отделении от маточного раствора. По результатам химического (табл. 1) и ИК-спектроскопического анализа (рис. 1, табл. 2) выделенному осадку приписана формула



Как отмечается в [14], большинство известных в данный момент полиоксометаллатов синтезируют методом самосборки в растворах. Это особый тип синтеза, когда в системе одновременно протекает несколько разных реакций между разными реагентами (как правило, моноядерными исходными веществами), приводя к получению конечного продукта повышенной структурной сложности. Направление процессов часто определяется тонкими отличиями в строении и реакционной способности интермедиатов. Кроме того, в определении преимущественного направления процесса исключительно большую роль играет комплементарность фрагментов, из которых строится конечный продукт. В нашем случае, самосборка из  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в подкисленном водном растворе приводит к формированию гетерополианиона  $[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , в котором ион лантаноида координирует два тетраэдратных пентавольфраматыаниона  $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ , являющихся лакунарными производными аниона со структурой Линдквиста.

Характер валентных и деформационных колебаний в каркасе Вольфрам-Кислород в ИК-спектре воздушно-сухого образца соли (рис. 1, табл. 2) свидетельствует о наличии в ее составе гетерополианиона 10-го ряда со структурой Пикока-Уикли –  $[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  [15, 16].

Следует отметить, что на сегодняшний день известны две методики синтеза гетерополидекавольфрамолантанидат(III). Первая предложена в 1971 году Peacock R.D. и Weakley T.J.R.

Таблица 1

Результаты химического анализа соли

Результаты химического анализа	Выход	Цвет	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Найдено, мас.%	91 %	Белый	8,3	5,5	69,6	16,2
Вычислено для $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , мас.%			8,39	5,61	69,74	16,26

Таблица 2

Частоты колебаний поглощения в ИЧ-спектрах солей з анионом  $[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$

X	$\delta(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$						$\nu(\text{W}=\text{O})$
Dy	422	492	544	582	718	797	849	934
Dy*		482	547	582	705	797	846	934
Er*		494	547	583	710	798	852	931
Y**	422	490	547	615	707	782	845	940

Примечание: Dy – синтезированная в данной работе соль  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ; Dy\*, Er\* – соли  $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  [15]; Y\*\* – соль  $\text{Na}_9[\text{Y}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  [16].

[12], именем которых и назван гетерополианион  $[X(W_5O_{18})_2]^{9-}$ . Она заключается в подкислении раствора  $Na_2WO_4$  уксусной кислотой до  $pH=7,0-7,2$  и добавлении растворов нитратов либо хлоридов лантаноидов при  $T=90^\circ C$  при тщательном перемешивании. При этом получение кристаллического осадка происходит либо при медленной кристаллизации при комнатной температуре, либо при охлаждении раствора до  $5^\circ C$ . Но во всех случаях полученные в [12] соли являлись кислыми  $M_7H_2[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$  ( $M=K, Cs, CH_3N_3; Ln=Ce, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb; n=8-17$ ). Вторая методика заключается в создании в растворе необходимого  $pH$  введением ацетатного буферного раствора и добавлением нитрата таллия. По данной методике в [13] удалось целенаправленно выделять соли с необходимым числом протонов  $Tl_{(9-n)}H_n[Ho(W_5O_{18})_2] \cdot mH_2O$  ( $n=2-4; m=7-9$ ). Таким образом, разработанная в данной работе методика получения гетерополидекавольфрамодиспрозиата(III) натрия является новой и отличается тем, что позволяет синтезировать среднюю соль с гетерополианионом со структурой Пикока-Уикли.

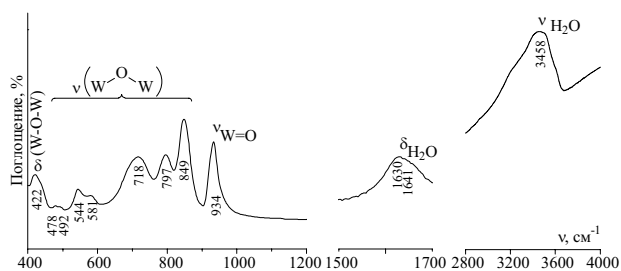


Рис. 1. ИК-спектр  $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$

В процессе термолиза  $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$  на дериватограмме (рис. 2) фиксируется несколько температурных областей потери массы:  $35-60-75^\circ C$ ,  $90-125-155^\circ C$ ,  $160-220^\circ C$ . На кривой ДТА наблюдаются эндо-эффекты при  $T=35-60-75, 90-125-155, 160-220, 460, 658^\circ C$  и экзо-эффект при  $T=355-360^\circ C$ . Эндо-эффекты в области  $T=35-220^\circ C$  сопровождаются потерей массы, что обусловлено процессом дегидратации соединения.

Количество моль  $H_2O$ , которое теряется на разных этапах дегидратации, приведено в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты дифференциально-термического анализа  $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$**

Температура, $^\circ C$	Количество потерянной воды, моль/1 моль $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$
35-60-75	10
90-125-155	15
160-220	5

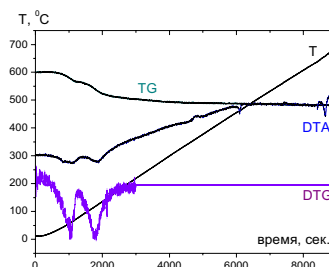


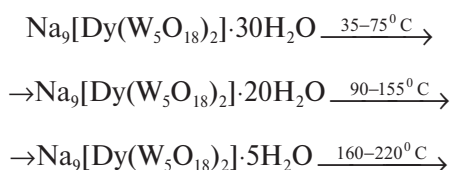
Рис. 2. Дериватограмма  $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$ : Кривые: T – температуры; TG – термогравиметрическая; DTG – дифференциальная термогравиметрическая; DTA – дифференциально-термического анализа

Из кривых TG и DTG (рис. 2) можно видеть, что потеря массы наблюдается до температуры  $220^\circ C$ , дальнейшее нагревание приводит к появлению экзо-эффекта на кривой ДТА ( $355-360^\circ C$ ) который соответствует кристаллизации фаз дивольфрамата натрия  $Na_2W_2O_7$  и ортовольфрамата натрия-диспрозия  $Na_{0.5}Dy_{0.5}WO_4$ , рефлекссы которых фиксируются на дифрактограмме продуктов термолиза (рис. 3).

Был проведен РФА кристаллического осадка  $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$ , но сопоставить полученную дифрактограмму (рис. 3,а) с аналогом из картотеки ICDD [17] не удалось, поскольку подобная фаза отсутствует в указанной базе данных. На дифрактограмме продуктов термолиза (2 ч,  $500^\circ C$ ) фиксируются рефлекссы фаз  $Na_2W_2O_7$  (ICDD PDF 01-070-0860 [17]) и  $Na_{0.5}Gd_{0.5}WO_4$  (ICDD PDF 00-025-0829 [17]) (рис. 3,б). Следует добавить, что на дифрактограмме продуктов термолиза после прокаливания при более высокой температуре (2 ч,  $800^\circ C$ ) фиксируются рефлекссы тех же самых фаз, что указывает на отсутствие дальнейшего разложения либо дальнейшего взаимодействия продуктов термолиза между собой (рис. 3,в).

По результатам ИК-спектроскопического анализа можно отметить, что анион  $[Dy(W_5O_{18})_2]^{9-}$  в структуре соединения остается устойчивым после прокаливания соли при  $220^\circ C$  (рис. 4,а), а в продуктах прокаливания при температуре  $250^\circ C$  (рис. 4,б) уже не фиксируются сильные по интенсивности полосы поглощения ( $849, 797, 718 \text{ cm}^{-1}$ ), характерные для гетерополианиона со структурой Пикока-Уикли.

Таким образом, комбинируя результаты ДТА, РФА и ИК-спектроскопии можно предложить схему термолиза для  $Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$ :



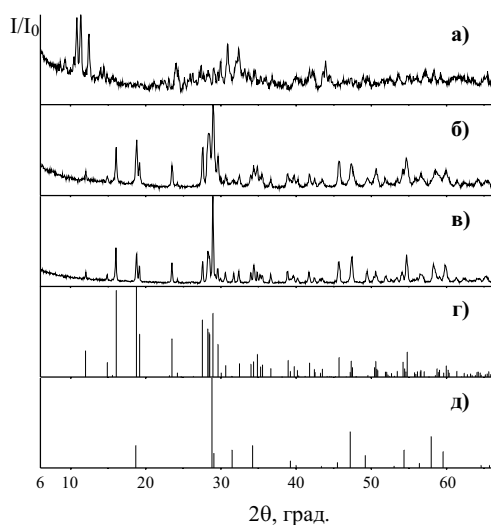
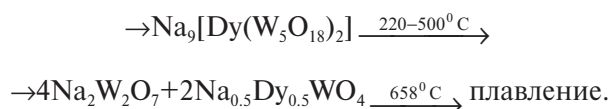


Рис. 3. Дифрактограммы: а –  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  (воздушно-сухой); б – продукты термолиза  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  (2 ч при  $500^\circ\text{C}$ ); в – продукты термолиза  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  (2 ч при  $800^\circ\text{C}$ ); г –  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 01-070-0860 [17]); д –  $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{WO}_4$  (ICDD PDF 00-025-0829 [17])

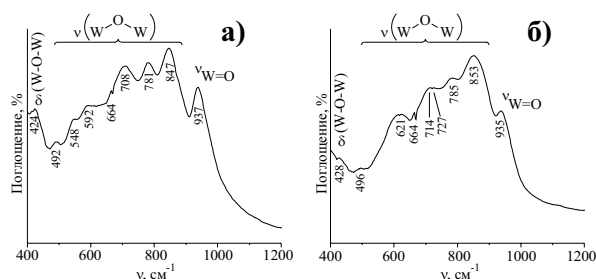


Рис. 4. ИК-спектры  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  после прокаливания при разных  $T$ : а –  $T=220^\circ\text{C}$ ; б –  $T=250^\circ\text{C}$

Следует отметить, что при термолизе образуется отсутствующая в картотеке ICDD фаза  $\text{Na}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{WO}_4$ , являющаяся изоструктурной  $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{WO}_4$  (ICDD PDF 00-025-0829 [17]) ввиду близких ионных радиусов катионов лантаноидов [18] и положения рефлексов на дифрактограмме.

Микроскопический анализ показал, что поверхность зерен выделенной соли  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  имеет нечеткие размытые края. Размер зерен образца находится в пределах 130–180 нм (рис. 5).

Равномерный контраст поверхности в режиме BES свидетельствует об однофазности полученной соли (рис. 6).

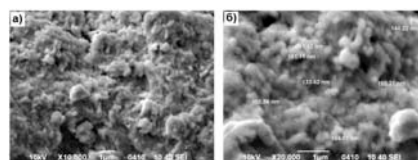


Рис. 5. SEM-изображение поверхности порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : а – увеличение в 10000 раз; б – увеличение в 20000 раз

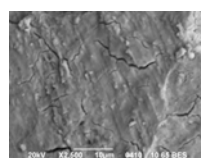


Рис. 6. Изображение поверхности порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  в режиме обратно рассеянных электронов

На микрофотографиях порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют области с разной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Dy, Na, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов (рис. 7). Видимые неоднородности объясняются различием рельефа поверхности образца.

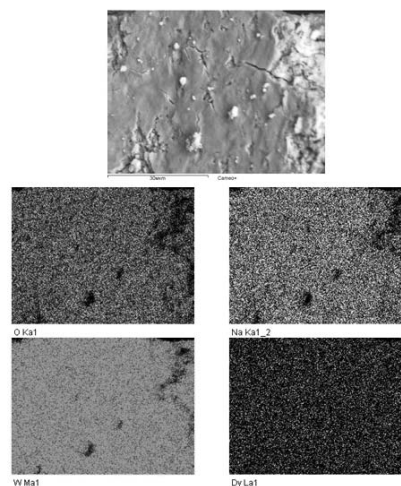


Рис. 7. Изображение поверхности порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  в характеристическом рентгеновском излучении (Dy La1, Na Ka1-2, W Ma1, O Ka1)

Рентгеноспектральный микроанализ проводили в разных областях поверхности порошка с разной площадью (от  $28,2 \times 43,9$  до  $55,4 \times 60,7$  мкм<sup>2</sup>). Результаты элементного анализа (рис. 8, табл. 4) являются идентичными результатам классического химического анализа (табл. 1) и составляют для  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  мольное отношение элементов  $\text{Dy}:\text{Na}:\text{W} = 1,00:9,07:9,96$  (вычисленное  $\text{Dy}:\text{Na}:\text{W} =$

=1,00:9,00:10,00).

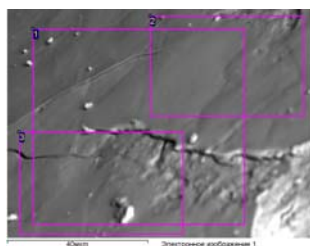


Рис. 8. SEM-изображение порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : указаны области, в которых выполнен элементный анализ (табл. 4)

Таблица 4

Мольное отношение\* элементов Dy:Na:W в разных областях порошка  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

	v(Dy)	v(Na)	v(W)
Теоретическое отношение	1	9,00	10,00
Область 1	1	9,08	9,94
Область 2	1	9,05	9,97
Область 3	1	9,09	9,98
Среднее значение		9,07	9,96
Стандартное отклонение, S		0,0217	0,0161

Примечание: \* – отношение пересчитано на 1 атом Dy для упрощения.

Таким образом, в работе установлены условия образования и проведен синтез ранее неопищенного гетерополисоединения  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , выполнены исследования его состава и свойств комплексом физико-химических и физических методов анализа – ИК-спектроскопия, РФА, ДТА, SEM.

#### Выводы

1. Разработаны условия синтеза гетерополисоединения  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  из подкисленного до  $Z=0,80$  водного раствора с соотношением  $n(\text{Dy}): n(\text{W})=1:10$  действием ацетона. Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность аниона в составе синтезированной соли к структуре Пикока-Уикли. Разработанная в работе методика получения гетерополидекавольфрамодиспрозиата(III) натрия является новой и отличается тем, что позволяет синтезировать среднюю соль, что может быть использовано для выделения средних солей с другими гетероатомами–лантаноидами.

2. Методом дифференциально-термического анализа изучен процесс термического разложения соли, а методом рентгенофазового анализа установлено, что продуктами термолитиза  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  являются дивольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и двойной ортовольфрамат натрия-диспрозия  $\text{Na}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{WO}_4$ .

3. Методом ИК-спектроскопии установлено, что структура гетерополианиона  $[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  сохраняется устойчивой до температуры  $220^\circ\text{C}$ .

4. Методом сканирующей электронной мик-

роскопии показана однофазность образца, и установлено, что размер зерен  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  находится в пределах 130–180нм.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Бурховецкому В.В. (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 Украины (проект № 0113U001530).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ozeki T., Yamase T. Effect of Lanthanide Contraction on the Structure of the Decatungstolanthanoate Anions in  $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}]\text{nH}_2\text{O}$  (Ln=Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) Crystals // Acta Cryst. – 1994. – Vol.B50. – P.128-134.
2. Ismail A.H., Dickman M.H., Kortz U. 22-Isopolytungstate Fragment  $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$  Coordinated to Lanthanide Ions // Inorg. Chem. – 2009. – Vol.48. – № 4. – P.1559-1565.
3. Caesium-templated lanthanoid-containing polyoxotungstates / F. Hussain, B. Spingler, F. Conrad et al. // Dalton Trans. – 2009. – P.4423-4425.
4. Ritchie C., Miller C.E., Boskovic C. The generation of a novel polyoxometalate-based 3D framework following picolinate-chelation of tungsten and potassium centres // Dalton Trans. – 2011. – Vol.40. – № 45. – P.12037-12039.
5. A new series of lanthanoid containing Keggin-type germanotungstates with acetate chelators:  $[(\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O}))_2]^{12-}$ . (Ln=Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)) / Firasat H., Sandriesser S., Speldrich M. et al. // J. Solid State Chem. – 2011. – Vol.184. – № 1. – P.214-219.
6. Two dysprosium-incorporated tungstoarsenates: synthesis, structures and magnetic properties / Li F., Guo W., Xu L. et al. // Dalton Trans. – 2012. – Vol.41. – № 30. – P.9220-9226.
7. Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications / Eds. M.T. Pope, A. Müller. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 428 p.
8. Catalytic behavior of a series of lanthanide decatungstates  $[\text{Ln}(\text{III})\text{W}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ ; Ln: La–Yb for  $\text{H}_2\text{O}_2$ -oxidations of alcohols and olefins. Some chemical effects of the  $4f^n$ -electron in the lanthanide(III) ion on the catalyses // Shiozaki R., Inagaki A., Ozaki A. et al. // J. Alloys Compounds. – 1997. – Vol.261. – № 1-2. – P.132-139.
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. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
12. Peacock R.D., Weakley T.J.R. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions // J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. – 1971. – P.1836-1839.
13. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Mathematical Modeling

of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol.51. – № 9. – P.1509-1515.

14. Long D.-L., Tsunashima R., Cronin L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – Vol.49. – P.1736-1758.

15. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La–Yb): the contribution of 4<sup>f</sup> electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates / Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A. et al. // J. Alloys Compounds. – 1996. – Vol.234. – № 2. – P.193-198.

16. Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate  $[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$  / Barsukova M., Dickman M.H., Visserb E. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – Vol.634. – № 12-13. – P.2423-2427.

17. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. – Newtown Square. – PA. – 2005. – 306 p.

18. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – Vol.A32. – P.751-767.

Поступила в редакцию 2.07.2013