

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»

ГУМЕРОВА НАДІЯ ІСМАГІЛІВНА

УДК 546.786'41'42'43'817'732'742:544.341.2.001.24:548.73

**СОЛІ КАТІОНІВ s- ТА f-МЕТАЛІВ ІЗ
ГЕТЕРОПОЛІГЕКСАВОЛЬФРАМОНІКОЛАТ(II)-АНІОНОМ СТРУКТУРИ
АНДЕРСОНА**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому національному університеті Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, доцент
Розанцев Георгій Михайлович
Донецький національний університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Голіченко Олександр Анатолійович
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
доцент кафедри неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться «**13**» **березня 2015** р. о **10⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий «29» січня 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Гетерополіаніони (ГПА) зі структурою Андерсона $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$ (X – гетероатом, M – Mo, W), завдяки їх стабільності як у твердій фазі, так у водних і органічних розчинах, утворюють широку гаму сполук із неорганічними, органічними і комплексними катіонами, які є перспективними для використання в різних галузях науки і техніки. У поєднанні з катіонами рідкісноземельних елементів, що мають частково заповнений f-підрівень, вони утворюють солі, які можуть знайти застосування при створенні матеріалів для електроніки. Протоновані ГПА зі структурою Андерсона можуть виступати в якості електроноакцепторів та сильних кислот Бренстеда, що дає можливість їх використання в каталізі органічних реакцій, а здатність утворювати пероксокомплекси, в яких перехідні каталітично активні метали виконують роль гетероатомів, є особливо корисною в реакціях окислення. Завдяки невеликому розміру і планарній структурі, ГПА зі структурою Андерсона привертають увагу і як «будівельні блоки» при створенні нанорозмірних структур, а в подальшому і функціональних матеріалів на їх основі. Не менший інтерес становлять продукти термолізу гетерополіполук (ГПС), особливо в плані створення селективних каталізаторів і люмінесцентних композицій.

Разом із тим, систематичні дослідження, спрямовані на вивчення умов утворення ГПА зі структурою Андерсона у водних розчинах у науковій літературі практично не представлені, що, враховуючи високі вимоги до складу та чистоти, значно ускладнює розробку надійних методик синтезу сполук із такими аніонами. Саме тому, результати вивчення поведінки гексаметалоніколат(II)-аніонів (ГМНА) в розчині в поєднанні з математичним моделюванням і розрахунком термодинамічних характеристик утворення ГПА зі структурою Андерсона дасть змогу встановити умови цілеспрямованого синтезу солей із такими аніонами й забезпечити їх високий ступінь чистоти та якості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Донецького національного університету відповідно до програми фундаментальних досліджень МОН України за темами «Ізополі- та гетерополісполуки d- та f-елементів і модифікований біоактивний гідроксиапатит кальцію для медицини» (номер державної реєстрації № 0110U003465) та «Поліоксометалати елементів V і VI груп в розчині, твердій фазі і медичних композиціях із гідроксиапатитом» (номер державної реєстрації № 0113U001530).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи: синтез, встановлення будови та властивостей солей s- і f-металів із гексавольфрамніколат(II)-аніоном, розрахунок термодинамічних характеристик реакцій комплексоутворення аніонів зі структурою Андерсона.

Відповідно до поставленої мети вирішувалися такі основні задачі:

– дослідити взаємодії у розчинах системи $Ni^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($v(Ni^{2+}) : v(WO_4^{2-}) : v(H^+) = 1 : 6 : 6$), порівняти результати з даними отриманими для систем, в яких Ni^{2+} замінений на Co^{2+} чи WO_4^{2-} на MoO_4^{2-} ;

– запропонувати моделі хімічних реакцій, що враховують комплексоутворення в розчинах, розрахувати термодинамічні характеристики ($\lg K_C$, $\lg K^0$, ΔG^0_f) реакцій утворення ГМНА зі структурою Андерсона та стандартні енергії Гіббса їх утворення ΔG^0_f ;

– на основі результатів моделювання розробити методики синтезу та синтезувати солі з катіонами s- і f-металів;

– встановити склад, будову та особливості термолізу синтезованих солей із ГПА зі структурою Андерсона.

Об'єкт дослідження: комплексоутворення гетерополіаніонів зі структурою Андерсона та солі з цими аніонами.

Предмет дослідження: іонні рівноваги та термодинамічні характеристики утворення гексаметалоніколат(II)-аніонів зі структурою Андерсона; синтез, структура та властивості гетерополігексаметалоніколатів(II) катіонів s- та f-металів.

Методи дослідження: Дослідження взаємодій у водних розчинах проведено рН-потенціометричним титруванням з обробкою отриманих результатів методом математичного моделювання. Логарифми концентраційних констант рівноваги утворення ісполіаніонів (ІПА) та ГПА ($\lg K_C$) розраховані методом quasi-Newton (програма CLINP 2.1), а логарифми термодинамічних констант рівноваги ($\lg K^0$) – методом Пітцера (Pitzer). Склад синтезованих солей встановлювали методами хімічного аналізу (гравіметричний аналіз, комплексонометричне титрування, атомно-абсорбційна спектроскопія), а ідентифікацію аніонів проводили ІЧ-спектроскопічним з Фур'є перетворенням аналізом. Процеси термолізу досліджені диференційно-термічним аналізом, а для ідентифікації продуктів термолізу використано рентгенофазовий аналіз. Дослідження морфології поверхні та визначення однофазності солей виконано методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Вивчення структури монокристалів зразків проведено прямим рентгеноструктурним аналізом (РСА).

Наукова новизна одержаних результатів.

Уперше проведене системне вивчення комплексоутворення в розчинах гетерополіметалоніколат-аніонів дало змогу:

– вперше запропонувати моделі, що описують стан іонів в розчинах $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ (Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}^{2+} - \text{MO}_4^{2-} - \text{H}^+ (Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) та побудувати діаграми розподілу в інтервалі кислотності $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,6-2,5$, що дають змогу встановити оптимальні області Z для синтезу солей із необхідним аніоном;

– показати, що в системах з Ніколом відбувається утворення ГМНА зі структурою Андерсона, вміст яких із часом збільшується, а в системах з Кобальтом підтвердити утворення ГПА зі структурою Кеггіна;

– розрахувати логарифми концентраційних і термодинамічних констант утворення ($\lg K_C$, $\lg K^0$) й стандартні енергії Гіббса утворення ΔG^0_f ГПА зі структурою Андерсона, що дають змогу оцінити термодинамічну можливість реакцій у схемах стану ГМНА у водному розчині;

– розробити методики синтезу, синтезувати та охарактеризувати властивості 19 нових солей із катіонами s- (Na^+ , K^+) та f- (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) металів і ГМНА;

– синтезувати та методом РСА описати будову $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$, $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$, і встановити ізоструктурність $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ ($M = Mo, W$);

– показати, що повна дегідратація солей призводить до руйнування ГПА, а склад продуктів термолізу залежить від природи катіона лантаніду.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновані моделі стану іонів у розчинах дали змогу розробити методики синтезу 19 нових сполук, які можна використовувати у якості вихідних речовин при синтезі комплексних сполук із заданими властивостями і матеріалів на їх основі. Солі з катіонами лантанідів перспективні для створення люмінесцентних композицій і селективних каталізаторів.

Термодинамічні характеристики ГПА зі структурою Андерсона можуть бути включені в бази даних термодинамічних величин («Термічні константи речовин» або Standard Reference Data, NIST), а результати рентгеноструктурного дослідження 4 нових сполук депоновані в Міжнародному банку структурних даних неорганічних сполук ICSD Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany у вигляді CIF-файлів, є доступними науковій спільноті й можуть бути використані як довідковий матеріал.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто виконана експериментальна частина роботи, проаналізовано та систематизовано літературні джерела, проведено математичне моделювання взаємодій у водних розчинах, обробка та аналіз отриманих результатів. Постановка завдань, вибір напрямку дослідження, обговорення, узагальнення та формулювання висновків з отриманих результатів дослідження проводились спільно з науковим керівником д.х.н. Г. М. Розанцевим та к.х.н. С. В. Радіо. Автор висловлює подяку за допомогу в проведенні досліджень з РФА к.х.н., доц. О. В. Ігнатову, з ІЧ-аналізу к.х.н. В. В. Коваленку (Лабораторія Донбаської регіональної митниці) та к.х.н. О. О. Горбань (ДФТІ ім. О. О. Галкіна НАН України), з ДТА к.х.н. С. В. Жильцовій, з СЕМ В. В. Бурховецькому (ДФТІ ім. О. О. Галкіна НАН України), мікробіологічних досліджень к.м.н., доц. Н. Ю. Лебедевій (ДонНМУ ім. М.Горького), з РСА к.х.н., ст.н.с. В. М. Баумеру (НТК «Інститут монокристалів» НАН України).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені у вигляді доповідей на Регіональному науково-технічному форумі «СибХИТ-2008» (Росія, м. Новосибірськ, 2008), на VI Всеросійській конференції з хімії "Менделєєв-2012" (Росія, м. Санкт-Петербург, СПбДУ, 2012), на IV і VII Міжнародних школах-семінарах молодих учених «Рост кристаллов» (м. Харків, НТК «Інститут монокристалів», 2010, 2013), на XVIII (м. Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2011) та XIX (м. Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова, 2014) Українських конференціях із неорганічної хімії за участю закордонних вчених, на VI Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, ДВНЗ «УГХТУ», 2013), на науковій конференції Донецького національного університету (м. Донецьк, 2012), на Всеукраїнській конференції «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, ДонНУ, 2013).

Публікації. Основні наукові положення і результати дисертації опубліковані у шести фахових виданнях (з яких 3 у закордонних виданнях), а також у 9 тезах

доповідей на наукових конференціях, які додатково відображають наукові положення дисертації.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 8 додатків. Повний обсяг дисертації 205 сторінок, з них 150 сторінок основного тексту. Дисертація містить 114 рисунків та 33 таблиці. Список використаних джерел, що містить 192 найменування, займає 20 сторінок. Додатки (криві рН-потенціометричного титрування, опис математичного моделювання, структурні параметри та рентгенограми синтезованих солей) викладено на 34 сторінках, які включають 4 рисунка та 22 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету і задачі, зазначено наукову новизну та практичну значимість дослідження.

У **розділі 1** наведено огляд літератури, у якому зібрано, узагальнено та критично проаналізовано дані про структуру, методи синтезу, властивості та можливості практичного використання солей із гетерополіаніонами зі структурою Андерсона. Показано, що літературні дані про стан ГПА та їх термодинамічні характеристики є нечисленними та мають несистематичний характер. Гетерополівольфрамати з аніонами Андерсона висвітлені значно менше порівняно з гетерополімолібдатами, а більшість робіт мають препаративний характер, без обґрунтованого вибору умов цілеспрямованого синтезу. На основі результатів аналізу літературних джерел сформульовано мету, обґрунтовано напрямки проведення експерименту та обрано методи дослідження.

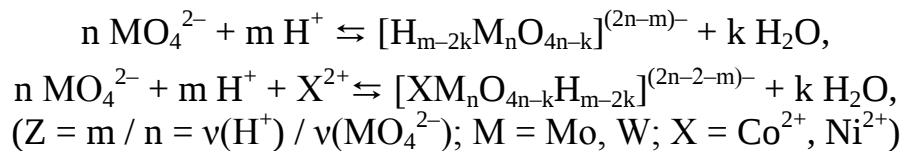
У **розділі 2** описано методики експерименту та методи дослідження, які були використані в роботі. Вимірювання значень рН (похибка 0,04 рН) проводили на іономері лабораторному «И-160» (електроди «ЭСЛ 63-07Ср» та «ЭВЛ-1МЗ», термокомпенсатор ТКА-7.1) за $T = 298 (\pm 0,5 \text{ K})$ з подальшим математичним моделюванням рівноваг у розчині за програмою *CLINP 2.1*, розрахунком концентраційних $\lg K_c$ (метод Ньютона (quasi-Newton)) та термодинамічних $\lg K^0$ (метод Пітцера (Pitzer)) констант утворення ГМНА, та побудовою діаграм розподілу поліоксометалат-аніонів (ПОМА) α , мол.% = $f(Z)$. Достовірність отриманих даних контролювали за різницею розрахованих та експериментальних значень рН ($\Delta \text{pH} \leq 0,15$), за величиною середньоквадратичних відхилень (S), значеннями залишкової дисперсії (S_0^2), глобальним критерієм адекватності $\chi_{\text{експ}}^2 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2$, а надлишковість моделей – за матрицею Якобі. Аналіз зміни з часом стану комплексів у розчині проводили за допомогою електронної спектроскопії (двопроменевий спектрофотометр Specord 200 «Analytik Jena», у діапазоні $\lambda = 320\text{--}1100 \text{ нм}$). Склад і будову синтезованих солей та їх поведінку при термолізі встановлювали методами хімічного, атомно-абсорбційного (спектрометр «Сатурн-3», $\delta = \pm 2 \%$), ІЧ-спектроскопічного (ІЧ-спектрометр із Фур'є перетворенням Spectrum BXII (Perkin-Elmer), $\Delta = \pm 0,8 \text{ см}^{-1}$), диференційно-термічного (дериватограф Q 1500 D, $\Delta = \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$), рентгенспектрального мікроаналізу та сканувальної (растрової) мікроскопії (аналітичний комплекс сканувального електронного мікроскопу JSM

6490 LV), рентгенофазового (рентгенодифрактометр ДРОН-3, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) та рентгеноструктурного (монокристалльний дифрактометр Xcalibur-3 (Oxford Diffraction), MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3) аналізів. Розшифровку та уточнення кристалічної структури синтезованих сполук здійснювали за допомогою програми *SHELX-97*.

Розділ 3 присвячено дослідженню взаємодій у системах $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}^{2+} - \text{MO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\nu(\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{MO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$) в кислотному та лужному діапазонах за $T = 298 \text{ K}$, обговоренню стану іонів, розрахунку стандартних термодинамічних характеристик реакцій утворення ($\lg K^0$, $\Delta_r G^0$) та стандартних термодинамічних функцій утворення (ΔG_f^0) ГМНА.

За результатами рН-потенціометричного дослідження взаємодій у зазначених системах за різних іонних сил $I(\text{NaNO}_3) = 0,10\text{--}0,50$ моль/л та у різні проміжки часу після приготування вихідних розчинів проведено математичне моделювання процесів утворення ПОМА методом Ньютона (quasi-Newton), реалізованим у програмі *CLINP 2.1*.

Побудова моделі хімічних процесів зводилась до послідовного пошуку такого набору реакцій утворення індивідуальних ІПА та ГПА:



який у вигляді закону дії мас та рівняння матеріального балансу адекватно описав би експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(Z)$, а розраховані значення рН розбігались із експериментальними на величину $\leq \pm 0,15$ рН у кожній точці титрування. Додавання до них реакцій утворення ГМНА $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) та ГПА типу Кеггіна $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ суттєво поліпшує статистичні параметри моделі. У результаті перевірки можливих варіантів було підібрано моделі, які адекватно описують експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(Z)$ для всіх іонних сил та містять для Ніколу та Кобальту йони наведені на рис. 1. З довірчою ймовірністю 95 % розраховано логарифми концентраційних констант $\lg K_c$ рівноваг утворення ІПА та ГПА, які були використані для розрахунку рівноважних концентрацій ПОМА в розчині та побудови діаграм розподілу іонів (див. рис. 1).

Аналіз діаграм розподілу вказує на те, що ГМНА є стійкими у діапазоні $Z = 0,8 - 1,25$, зниження кислотності призводить до руйнування ГПА та осадженню ортометалатів ніколу $\text{NiMO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), а підвищення – до утворення ІПА та переходу Ніколу в катіонну форму. З діаграм, отриманих для інших проміжків часу від початку взаємодії, видно, що з часом у вихідному розчині спостерігається збільшення концентрації ГМНА від 22 мол.% в день приготування до 92 мол.% через 44 дні для $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ та від 24 мол.% до 37 мол.% через 60 днів для $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$. В системі $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ у вихідному розчині за $Z = 1,00$ відбувається гідроліз Co^{2+} та утворення паравольфрамат Б-аніону, який у лужному діапазоні руйнується та відбувається утворення $\text{CoWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Підвищення кислотності супроводжується або протонуванням $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, або і

протонуванням, і утворенням ГПА зі структурою Кеггіна $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, мольна частка якого у розчині доволі незначна і становить ~ 5 мол. %.

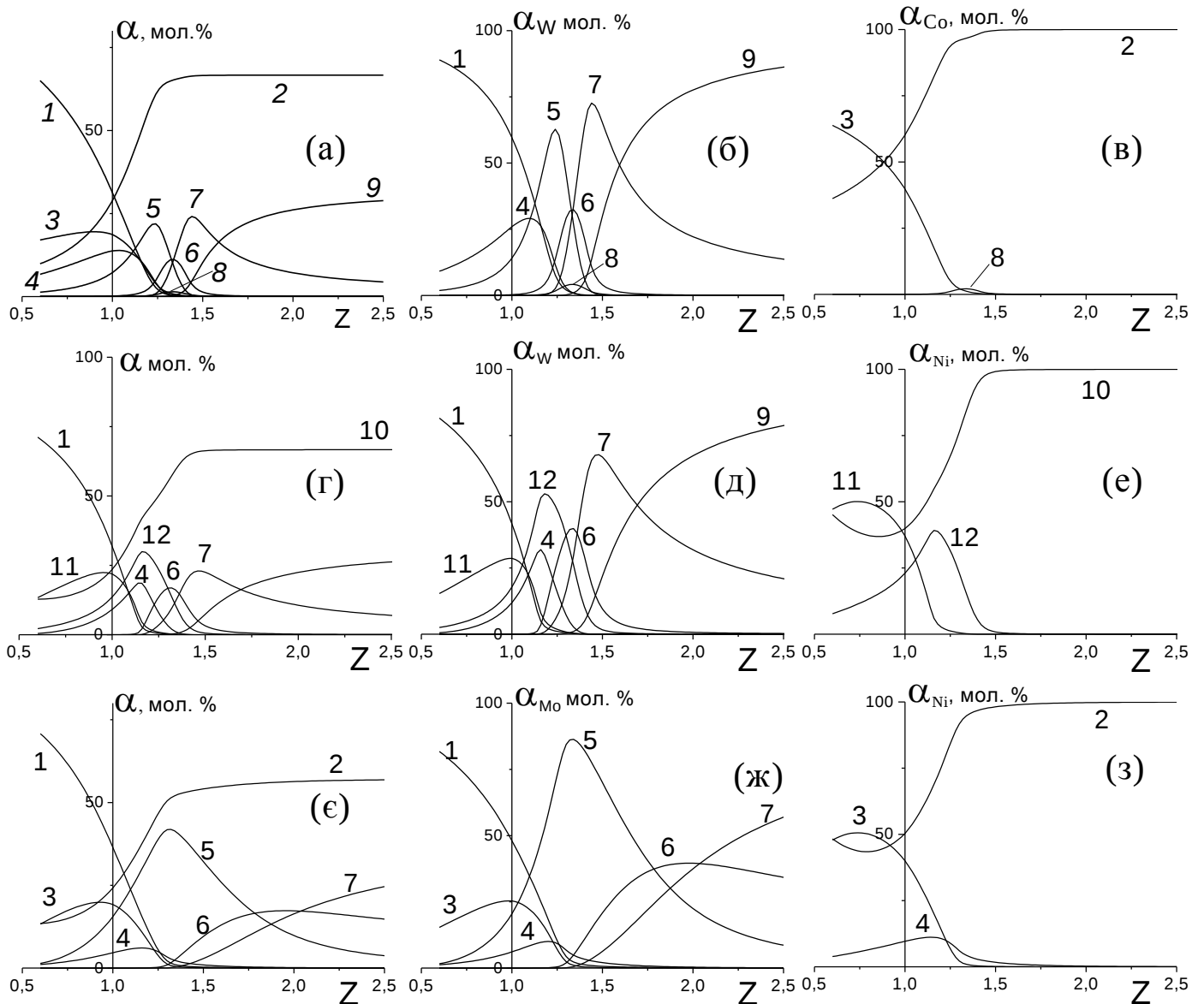
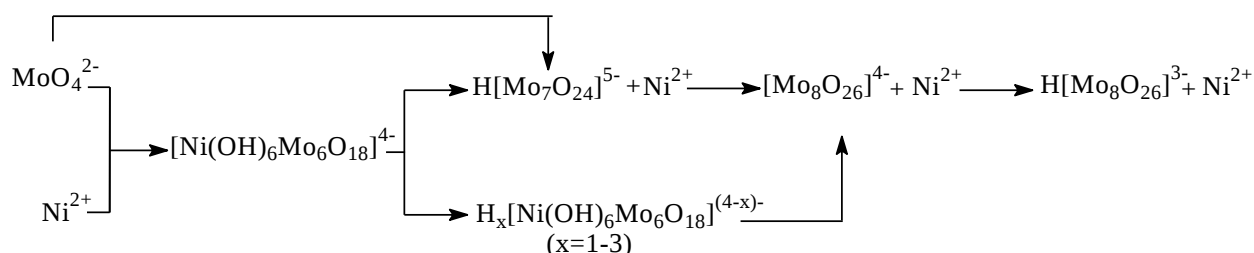


Рис. 1. Діаграми розподілу іонів в системах: а)-в) $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, г)-е) $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ (1– WO_4^{2-} ; 2– Co^{2+} ; 3– CoOH^+ ; 4– $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; 5– $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$; 6– $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$; 7– $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$; 8– $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$; 9– $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$; 10– Ni^{2+} ; 11– $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$; 12– $\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{3-}$); е)-з) $\text{Ni}^{2+} - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ (1– MoO_4^{2-} ; 2– Ni^{2+} ; 3– $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$; 4– $\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$; 5– $\text{H}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$; 6– $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$; 7– $\text{HMo}_8\text{O}_{24}^{3-}$)

Значення $\lg K_C$ за відповідних значеннях іонної сили було використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$ утворення ГМНА методом Пітцера шляхом екстраполяції залежності $\lg K_C = f(I)$ на значення $I = 0$, значення яких представлено в табл. 1.



Можливість взаємних переходів між йонами, наведеними в схемах, підтверджується від'ємними значеннями ΔG^0 реакцій, що вказує на велику імовірність їх перебігу.

Розділ 4 присвячено розробці умов синтезу із водних розчинів $\text{Ni}^{2+} - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) гетерополігексаметалоніколатів із катіонами s-металів, дослідженню їх будови та властивостей.

Встановлено, що незалежно від природи d-металу найбільшому вмісту ГПА зі структурою Андерсона $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) відповідає кислотність $Z = 1,00$. З підкислених до $Z = 1,00$ водних розчинів було синтезовано гетерополісолі (табл. 3), склад яких встановлено методами хімічного аналізу та СЕМ аналізу, аніон ідентифіковано ІЧ-спектроскопією, а будова розшифрована методами РСА (табл. 4-5). Слід зазначити, що при синтезі солей із $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ виділення кристалів спостерігалось через 1 місяць після зливання розчинів, а при синтезі солей з $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ – через 1,5 місяця з попередньо нагрітого за 60°C і витриманого протягом 3 годин вихідного розчину (без нагрівання осад кристалізується триваліше ніж через 3 місяці).

Таблиця 3

Результати хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізу синтезованих солей

Сіль	Знайдено (розраховано), мас. %			
	M^1_2O	NiO	M^2O_3	H_2O
$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	6,3 (6,4)	4,0 (3,9)	71,9 (72,0)	17,6 (17,7)
ІЧ, cm^{-1} : 437сл 504сл 581сл 622сл 712с 747пл 811с 847с 874с 904пл ($\delta, \nu(\text{W}-\text{O}-\text{W}, \text{W}-\text{O}-\text{Ni})$); 939с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1091сл 1167сл ($\delta(\text{W}-\text{O}-\text{H})$); 1633с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3402с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				
$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	8,8 (8,8)	5,2 (5,3)	61,9 (61,5)	24,7 (24,4)
ІЧ, cm^{-1} : 467сл 484сл 515сл 544 пл 583сл 635с 706сл 824сл 882с 914с ($\delta, \nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}, \text{Mo}-\text{O}-\text{Ni})$); 931с ($\nu(\text{Mo}=\text{O})$); 1635с 1645сл ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3408с ш 3512пл 3554пл ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,0 (10,4)	4,3 (4,2)	77,9 (78,1)	7,0 (7,1)
ІЧ, cm^{-1} : 405сл 500сл 592сл 669с 709пл 885с 905с ($\delta, \nu(\text{W}-\text{O}-\text{W}, \text{W}-\text{O}-\text{Ni})$); 953с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1024сл 1163сл ($\delta(\text{W}-\text{O}-\text{H})$); 1636с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3258с 3432с ш 3518пл ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				
$\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	7,5 (7,8)	4,3 (4,2)	76,1 (76,7)	24,0 (24,4)
ІЧ, cm^{-1} : 438сл 492сл 427пл 561сл 617сл 710с 770пл 810с 839с 874с ($\delta, \nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$); 936с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1635с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3394с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				
$\text{K}_3\text{Ni}_{0,5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7,2 (7,4)	5,2 (5,8)	71,8 (72,7)	13,9 (14,1)
ІЧ, cm^{-1} : 494сл 592 ср 669с 711пл 883с 907пл ($\delta, \nu(\text{W}-\text{O}-\text{W}, \text{W}-\text{O}-\text{Ni})$); 953с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1028сл ($\delta(\text{W}-\text{O}-\text{H})$); 1636с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3384с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				

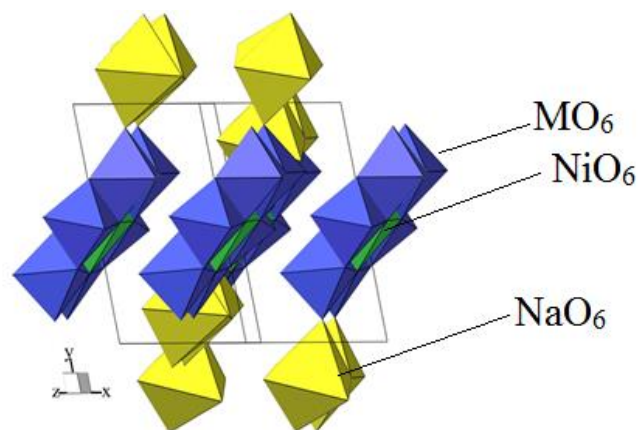
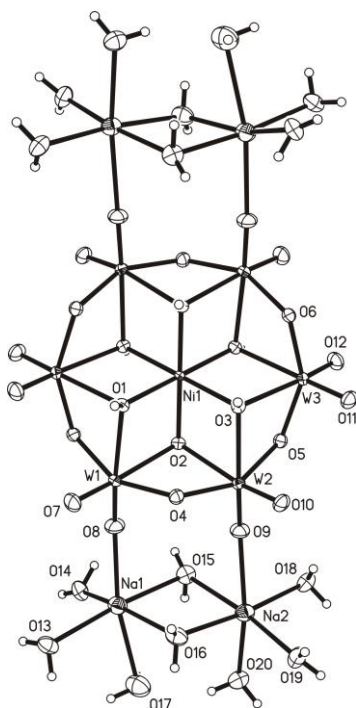
$\text{M}^1 - \text{Na}, \text{K}; \text{M}^2 - \text{Mo}, \text{W}$

Структури $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) розв'язано прямим методом та уточнено в анізотропному наближенні. Атоми Гідрогену знайдено в разностному синтезі й уточнено в ізотропному наближенні з накладанням геометричних обмежень ($d_{\text{O}-\text{H}} = 0,85 \text{ \AA}$). Методом РСА встановлено ізоstrukturність $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), основні кристалографічні дані яких представлені в табл. 4. На рис. 2 показано схему нумерації й еліпсоїди теплових коливань у структурі $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Кристалічну упаковку показано на рис. 3. У структурах $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) всі атоми металів знаходяться в октаедричному оточенні. При цьому координаційна сфера Ni складається тільки з OH -груп, атомів M — з атомів Оксигену й тих самих OH -груп; атоми Na з'єднано з поліаніоном через термінальні атоми Оксигену поліаніону й

оточено молекулами H_2O , так що октаедри NaO_6 з'єднуються в пари за рахунок спільного ребра.

Таблиця 4

Кристалографічні дані $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (M = Mo, W)		
Сполуки	M = Mo	M = W
cif-файл в ICSD Database	CSD-427508	CSD-419883
Формула	$\text{H}_{38}\text{Mo}_6\text{Na}_4\text{O}_{40}\text{Ni}$	$\text{H}_{38}\text{Na}_4\text{NiO}_{40}\text{W}_6$
Молекулярна маса M_r	1404,61	1932,07
Симетрія	триклінна $P\bar{1}$ 293	
Простр. група симетрії		
T, K		
a, b, c (Å)	8,0586(4) 10,5445(6) 12,1374(5)	8,0089(11) 10,5758(14) 12,1987(16)
α, β, γ (°)	69,557(5) 70,604(4) 84,123(4)	69,268(13) 71,069(12) 83,816(11)
V (Å ³)	911,45(8)	914,0(2)
Z	1	
$\rho_{\text{розр}}$, г/см ³	2,559	3,510
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	2,672	19,470
F(000)	682	874
Границі сканування, °	$3,41^\circ \leq \theta \leq 31,82$	$2,69^\circ \leq \theta \leq 45,71$
Границі індексів	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 14,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 21,$ $-24 \leq l \leq 24$
Відб. вимір./незалеж./спостер. з $I > 2\sigma$	14726 / 5418 / 4262	15220 / 9339 / 8498
S	0,993	0,953
R_F, wR^2	0,0366, 0,0899 (0,0533, 0,0991)	0,0277, 0,0469 (0,0606, 0,0523)

Рис. 3. Кристалічна упаковка в $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Рис. 2. Будова поліаніону й координація Na в структурі $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (M = Mo, W) (нумерація атомів приведена тільки для симетрично незалежних атомів) (ліворуч)

При упаковці в кристал атоми металів поліаніону розташовуються у площинах, паралельних $(1\bar{1}0)$, й шари поліаніонів чергуються з шарами октаедрів $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{O})_2]$ у напрямку вісі y . Всі атоми Оксигену, за винятком $\text{O}(8)$ та $\text{O}(9)$, що входять до координаційної сфери атомів W та Na , приймають участь в утворенні тривимірної системи водневих зв'язків у структурі.

Зіставлення деяких структурних параметрів для ізоструктурних $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) наведено у табл. 5. Аналіз показує, що теоретично прямі кути в октаедрах MO_6 лежать у межах $71,58^\circ - 104,62^\circ$ ($\text{M} = \text{Mo}$) та $71,13^\circ - 104,04^\circ$ ($\text{M} = \text{W}$), що свідчить про значне викривлення цих октаедрів в планарному ГПА зі структурою Андерсона.

Таблиця 5

Довжини зв'язків та валентні кути в $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

	$\text{M} = \text{Mo}$	$\text{M} = \text{W}$		$\text{M} = \text{Mo}$	$\text{M} = \text{W}$
Довжини зв'язків, Å			Валентні кути, град.		
$\text{M}-\text{O}_\text{c}$	2,2230 – 2,2388	2,2297 – 2,2432	цис- $\text{O}-\text{M}-\text{O}$	71,58 – 104,62	71,13 – 104,04
$\text{M}-\text{O}_\text{b}$	1,9115 – 1,9724	1,9152 – 1,9587	транс- $\text{O}-\text{M}-\text{O}$	151,37 – 164,02	150,48 – 164,43
$\text{M}-\text{O}_\text{t}$	1,7087 – 1,7260	1,7236 – 1,7443	цис- $\text{O}-\text{Na}-\text{O}$	74,39 – 106,87	74,84 – 105,64
			транс- $\text{O}-\text{Na}-\text{O}$	161,49 – 174,57	160,12 – 174,71
			$\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$	82,40 – 97,60	82,40 – 97,60

Структури зелених кристалів $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ та блакитних кристалів $\text{K}_3\text{Ni}_{0,5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, що сокристалізуються із розчину системи $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ за концентрації $\text{C}(\text{K}_2\text{WO}_4) = 0,01$ моль/л, розв'язані методом важкого атому та уточнені повноматричним МНК в анізотропному наближенні. Основні кристалографічні дані представлено у табл. 6.

Паравольфрамат Б – аніон $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, наявний у структурі

$\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, є центросиметричним та займає центр $[[1/2, 0, 1/2]]$ (рис. 4). В площині $z = 1/2$ спостерігаються шари, утворені ППА та поліедрами KO_n ($n=8, 10$). Октаедри NiO_6 та молекули некоординованої води знаходяться в площинах (001) , при цьому октаедри мають спільні вершини з поліаніонами та поліедрами KO_n ($n=8, 10$), що

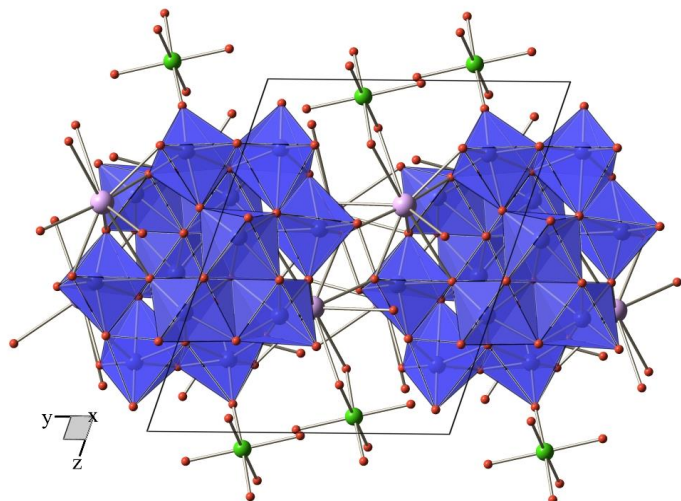


Рис. 4. Структура $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$: (октаедри – WO_6 , великі сфери – K , середні – Ni , маленькі – O)

знаходяться у сусідніх шарах (рис. 4). Довжини зв'язків $\text{W}-\text{O}$ в октаедрах WO_6 варіюються в межах $1,719(6) - 2,340(6)$ Å, теоретично прямі валентні кути $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ – в межах $71,1(2) - 104,3(3)^\circ$, а кути в теоретично лінійних фрагментах – в межах $151,2(3) - 178,5(3)^\circ$, що свідчить про значне викривлення цих октаедрів.

Таблиця 6

Кристалографічні дані $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ та $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$

Сполука	$K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$	$K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$
cif-файл в ICSD Database	CSD-428193	CSD-428194
Формула	$H_{46}K_6Ni_2O_{64}W_{12}$	$H_{30}K_3Ni_{1,5}O_{36}W_6$
Молекулярна маса M_r	3628,59	1914,71
Симетрія	триклінна	моноклінна
Простр. група симетрії	$\bar{P}$	$P2_1/n$
Т, К	293(2)	178(2)
a, b, c (Å)	10,617(3)	11,2586(3)
	11,818(2)	11,4933(6)
	13,454(3)	26,1158(15)
α, β, γ (°)	68,034(18)	
	76,96(2)	100,938(4)
	63,53(2)	
V (Å ³)	1398,0(5)	3318,0(3)
Z	1	4
$\rho_{розр}$, г/см ³	4,310	3,833
$\mu(MoK\alpha)$, мм ⁻¹	25,805	22,037
F(000)	1616	3444
Розміри кристалу, мм	0,04×0,04×0,02	0,20×0,15×0,10
Границі сканування, °	2,98≤θ≤35,00	2,97≤θ≤36,47
Границі індексів	-17≤h≤16, -19≤k≤15, -21≤l≤11	-10≤h≤18, -18≤k≤18, -43≤l≤43
Відбиття вимір./незалеж./ спостер. з I>2σ	21912 / 12015 / 6661	33717 / 14839 / 8498
Повнота охоплення до θ=35°	0,976	0,972
S	0,997	0,973
R_F, wR^2	0,0515, 0,0738 (0,1221, 0,0942)	0,0501, 0,0638 (0,1211, 0,0805)
$\Delta\rho(max)/\Delta\rho(min)$, ел./Å ³	4,343 / -2,439	2,241 / -3,038

Структура $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$ побудована з аніонів $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$, катіонних поліедрів NiO_6 , KO_8 та молекул води. ГПА зі структурою Андерсона знаходяться в загальному положенні, на відміну від таких аніонів у структурі $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$, та вкладаються «паркетним» способом у площинах $z = 1/4$. Поліаніони разом із поліедрами KO_8 , з якими вони з'єднані за рахунок спільних вершин та ребер, утворюють двовимірні шари в структурі. Сусідні шари з'єднані центросиметричними октаедрами NiO_6 та водневими зв'язками молекул H_2O , що не в ходять до координаційної сфери катіонів (рис. 5, 6).

Октаедри WO_6 , як і у випадку $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$, викривлені, на що вказують як валентні кути – теоретично прямі кути $O-W-O$ варіюються в межах 71,1(2)–104,0(3)°, а кути в теоретично лінійних фрагментах – в межах 151,2(3)–164,1(3)°, так і довжини зв'язків – зв'язки $W-O$ у фрагментах $W-O-Ni$ знаходяться в межах 2,201(5)–2,251(6) Å, інші довжини $W-O$ – 1,718(7)–1,969(7) Å.

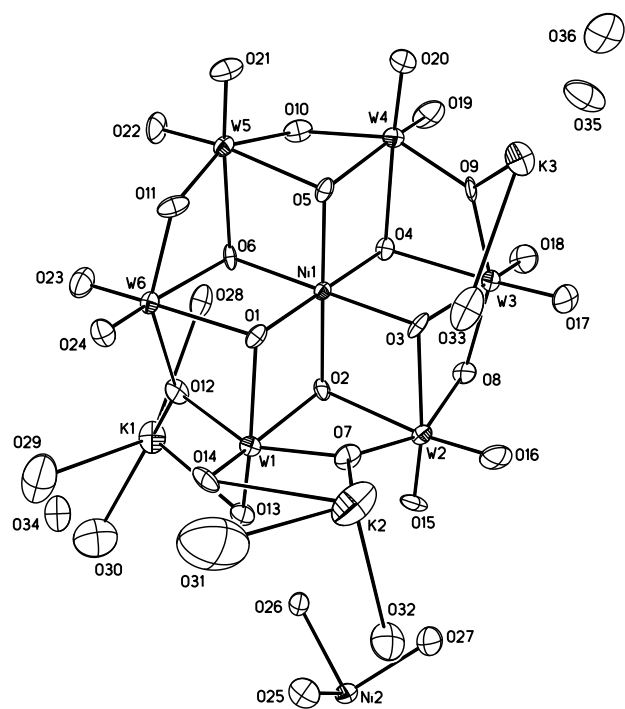


Рис. 5. Будова поліаніону і координація Ni та K в $K_3Ni_{0.5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$ (нумерація атомів приведена тільки для симетрично незалежних атомів)

Довжини зв'язків в октаедрах NiO_6 у $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ та $K_3Ni_{0.5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$, а також в октаедрі $Ni(OH)_6$ гетерополіаніону знаходяться у межах 1,996(6)–2,106(7) Å. Близькі значення довжин зв'язків Ni—O в октаедрі $Ni(OH)_6$ та менше відхилення від теоретичних значень валентних кутів, які знаходяться в межах 82,0(2)–99,0(2)° та 175,8(3)–179,5(3)°, вказують на їх менше викривлення порівняно з NiO_6 , які не входять до складу ГПА. Довжини зв'язків K—O в поліедрах KO_n ($n = 8, 10$) лежать у межах 2,662(6)–3,41(2) Å. Атоми Оксигену молекул H_2O , що знаходяться в порожнинах структур $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ та $K_3Ni_{0.5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$, молекул води, що входять до координаційної сфери K та Ni, а також термінальні атоми O поліаніонів приймають участь в утворенні тривимірної системи водневих зв'язків.

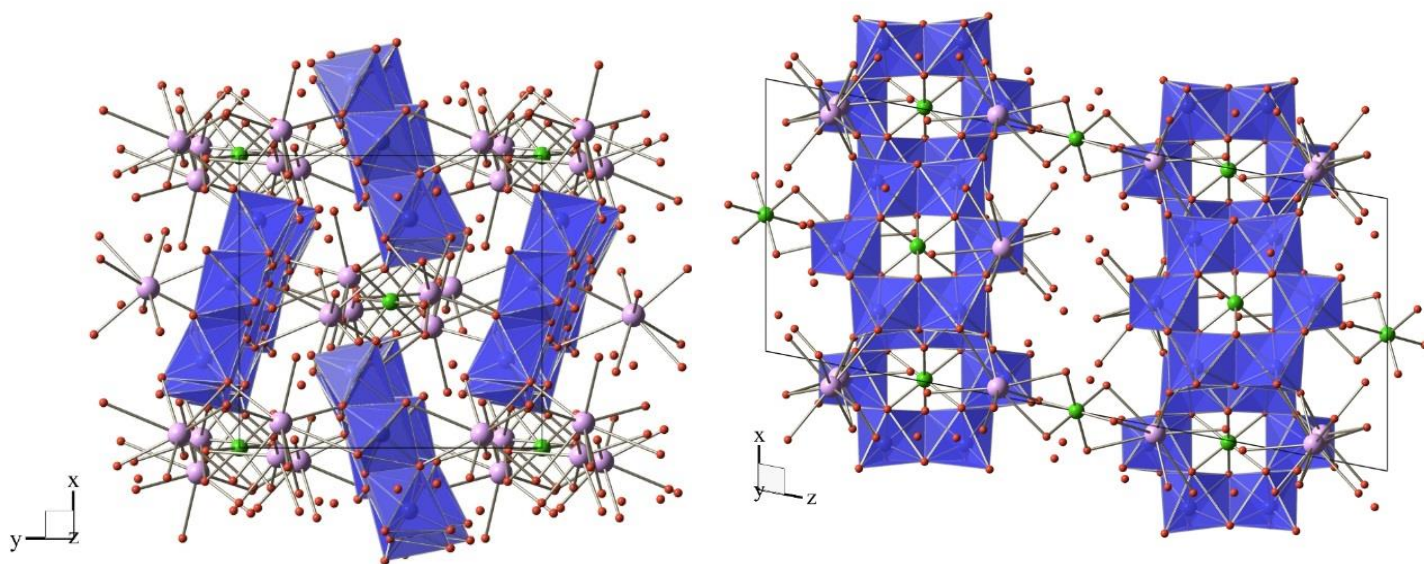
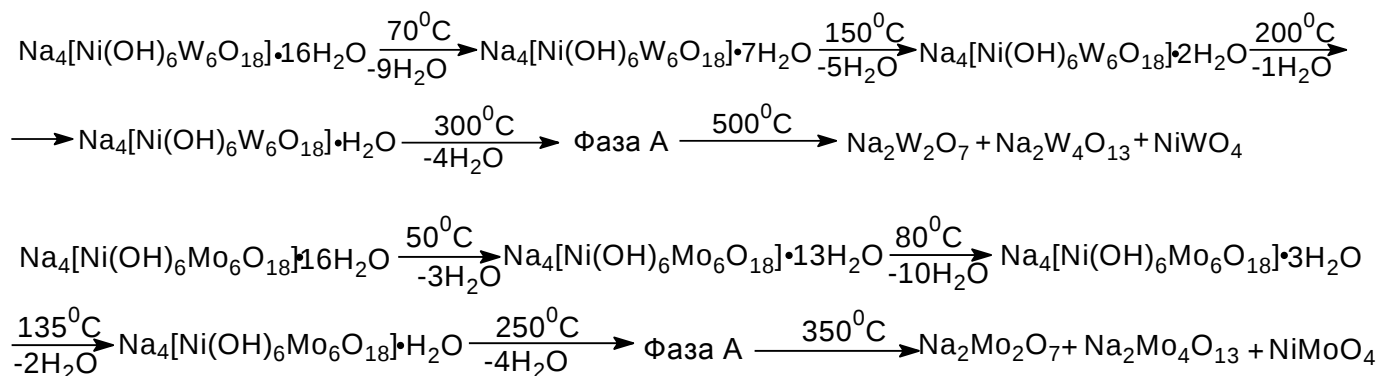


Рис. 6. Поліедричне представлення $K_3Ni_{0.5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12H_2O$ (октаедри – WO_6 , великі сфери – K, середні – Ni, маленькі – O)

Методами ДТА, ІЧ-спектроскопії та РФА показано, що прожарювання $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ за температури 300°C, а $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ – за 250°C веде до повної дегідратації та руйнування аніону зі структурою Андерсона, а кінцевими продуктами термолізу $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ є фази $Na_2M_4O_{13}$,

$\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_7$ та NiMO_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Ступінчасту дегідратацію, розклад та формування фаз продуктів розкладу описують наступні схеми термолізу $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$:



Методом РФА встановлено, що при прожарюванні $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за 500°C , утворюється лише одна фаза $\text{K}_4\text{NiW}_6\text{O}_{21}$ з кубічною гранецентрованою структурою типу пірохлору $\text{K}_{8/7}\text{Ni}_{2/7}\text{W}_{12/7}\text{O}_6$, однофазність якої також підтверджена рентгеноспектральним мікроаналізом. Прожарювання $\text{K}_4\text{NiW}_6\text{O}_{21}$ за 800°C веде до її руйнування та утворення фаз NiWO_4 , $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ та $\text{K}_{0.333}\text{W}_{0.944}\text{O}_3$.

Розділ 5 присвячено розробці умов синтезу та дослідженню гетерополігексавольфрамоніколатів(II) із катіонами f-металів.

За реакцією одночасної поліконденсації та обміну з $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2WO_4 і HNO_3 (*Спосіб 1*) та за обмінною реакцією між $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (*Спосіб 2*) було синтезовано $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (табл. 7), склад та будову яких встановлено хімічним аналізом, ІЧ-спектроскопією, СЕМ, ДТА, РФА.

Таблиця 7

Формули гетерополігексавольфрамонікелатів(II) $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
n (<i>Спосіб 1</i>)	42	46	44	50	42	41	45	44	44	43	42	41	22	42
n (<i>Спосіб 2</i>)	53	43	51	45	45	39	42	32	46	43	40	42	27	41

Морфологія поверхні $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ залежить як від методу синтезу зразків, так і від природи катіона солі. Мікроскопічний аналіз показує, що поверхні зерен отриманих солей, при рівномірному висиханні осаду на фільтрі з наступною гомогенізацією в агатовій ступці, мають нечіткі розмиті краї. Розмір зерен для зразків, отриманих за *Способом 1*, знаходяться в межах 100–250 нм, а для зразків, отриманих за *Способом 2* помітно більше – 200–400 нм. На мікрофотографіях порошків солей у характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні, і спостерігається рівномірний розподіл Ln, Ni, W, O без сегрегації і ліквідації, що підтверджує однофазність синтезованих солей, а результати рентгеноспектрального мікроаналізу ідентичні результатам класичного хімічного аналізу і дають для всіх солей співвідношення близьке до розрахованого $\nu(\text{Ln}) : \nu(\text{Ni}) : \nu(\text{W}) = 1,33 : 1,00 : 6,00$.

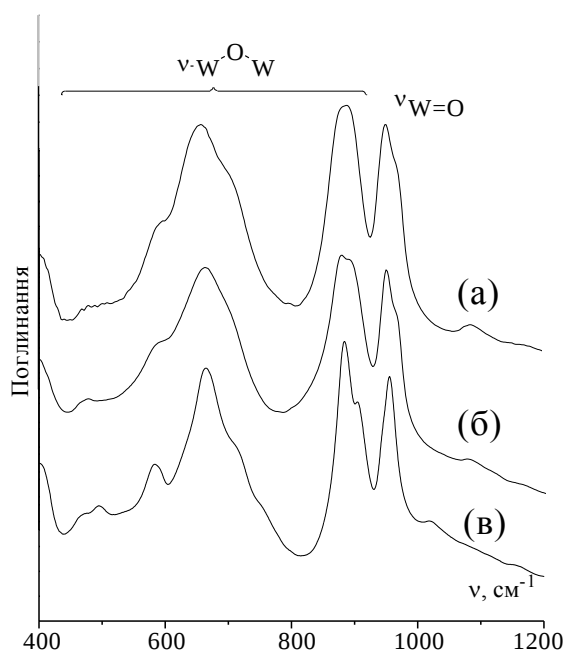


Рис. 7. ІЧ-спектри: а) $\text{Gd}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{Gd}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

солей церієвої підгрупи спостерігається за $\sim 478 \text{ cm}^{-1}$, а для ітрієвої – за $\sim 487 \text{ cm}^{-1}$, виключення складають солі Eu та Gd, у спектрах яких спостерігаються смуги за 488 та 478 cm^{-1} , відповідно (рис. 8 б). Характер зміни хвильового числа на рис. 8 б, в однозначно вказує на наявність так званого «гадолінієвого зламу», пов'язаного з немонотонною зміною спінового моменту.

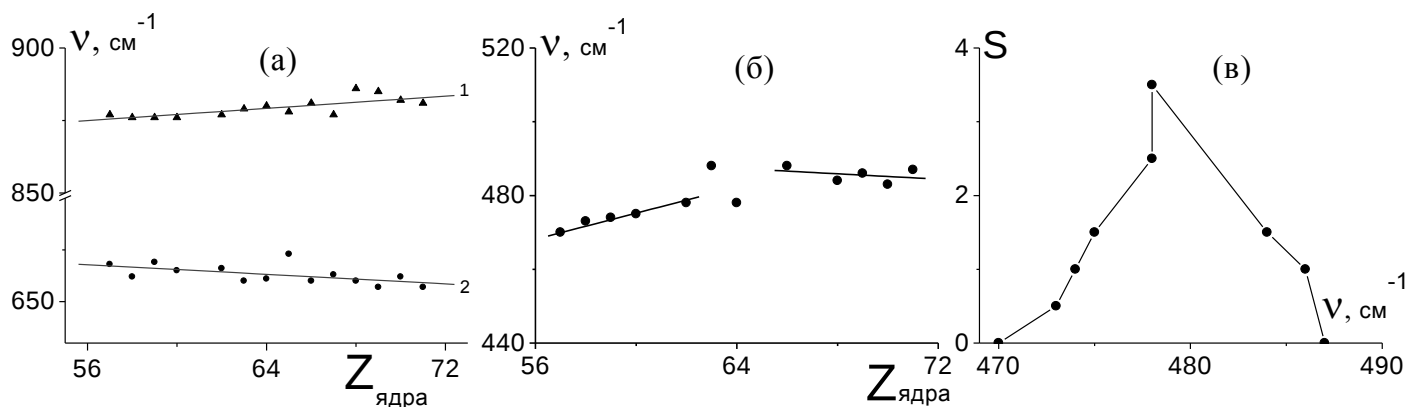


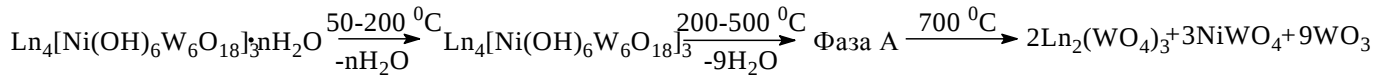
Рис. 8. Залежності положення смуг в ІЧ-спектрах $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ від заряду ядра Ln (а-б) та спінового квантового числа S (в)

Методом ДТА встановлено, що для $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ втрата маси в інтервалі температур до 100°C викликана видаленням слабозв'язаної, швидше за все адсорбованої та міжшарової води. В інтервалі температур $100\text{--}250^\circ\text{C}$ видаляється кристалізаційна вода, що входить як в катіонну, так і в аніонну підрешітку. Повна дегідратація завершується видаленням 9 молекул води з гідроксильних груп аніонів $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ за температури $\sim 500^\circ\text{C}$ та руйнуванням

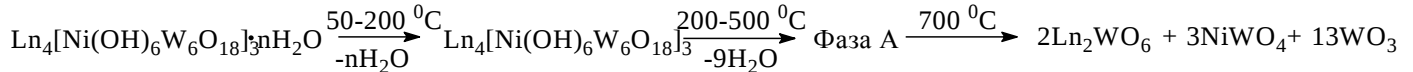
ІЧ-спектри отриманих як за *Способом 1* (рис. 7 а), так і за *Способом 2* (рис. 7 б) солей у всіх лантанідів в області коливань каркасу W–O–W мають однаковий вигляд і, з незначними відхиленнями, практично збігаються з ІЧ-спектром $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7 в), що вказує на ідентичність аніонів у цих солях і приналежність їх до ГПА зі структурою Андерсона. В ряду $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ смуга поглинання, що відповідає коливанням зв'язку W=O, практично не змінюється ($949\text{--}952 \text{ cm}^{-1}$), положення смуг поглинання в областях $660\text{--}673 \text{ cm}^{-1}$ та $876\text{--}886 \text{ cm}^{-1}$ змінюються в більшій мірі й залежать від порядкового номеру лантаніду майже лінійно (рис. 8 а). Смуга поглинання за $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ для

ГПА. Методом РФА встановлено, що продуктами термолізу солей церієвої підгрупи є вольфрам(VI) оксид WO_3 , ніколу ортовольфрамат NiWO_4 та лантаніду ортовольфрамат $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, а у разі солей ітрієвої підгрупи також кристалізуються вольфрам(VI) оксид WO_3 та ніколу ортовольфрамат NiWO_4 , однак лантанідвмісною фазою є оксолантаніду вольфрамат – Ln_2WO_6 :

$\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Gd}$:



$\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$:



ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена нова наукова задача, що полягає у встановленні поведінки в розчині і визначенні термодинамічних характеристик гетерополіаніонів зі структурою Андерсона, вивченні умов синтезу та синтезі гетерополісолей з катіонами s- та f-металів, яке дало змогу зробити наступні висновки:

1. Методом рН-потенціометрії вивчені взаємодії в розчинах систем $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ (Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}^{2+} - \text{MO}_4^{2-} - \text{H}^+ (Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) та вперше запропоновані моделі, які містять як ізополі-, так і гетерополіаніони та відтворюють експериментальні залежності $\text{pH} = f(Z)$.

2. Показано, що разом із ізополіаніонами в розчинах системи $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ (Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ відбувається утворення гетерополіаніонів зі структурою Кеггіна $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, а в системах $\text{Ni}^{2+} - \text{MO}_4^{2-} - \text{H}^+ (Z = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) – гетерополіаніонів зі структурою Андерсона $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$). Побудовано діаграми розподілу і показано, що з часом у розчинах збільшується мольний вміст $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$).

3. Розраховані раніше невідомі концентраційні та термодинамічні константи, енергії Гіббса реакцій утворення з мономерних форм і стандартні величини $\Delta G_{f,298.15}^0$ утворення гетерополіаніонів зі структурою Андерсона $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$), що дозволило оцінити термодинамічну можливість реакцій у вперше запропонованих схемах поведінки ГМНА зі структурою Андерсона у водних розчинах.

4. На основі результатів моделювання створені методики синтезу та синтезовані 19 нових солей з катіонами s- (Na^+, K^+) та f- ($\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) металів і гетерополігексаметалоніколат(II)-аніонами, перспективних для використання в якості селективних каталізаторів і люмінесцентних композицій. Вперше проведено синтез і рентгеноструктурний аналіз монокристалів $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Ni}_{0.5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ та ізоструктурних $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$).

5. Досліджено процеси термолізу солей $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), і показано, що видалення води з ОН-груп гетерополіаніонів за 250°C для $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ та за 300°C для $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ призводить до їх руйнування. Процес термолізу $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ є методикою синтезу $\text{K}_4\text{NiW}_6\text{O}_{21}$.

6. Методом РФА встановлено, що продуктами розкладання (700°C) гетерополігексвольфрамонікелатів(II) церієвої підгрупи є WO_3 , NiWO_4 та $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, а ітрієвої – WO_3 , NiWO_4 та $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{WO}_4$.

7. Встановлено наявність вторинної періодичності з гадолінієвим зломом у зміні положення максимумів смуг поглинання $\text{Ln}-\text{O}-\text{W}$ в ІЧ-спектрах $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фазообразование в системе $\text{Ni}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,00$). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ / Г.М. Розанцев, С.В. Радио, **Н.И. Гумерова**, В.Н. Баумер, О.В. Шишкин // Журнал структурной химии. –2009. –Т. 50, № 2. –С. 311-319. (*Особистий внесок*: розробка умов синтезу та проведення фізико-хімічного аналізу гетерополісолі, участь у обробці експериментальних даних).

2. **Гумерова Н. И.** Гетерополигексавольфрамоникелат (II) гадолиния: синтез, свойства и морфология поверхности / **Н.И. Гумерова**, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Вопросы химии и химической технологии. –2012. –№ 1. –С. 88-92. (*Особистий внесок*: планування експерименту, синтез та проведення фізико-хімічного аналізу солей, обробка експериментальних даних, написання статті).

3. Образование полиоксометаллат-анионов в подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ / **Н.И. Гумерова**, К.А. Семенова, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2012. – Vol. 5, No 1. –Р. 73-85. (*Особистий внесок*: експериментальні дослідження та їх обробка, моделювання стану іонів у розчинах, підготовка рукопису статті).

4. Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лутетия / **Н.И. Гумерова**, Е.В. Касьянова, А.В. Нотич, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. –2013. – № 2. –С. 118-122. (*Особистий внесок*: планування експерименту, синтез та проведення фізико-хімічного аналізу солей, обробка експериментальних даних, написання статті).

5. Морфология поверхности и термические превращения $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ / **Н.И. Гумерова**, А.О. Пилипенко, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Украинский химический журнал. –2014. –Т. 80, № 3-4. –С. 85-90. (*Особистий внесок*: планування експерименту, синтез та вивчення властивостей солі, обробка експериментальних даних, написання статті).

6. Synthesis and crystal structure of potassium-nickel heteropoly hexatungstonickelate (II) $\text{K}_3\text{Ni}_{0,5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with Anderson-type anion and potassium-nickel paratungstate В $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ / **N.I. Gumerova**, K.V. Kasyanova, G.M. Rozantsev, V.N. Baumer, S.V. Radio // Journal of Cluster Science.

–2014. – Режим доступу до журн.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10876-014-0805-2> (опубліковано on-line 18 жовтня 2014 р.). (*Особистий внесок*: планування експерименту, синтез та проведення фізико-хімічного аналізу солей, участь у проведенні структурних досліджень, обробка експериментальних даних, написання статті).

7. Радио С.В. Синтез, структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия / С.В. Радио, **Н.И. Гуменова**, Ф.Н. Павлий // Материалы Регионального научно-технического форума «СибХИТ-2008», Конкурс «У.М.Н.И.К.», Новосибирск, 11-12 сентября 2008 г. –ИК СО РАН. – с. 13-14.

8. Синтез гетерополигексавольфрамоникелатов со структурой Андерсона по результатам моделирования равновесий в растворе. кристаллическая структура $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ / **Н.И. Гуменова**, Г.М. Розанцев, В.Н. Баумер, С.В. Радио // IV Международная школа-семинар молодых ученых “Рост кристаллов”, 15-18 сентября 2010 г. Тезисы докладов. –Харьков. –НТК «ИМ» –2010. –с. 22.

9. Радио С.В. Гетерополигексавольфрам-никелаты (+2) лантанидов, $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) / С.В. Радио, **Н.И. Гуменова**, В.Н. Баумер // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених: Тези доповідей, Харків, 27 червня-1 липня 2011 року. –Харків. –ХНУ. –2011. –С. 112.

10. **Гуменова Н.И.** Соли f-элементов с гетерополивольфрамат-анионом со структурой Андерсона / **Н.И. Гуменова**, С.В. Радио // Менделеев-2012. Неорганическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов. –СПб.: Издательство СПбГУ, 2012. –С. 65-67.

11. Соли гольмия и гадолиния с гетерополианионом структуры Андерсона / **Н.И. Гуменова**, А.О. Пилипенко, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. –Донецьк. –Ноулідж. –2013. – С. 9.

12. Соли РЗЭ с гетерополивольфрамат-анионом со структурой Андерсона / **Н.И. Гуменова**, Н.А. Мельник, С.В. Радио, Г.М. Розанцев // Матеріали наукової конференції Донецького національного університету за підсумками науково-дослідної роботи за період 2011-2012 рр. (у 2 томах). Т.1. –Донецьк: ДонНУ, 2013. – С. 174.

13. Синтез гетерополивольфраматов с анионом структуры Андерсона / **Н.И. Гуменова**, Е.В. Касьянова, С.В. Радио, Г.М. Розанцев // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей: I том. 24-26 квітня 2013 р. –Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2013. –С. 97.

14. Кристаллическая структура, морфология поверхности и термические превращения гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия / **Н.И. Гуменова**, Г.М. Розанцев, А.О. Пилипенко, В.Н. Баумер, С.В. Радио // VII Международная школа-семинар молодых ученых "Рост кристаллов", 18-20 сентября 2013 г. Тезисы докладов. –Харьков. –НТК «ИМ» –2013. –с. 23.

15. Синтез, кристаллическая структура и свойства гетерополигексаметаллоникелатов(II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) / **Н.И. Гумерова**, Е.В. Касьянова, С.В. Радио, Г.М. Розанцев // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених. 7-11 вересня 2014 г. Тези доповідей. –Одеса. –2014. –С. 39.

(*Особистий внесок у роботах [7-15]: синтез та фізико-хімічний аналіз індивідуальних гетерополісполук, доповідь*).

АНОТАЦІЯ

Гумерова Н.І. Солі катіонів s- та f-металів із гетерополігексавольфрамоніколат(II)-аніоном структури Андерсона. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01. – неорганічна хімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2015.

В дисертації проведено рН-потенціометричне дослідження стану поліоксометалат-аніонів у розчинах систем $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+$ ($Z = 1,00$) – H_2O , $\text{Ni}^{2+} - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}^+$ ($Z = 1,00$) – H_2O ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) та синтезу гетерополігексаметалоніколатів(II) із катіонами s- (Na^+, K^+) та f- ($\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) металів. Методом quasi-Newton (програма CLINP 2.1) здійснено математичне моделювання рівноважних процесів, що відбуваються за зміни кислотності розчину. Розраховано концентраційні константи утворення, побудовано діаграми розподілу, встановлено переходи між гетерополі- та ізополіаніонами, визначено області стійкості гетерополіаніонів зі структурою Андерсона. Методом Pitzer розраховано $\lg K^0$ рівноваги реакцій утворення гетерополігексаметалоніколат(II)-аніонів, вперше розраховано $\Delta_r G^0$ цих реакцій, проведено розрахунок ΔG_f^0 гетерополіаніонів зі структурою Андерсона $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Розроблено методики та вперше синтезовано 19 нових гетерополісполук, склад і властивості яких досліджено методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, СЕМ, РФА, ДТА. Запропоновані схеми термолізу синтезованих солей і показано, що видалення води з ОН-груп гетерополіаніонів за 250°C для $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ та за 300°C для $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ призводить до їх руйнування, процес термолізу $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ є методикою синтеза $\text{K}_4\text{NiW}_6\text{O}_{21}$, а природа катіону лантаніду впливає на склад продуктів розкладу $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Структурно охарактеризовано 4 сполуки $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Ni}_{0,5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ та ізоструктурні $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Ключові слова: гетерополіаніони зі структурою Андерсона, моделювання рівноваг, константи рівноваги, термодинамічні характеристики, синтез солей, кристалічна структура.

АННОТАЦИЯ

Гумерова Н.И. Соли катионов s- и f-металлов с гетерополигексавольфрамоникелат(II)-анионом структуры Андерсона – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – неорганическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, 2015.

В диссертационной работе осуществлено решение новой научной задачи, заключающейся в исследовании поведения в растворе и определении термодинамических характеристик гетерополианионов со структурой Андерсона, изучении условий синтеза и синтезе гетерополисолей с катионами s- (Na^+ , K^+) и f- (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) металлов. Проведено рН-потенциометрическое исследование состояния полиоксометаллат-анионов в водных растворах систем $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ (\text{Z} = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}^{2+} - \text{MO}_4^{2-} - \text{H}^+ (\text{Z} = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) в диапазоне кислотности $\text{Z} = 0,6 - 2,5$. Методом Ньютона (quasi-Newton, программа CLINP 2.1) проведено математическое моделирование равновесных процессов химического взаимодействия, происходящих при изменении кислотности среды. Установлено, что наряду с изополианионами (ИПА) в растворах системы $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ (\text{Z} = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ происходит образование гетерополианионов (ГПА) со структурой Кеггина $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, а в системах $\text{Ni}^{2+} - \text{MO}_4^{2-} - \text{H}^+ (\text{Z} = 1,00) - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) – ГПА со структурой Андерсона $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Рассчитаны логарифмы концентрационных констант образования ГПА и ИПА, построены диаграммы распределения, выявлены зоны доминирования отдельных анионов и изменения их содержания в зависимости от Z. Вычислены ранее неизвестные термодинамические константы, энергии Гиббса реакций образования из мономерных форм и стандартные величины ΔG_f^0 образования гетерополианионов со структурой Андерсона $\text{H}_x[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Разработаны методики и впервые синтезированы 19 новых гетерополигексаметаллоникелатов(II), состав и свойства которых исследованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФА, ДТА. Предложены схемы термолиза синтезированных солей и показано, что удаление воды из OH-групп гетерополианов при 250°C для $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ и при 300°C для $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ приводит к их разрушению, процесс термолиза $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является методикой синтеза $\text{K}_4\text{NiW}_6\text{O}_{21}$, а природа катиона лантанида влияет на состав продуктов разложения $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Показано наличие вторичной периодичности с гадолиниевым изломом и тетрадным эффектом в изменении положения полос поглощения в ИК-спектрах $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Впервые проведен синтез и рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Ni}_{0,5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и изоструктурных $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Ключевые слова: гетерополианионы со структурой Андерсона, моделирование равновесий, константы равновесия, термодинамические характеристики, синтез солей, кристаллическая структура.

SUMMARY

Gumerova N.I. . Salts of s- and f-metals cations with Anderson-type heteropoly hexatungstonickelate (II)-anion. – Manuscript.

Thesis for Candidate's Degree, Speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipropetrovsk, 2015.

The thesis is dedicated to the study of the processes of complexes formation and to the synthesis of heteropoly hexatungstonickelates (II) of s-(Na⁺, K⁺) and f-(La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺) metals cations. The pH-potentiometric investigation on the state of polyoxometalate-anions in aqueous solutions of Co²⁺ – WO₄²⁻ – H⁺ (Z = 1,00) – H₂O and Ni²⁺ – MO₄²⁻ – H⁺ (Z = 1,00) – H₂O (M = Mo, W) was carried out. The mathematical modeling of equilibrium processes that take place at acidity change was developed using quasi-Newton method (CLINP 2.1 software). As a result, transitions between isopoly- and heteropolyanions were defined, and the zones of each ionic form domination were revealed. The logarithms of thermodynamic formation constants, Gibbs energy for reactions and standard Gibbs energy of formation of heteropoly anions with Anderson structure H_x[Ni(OH)₆M₆O₁₈]^{(4-x)-} (M = Mo, W) were calculated.

The procedures for the synthesis of heteropolysalts were developed, and 19 new compounds were synthesized. The composition and properties of the obtained salts were investigated by chemical analysis, FTIR, SEM, X-ray diffraction analysis, and DTA. Structural analysis of 4 new compounds was carried out, and isostructurality of Na₄[Ni(OH)₆M₆O₁₈]·16H₂O (M = Mo, W) was demonstrated for the first time.

Key words: Anderson type heteropolyanions, modeling of equilibria, equilibrium constants, thermodynamic characteristics, synthesis of heteropolysalts, crystal structure.