МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гумерова Надия Исмагиловна

УДК 546.786’742’65’31’05:544.341.2.001.24:548.73

Соли катионов s- и f-металлов с гетерополигексавольфрамоникелат(II)-анионом структуры Андерсона

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ
Розанцев Георгий Михайлович,
доктор химических наук, доцент

Винница – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
РАЗДЕЛ 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10
1.1. Гетерополисоединения с анионом со структурой Андерсона 10
1.2. Лантанидсодержащие гетерополисоединения с анионом со структурой Андерсона 36
1.3. Выбор направления исследований 40
РАЗДЕЛ 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 41
2.1. Характеристика та стандартизация исходных веществ 41
2.2. Инструментальные методы исследования 42
2.3. Методика расчёта $\lg K_C$ та $\lg K^0$ 44
2.4. Методики химического анализа солей с катионами s-элементов (Na^+, K^+) и f-элеменов (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+}) 49
РАЗДЕЛ 3 МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 52
$Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ та $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ (M = Mo, W; $\nu(Co^{2+}/Ni^{2+}) : \nu(MO_4^{2–}) : \nu(H^+) = 1 : 6 : 6$) 52
3.1. Моделирование процессов в водных растворах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Co, Ni) 53
3.2. Изучение взаимодействий в системах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ (M = Co^{2+}, Ni^{2+}) при Z = 1,00 методом УФ-спектроскопии 63
3.3. Моделирование процессов в водных растворах $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O 65
3.4. Расчет термодинамических констант равновесия образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4–x)–}$ (M = Mo, W) методом Питцера 70
3.5. Микробиологические исследования действия растворов $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W) 77
3.6. Выводы к разделу 3 79

РАЗДЕЛ 4 СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАМЕТЛЛОНИКЕЛАТОВ(II) S-МЕТАЛЛОВ 81
4.1. Синтез и кристаллическая структура $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W) 81
4.2. Термические превращения $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ 91
4.3. Термические превращения $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ 98
4.4. Фазообразование в системе $Ni^{2+} – K_2WO_4 – H^+$(Z = 1,00) – H_2O 105
4.5. Термолиз $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ 109
4.5. Кристаллические структуры $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ и $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ 112
4.6. Выводы к Разделу 4 118
РАЗДЕЛ 5 СИНТЕЗ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАМЕТАЛЛОНИКЕЛАТОВ(II) F-МЕТАЛЛОВ 120
5.1. Синтез и ИК-спектроскопия $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 120
5.2. Изучение солей $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$ методом сканирующей электронной микроскопии 132
5.3. Термические исследования $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$ 142
5.4. Выводы к разделу 5 148
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 151
Приложение А 171
Приложение Б 173
Приложение В 188
Приложение Г 192
Приложение Д 195
Приложение Е 200
Приложение Ж 204
Приложение З 205

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\lg K_C$	десятичный логарифм концентрационной константы равновесия
$\lg K^0$	десятичный логарифм термодинамической константы равновесия
ΔG_f^0	стандартная энергия Гиббса образования при 298.15 К, кДж/моль
$\Delta_r G^0$	стандартная энергия Гиббса реакции, кДж/моль
I	ионная сила, моль/л
Z	кислотность
$Z_{ядра}$	заряд ядра лантанида
ГПА	гетерополианион
ГПС	гетерополисоединение
ГМНА	гетерополигексаметаллоникелат-анион
ГПВА	гетерополивольфрамат-анион
ГПМА	гетерополимолибдат-анион
ИПА	изополианионы
ИПВА	изополивольфрамат-анионы
ИПМА	изополимолибдат-анионы
ДТА	диференциально-термический анализ
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
РСА	рентгеноструктурный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Гетерополианионы (ГПА) со структурой Андерсона $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$ (X – гетероатом, M – Mo, W), благодаря их стабильности как в твердой фазе, так в водных и органических растворителях, образуют широкую гамму соединений с неорганическими, органическими и комплексными катионами, являющиеся перспективными для использования в различных областях науки и техники. В сочетании с катионами редкоземельных элементов, имеющими частично заполненный f-подуровень, они дают соли, которые могут найти применение при создании материалов для электроники. Протонированные ГПА со структурой Андерсона могут выступать в качестве электроноакцепторов и сильных кислот Бренстеда, что дает возможность их использования в катализе органических реакций, а способность образовывать пероксокомплексы, в которых переходные каталитически активные металлы выступают в качестве гетероатомов, является особенно полезной в реакциях окисления. Благодаря небольшому размеру и планарной структуре, гетерополианионы со структурой Андерсона привлекают внимание и как «строительные блоки» при создании наноразмерных структур, а в дальнейшем и функциональных материалов на их основе. Не меньший интерес представляют продукты термолиза гетерополисоединений (ГПС), особенно в плане создания селективных катализаторов и люминесцентных композиций.

Вместе с тем, систематические исследования, направленные на изучение условий образования ГПА со структурой Андерсона в водных растворах в научной литературе практически не представлены, что, учитывая высокие требования к составу и чистоте, значительно затрудняет разработку надежных методик синтеза соединений с такими анионами. Именно поэтому, результаты изучения поведения гексаметаллоникелат(II)-анионов (ГМНА) в растворе в сочетании с математическим моделированием и расчетом термодинамических характеристик образования ГПА со структурой Андерсона позволит установить условия целенаправленного синтеза солей с такими анионами и обеспечить их высокую степень чистоты и качества.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена на кафедре неорганической химии Донецкого национального университета в соответствии с программой фундаментальных исследований МОН Украины по темам «Изополи- и гетерополисоединения d- и f-элементов и модифицированный биоактивный гидроксиапатит кальция для медицины» (№ 0110U003465) и «Полиоксометаллаты элементов V и VI групп в растворе, твердой фазе и медицинских композициях с гидроксиапатитом» (№ 0113U001530).

Цель и задачи исследования. Цель работы: синтез, установление строения и свойств солей s- и f-металлов с гексавольфрамоникелат(II)-анионом, расчет термодинамических характеристик реакций комплексообразования анионов со структурой Андерсона. В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

– исследовать взаимодействия в растворах системы $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ ($\nu(Ni^{2+}) : \nu(WO_4^{2–}) : \nu(H^+) = 1 : 6 : 6$), сравнить результаты с данными, полученными для систем, в которых Ni^{2+} заменен на Co^{2+} или $WO_4^{2–}$ на $MoO_4^{2–}$;

– предложить модели химических реакций, описывающие комплексообразование в растворах, рассчитать термодинамические характеристики (lgK_C, lgK^0, ΔG^0) реакций образования ГМНА со структурой Андерсона из момномерных ионов и стандартные энергии Гиббса их образования (ΔG^0_f);

– на основе результатов моделирования разработать методики синтеза и синтезировать соли с гексавольфрамоникелат(II)-анионом и катионами s- и f-металлов;

– установить состав, строение и особенности термолиза синтезированных солей.

Объект исследования: комплексообразование гетерополианионов со структурой Андерсона и соли с этими анионами.

Предмет исследования: ионные равновесия и термодинамические характеристики образования гексаметаллоникелат(II)-анионов со структурой Андерсона; синтез, структура и свойства гетерополигексаметалоникелатов(II) катионов s- и f-металлов.

Методы исследования: Исследование взаимодействий в водных растворах проведено pH-потенциометрией с обработкой результатов методом математического моделирования. Логарифмы концентрационных констант равновесия образования изополианионов (ИПА) и ГПА (lgK_C) рассчитаны методом quasi-Newton (программа CLINP 2.1), а логарифмы термодинамических констант равновесия (lgK^0) методом Питцера (Pitzer). Состав синтезированных солей устанавливали методами химического анализа (гравиметрический анализ, комплексонометрическое титрование, атомно-абсорбционная спектроскопия), а идентификацию анионов проводили ИК-спектроскопическим анализом с Фурье преобразованием. Процессы термолиза исследованы дифференциально-термическим анализом, а для идентификации продуктов термолиза использован рентгенофазовый анализ. Исследование морфологии поверхности выполнено методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ). Изучение структуры монокристальных образцов проведено прямым рентгеноструктурным анализом (РСА).

Научная новизна полученных результатов. Впервые изученное комплексообразование в растворах гетерополиметаллоникелатов позволило:

– впервые предложить модели, описывающие состояние ионов в растворах $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$ (M = Mo, W) и $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$ и построить диаграммы распределения в диапазоне кислотности $Z=\nu(H^+)/\nu(MO_4^{2–}) = 0,6–2,5$, позволяющие установить оптимальные области Z для синтеза солей с необходимым анионом;

– показать, что в системах с никелем происходит образование ГМНА со структурой Андерсона, содержание которых со временем увеличивается, а в системах с кобальтом подтвердить образование ГПА со структурой Кеггина;

– рассчитать логарифмы концентрационных и термодинамических констант образования и стандартные энергии Гиббса образования ΔG^0_f ГПА со структурой Андерсона, позволяющие оценить термодинамическую вероятность реакций в схемах состояния ионов с ГМНА;

– разработать методики синтеза, синтезировать и изучить свойства 19 новых солей 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 и ГМНА;

– синтезировать и методом РСА описать строение $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$, $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$, и установить изоструктурность $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W);

– показать, что полная дегидратация солей приводит к разрушению ГПА, а состав продуктов термолиза зависит от природы катиона лантанида.

Практическое значение полученных результатов. Предложенные модели состояния ионов в растворах позволили разработать методики синтеза 19 новых соединений, которые можно использовать в качестве исходных веществ при синтезе комплексных соединений с заданными свойствами и материалов на их основе. Соли с катионами лантанидов перспективны для создания люминесцентных композиций и селективных катализаторов. Термодинамические характеристики ГПА со структурой Андерсона могут быть включены в базы данных термодинамических величин («Термические константы веществ» или Standard Reference Data, NIST), а результаты рентгеноструктурного исследования 4 новых соединений депонированы в Международном банке структурных данных неорганических соединений ICSD Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany в виде CIF-файлов и могут быть использованы как справочный материал.

Личный вклад соискателя. Соискателем лично выполнена экспериментальная часть работы, проанализированы и систематизированы литературные источники, проведено математическое моделирование взаимодействий в водных растворах, обработка и анализ полученных результатов, сделаны предварительные выводы. Постановка заданий, выбор направления исследований, обсуждение, обобщение и выводы из полученных результатов исследования проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Г.М. Розанцевым и к.х.н. С.В. Радио. Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований по РФА к.х.н., доц. А.В. Игнатову, по ИК-анализу к.х.н. В.В. Коваленко (Лаборатория Донбасской региональной таможни) и к.х.н. О.А. Горбань (ДФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины),

по ДТА к.х.н. С.В. Жильцовой, по СЭМ В.В. Бурховецкому (ДФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины), микробиологических исследований к.м.н., доц. Н.Ю. Лебедевой (ДонНМУ им. М.Горького), по РСА к.х.н., ст.н.с. В.Н. Баумеру (НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде докладов на Региональном научно-техническом форуме «СибХИТ-2008» (Россия, г. Новосибирск, 2008), на VI Всероссийской конференции по химии "Менделеев-2012" (Россия, г. Санкт-Петербург, СПбГУ 2012), на IV и VII Международной школах-семинарах молодых ученых «Рост кристаллов» (г. Харьков, НТК «Институт монокристаллов», 2010, 2013), на XVIII и XIX Украинских конференциях по неорганической химии с участием зарубежных ученых (г. Харьков, 2011; г. Одесса, 2014), на VI Международной научно-технической конференции «Хімія та сучасні технології» (г. Днепопетровск, ГВУЗ «УГХТУ», 2013), на научной конференции Донецкого национального университета (г. Донецк, 2012), на Всеукраинской конференции «Химические проблемы современности» (г. Донецк, ДонНУ, 2013).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано в шести специализированных изданиях (из которых три в заграничных изданиях), а также в 9 тезисах докладов на научных конференциях, которые дополнительно отображают научные положения диссертации.

Структура и объем диссертации. Дисертация состоит из введения, пяти розделов, общих выводов, списка использованных источников и 8 приложений. Полный объем диссертации 205 страниц, из них 150 страниц основного текста. Диссертация содержит 114 рисунков и 33 таблиц. Список использованных источников, который содержит 192 наименования, занимает 20 страниц. Приложения (кривые pH-потенциометрического титрования, примеры математического моделирования, структурные параметры и рентгенограммы синтезированных солей) изложены на 34 страницах, которые содержат 4 рисунка и 22 таблицы.

РАЗДЕЛ 1
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Гетерополисоединения с анионом со структурой Андерсона

Анион со структурой Андерсона $[H_xXM_6O_{24}]^{n-}$ состоит из шести октаэдров MO_6 (M = Mo, W), связанных ребрами таким образом, что образуется октаэдрическая полость, содержащая гетероатом. Известны два типа структур полианионов, построенных из семи связанных ребрами октаэдров. Еще в 1937г. J.S. Anderson в [1] предполагал, что почти планарную структуру (рис. 1.1 а) имеют и гептамолибдат– $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, и гексамолибдоиодат– $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ анионы, однако оказалось, что $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ имеет иную структуру [2] (рис. 1.1. б). Впервые планарная структура установлена методом РСА A. Perloff только в 1970 г для $[Cr(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$ [3], а в 1974 г H.T Evans для $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ [4]. Описанные структуры получили названия Андерсона-Эванса, либо просто Андерсона. К концу прошлого столетия накопился материал, чтобы в [5] предложить классификацию $[H_xXM_6O_{24}]^{n-}$ по числу внутрисферных протонов (x), включающую три группы: класс A (x = 0; X=Te^{IV}, I^{V} для молибдатов; Sb^{V} и Mn^{IV} для вольфраматов); B (x = 6; X = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Al^{III}, Ga^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Rh^{III}, наиболее многочисленны и структурно охарактеризованы) и C (x = 0–5; $[Pt^{IV}O_6H_{6-n}M_6O_{18}]^{(8-n)-}$ (n = 0–5), которые имеют либо планарную структуру Андерсона α–XM_6O_{24}, либо непланарную структуру Линдквиста β–XM_6O_{24}).

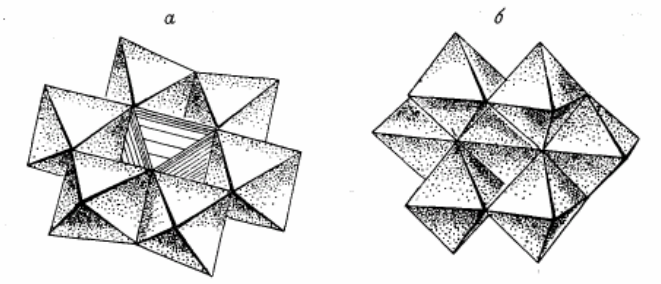


Рис. 1.1. Структуры анионов $[M_7O_{24}]^{n-}$, *а* – Андерсона, *б* – гептамолибдата

1.1.1. Гетерополисоединения с анионом Андерсона класса А

H.T. Evans в 1948 г [6] сообщил о возможном строении, а в 1974 г [4] представил полное структурное исследование солей $K_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$,

$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot Te(OH)_6\cdot 7H_2O$, синтезированных из гептамолибдатов и ортотеллуровой кислоты и показал, что октаэдры MoO_6 значительно искажены, а атомы Mo расположены ближе к краю аниона. Центральный октаэдр TeO_6 менее искажен, но так же сплющен, тогда как $Te(OH)_6$ в $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot Te(OH)_6\cdot 7H_2O$ – практически правильный октаэдр.

Малорастворимые соединения $[(H_2O)_2Co(TeMo_6O_{24})][(C_{10}N_2H_{10})_2]\cdot 9{,}5H_2O$ и $[(C_{10}N_2H_9)Ni(H_2O)_3]_2[TeMo_6O_{24}]\cdot 8{,}5H_2O$ [7] были получены из раствора $Na_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ при pH = 5,5 в гидротермальных условиях. Значение длин связей Te–O и валентных углов O–Te–O указывают на незначительное искажение октаэдра TeO_6 в центре аниона.

В изоструктурных $(NH_4)_2\{[M(H_2O)_3]_2[TeMo_6O_{24}]\}\cdot H_2O$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn), полученных гидротермальным синтезом [8], $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ связан с 6 атомами d-металлов (рис. 1.2. а), координационная сфера которых состоит из трех терминальных O анионов и трех молекул H_2O (рис. 1.2. б). Нетипичный для соединений с анионом Андерсона тип координации приводит к образованию в них трехмерной структуры подобной структуре пирита.

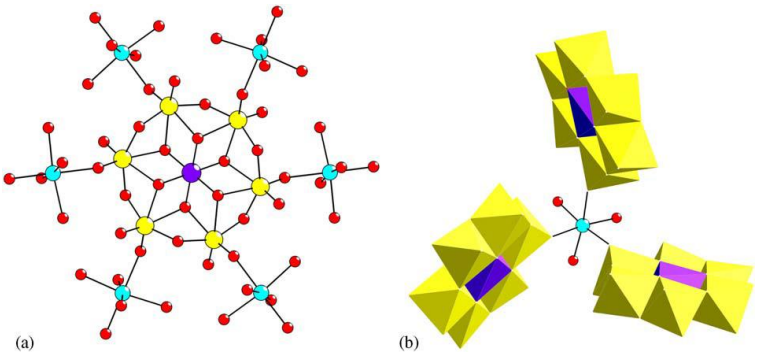


Рис. 1.2. Координация $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ к шести группам $\{Mn(H_2O)_3\}$ (а); координация группы $\{Mn(H_2O)_3\}$ к трем анионам $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ (б) (цветовой код: Te и TeO_6 – фиолетовые; Mo и MoO_6 – желтые; Mn – синие; O – красные) [8]

Впервые структура гетерополигексавольфрамотеллурат-аниона в составе $Na_6[TeW_6O_{24}]\cdot 22H_2O$ была описана канадскими учеными в [9]. Позднее установили,что в $[H_2imz]_6[TeW_6O_{24}]\cdot 2(Himz)$ и $[4\text{-}H_2\text{-methyl-imz}]_6[TeW_6O_{24}]\cdot Te(OH)_6$ [10] значения длин связей и валентных углов в

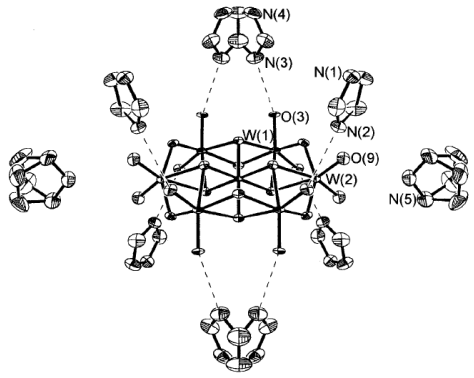


Рис. 1.3. $[H_2imz]_6[TeW_6O_{24}]\cdot 2(Himz)$ [10]

анионах близки к описанным в [9] для $[TeW_6O_{24}]^{6-}$, а катионы соединяются с анионом за счет водородных связей между O аниона и N имидазола (рис. 1.3.). Методом ^{1}H–ЯМР доказано, что все сигналы относятся к водородам катионов.

Z. Xu с соавт. в работе [11] сообщают о синтезе соли [Na(H2O)3]2[{Cu(2,2'-bipy)2}2(TeW6O24)]·4H2O, в которой анионы выступают бидентатными лигандами, а двухмерная и трехмерная структуры образуются не только за счет водородных связей, но и благодаря π–π взаимодействиям молекул 2,2'-бипиридина расположенных в соседних слоях. Соединения [{Na4(H2O)14}{Cu(gly)}2][TeMo6O24] (gly = глицин) и [{Cu(en)2}3{TeW6O24}]·6H2O (en = этилендиамин) [12] проявляют каталитическую активность в реакциях эпоксидирования циклогексена и стирола.

В работе H.J.F. Angus с соавт. [13] проводили синтез $(CH_6N_3)_5[IMo_6O_{24}]$ и $(CH_6N_3)_5[IW_6O_{24}]$ при различных мольных отношениях $NaIO_4$ и Na_2MO_4 (M = Mo, W), разных значениях pH = 3; 5; 8 и температуре. Было установлено, что pH = 5 является оптимальным, $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ существует в равновесии с изополимолибдат-анионами, а $[IW_6O_{24}]^{5-}$ образуется из гексавольфрамат-аниона при pH = 4–5. Представленные предположения были сделаны только на основании изменения концентрации IO_4^-, и не вызывают доверия, а широкий диапазон варьирования условий синтеза вызван недостаточными данными о состоянии ионов Mo^{VI} и W^{VI}.

M. Filowitz с сооавт. провел ^{17}O ЯМР-исследованиие $Na_5[IMo_6O_{24}]\cdot 3H_2O$, синтезированной при T = 85–95°C смешиванием раствора $NaIO_4$ и раствора Na_2MO_4, подкисленного HCl [14].

Сравнение структурных параметров анионов $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ [15] и $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ [4] показало, что несмотря на меньший ионный радиус I^{7+} по сравнению с Te^{6+} и на более длинную связь I–O_c, чем Te–O_c, общий размер самого аниона значительно не меняется. Как и в случае анионов со структурой Кеггина, размер гетерополианиона оказывается не чувствительным к радиусу гетероатома.

В [16] при pH = 6 синтезировали $Na_5[IMo_6O_{24}]\cdot 16{,}5H_2O$, а затем при том же pH по обменной реакции с $CoCl_2\cdot 6H_2O$ получили $CoNa_3[IMo_6O_{24}]\cdot 14H_2O$, в которой анион окружен искаженными октаэдрами Na^+ и Co^{2+} (рис. 1.4), образуя уникальную упаковку с чередованием слоев анионов (A) и катионов (B) – *BABBAB*.

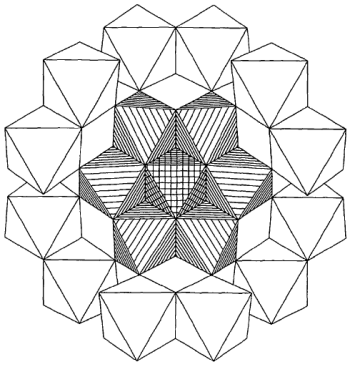


Рис. 1.4. Шаростержневое (а) и полиэдрическое (б) представление структуры $CoNa_3[IMo_6O_{24}]\cdot 14H_2O$ [16]

Гетерополисоль $Q_3H_2[IMo_6O_{24}]$ ($Q = (n\text{-}Bu)_4N^+$) [17] была использована в качестве катализатора для аэробного окисления вицинальных диолов при 80°C. Хорошую каталитическую активность для реакций фотодегидратации родамина B при УФ-облучении [18] проявляют $[Mn(salen)(H_2O)_2]_2Na_3[IMo_6O_{24}]\cdot 18H_2O$ и $[Mn(salpn)(H_2O)_2]_2Na_3[IMo_6O_{24}]\cdot 10H_2O$ (salen = N,N'-ethylene-bis(salicylideneiminate); salpn=N,N'-(1,3propylene)bis(salicylideneiminate)), а $H[bitdcNi(H_2O)_3]_2[IMo_6O_{24}]\cdot 6H_2O$ (bitdc=N,N′-bis(isonicotinoyl)-trans-1,2-diaminocyclohexane) [19] проявляет не только фотокаталитические, но и магнитные свойства.

Гетерополисоли с Cu^{2+} в качестве гетероатома $Na_{10}[Cu^{II}W_6O_{24}]\cdot 22H_2O$ и $Na_{10}[Cu^{II}Mo_6O_{24}]\cdot 19H_2O$ [20] были синтезированы при pH = 3,5 и изучены только ИК-спектроскопией и термогравиметрией. Образование гетерополианионов класса A с Cu^{2+} весьма сомнительно, так как по мнению [21] наличие гидроксильных групп в составе $[H_xXM_6O_{24}]^{n-}$ зависит от заряда гетероатома X^{m+} – если $m > 3$, то образуется анион класса A, если $m \leq 3$ – класса B.

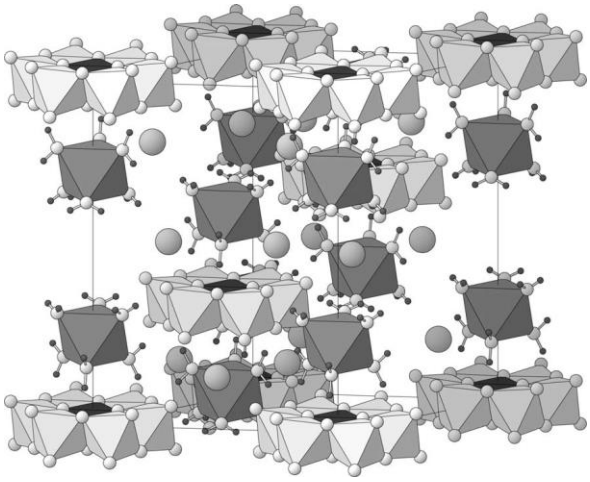


Рис. 1.5. Общий вид структуры $Na_2K_6[MnW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ [21], MnO_6 – черным, WO_6 – светло-серым, $Na(OH_2)_6$ – тено-серым, атомы K – серые шары

В [21] описаны синтез и структура $Na_2K_6[MnW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$, полученной из Na_2WO_4 и $MnSO_4$ с добавлением $K_2S_2O_8$ для окисления Mn^{2+} в Mn^{4+}. Структурные параметры $[MnW_6O_{24}]^{6-}$ и $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ [4] близки, однако октаэдр MnO_6 более искажен, чем TeO_6. Координационый полиэдр K^+ – двухшапочная тригональная призма, Na^+ – октаэдр (рис.1.5.). Использование $Na_2S_2O_8$ вместо

$K_2S_2O_8$ приводит к образованию соли $Na_8[MnW_6O_{24}]\cdot 18H_2O$ [22], в которой $[MnW_6O_{24}]^{8-}$ такой же как в [21], с небольшими отличиями в длинах связей и валентных углах из-за влияния природы катиона.

Термолиз $M^I_8[MnW_6O_{24}]\cdot nH_2O$ (M^I = Na, K, Rb), $Tl_5H_3[MnW_6O_{24}]\cdot nH_2O$ и $M^{II}_4[MnW_6O_{24}]\cdot mH_2O$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) [23] показал, что природа внешнесферного катиона существенно влияет на температуру и состав продуктов разложения. Соли щелочных металлов и таллия разлагаются с образованием фаз со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз, содержащих Mn^{4+}, которые плавятся в диапазоне 600–700°C с выделением кислорода, а фазами термолиза солей щелочноземельных металлов являются $M^{II}WO_4$ и $MnWO_4$.

Гетерополианионы с Sb в качестве гетероатома характерны только для вольфрама: $K_{5,5}H_{1,5}[SbW_6O_{24}]\cdot 6H_2O$ [24], $K_5Na_2[SbW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ [25], $Na_{2,5}K_{5,3}[SbW_6O_{24}](NO_3)_{0,8}\cdot 12H_2O$ и $Na_2K_{5,35}[SbW_6O_{24}]Cl_{0,35}\cdot 12H_2O$ [26], наличие катионов калия в которых обусловлено использованием при синтезе хорошо растворимого $K[Sb(OH)_6]$. Анион в $Na_{2,5}K_{5,3}[SbW_6O_{24}](NO_3)_{0,8}\cdot 12H_2O$ [26] изоструктурен аниону в $K_5Na_2[SbW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ [25], а ее прокаливание при 400°C ведет к образованию образца, в котором по данным ИК-спектроскопии сохраняется $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ и наблюдается достаточно высокая проводимость.

1.1.2. Гетерополисоединения с анионом Андерсона класса B

Данных о соединениях с анионом со структурой Андерсона класса B $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{m-}$ существует значительно больше чем о соединениях с анионом класса A и C, причем наиболее широко изучены алюминий и хромсодержащие гетерополигексамолибдаты.

В [27] методами pH-потенциометрии и ^{27}Al -ЯМР спектроскопии исследовано комплексообразование в системе H^+– Al^{3+}–MoO_4^{2-} при различных соотношениях Al^{3+} и MoO_4^{2-} в диапазоне pH от 1,5 до 6 (рис. 1.6). Было установлено, что $[Al(OH)_6M_6O_{18}]^{3-}$ образуется при стехиометрическом соотношении $A1^{3+}$ и MoO_4^{2-} в

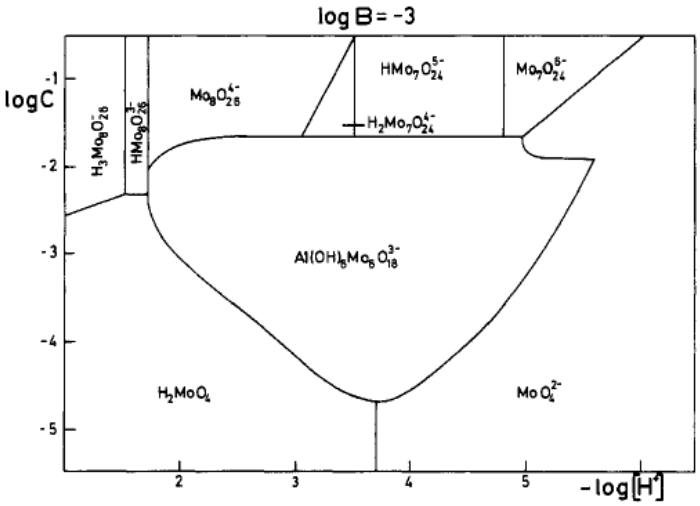
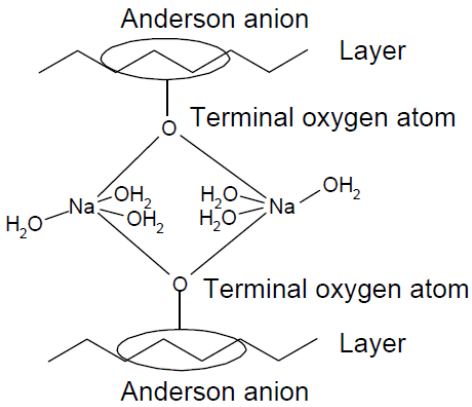


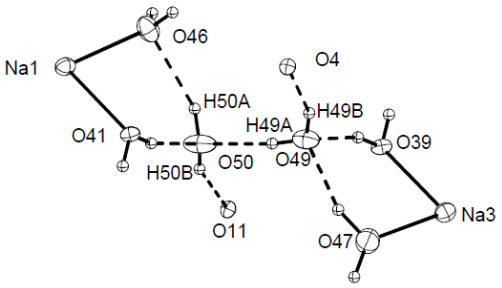
Рис. 1.6. Диаграмма доминирования частиц в системе H^+–Al^{3+}–MoO_4^{2-} (logC – для концентрации MoO_4^{2-}, logB – для концентрации Al^{3+}) [27]

растворе в диапазоне pH = 2–5, а константа образования для $6H^+ + Al^{3+} + 6MoO_4^{2-} \leftrightarrows [Al(OH)_6M_6O_{18}]^{3-}$ равна lg (β) = 50,95±0,04.

Структурные исследования $Na_3(H_2O)_6[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 2H_2O$ [28–29], полученного смешиванием подкисленного раствора $AlCl_3$ и Na_2MoO_4, показали, что соединение обладает трехмерной структурой, образованной гетерополианионами, которые соединены с полиэдрами натрия через терминальные атомы O (рис. 1.7 а) [29]. В структуре присутствуют "извилистые" каналы, занятые димерами воды, которую авторы [28] представляют как субстрат, а всю структуру как рецептор (рис. 1.7 б). Использование раствора K_2MoO_4 вместо Na_2MoO_4 приводит к образованию соли $K_3H_6[AlMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ [30], анион в которой изоструктурен натриевым аналогам.



а)



б)

Рис. 1.7. Схема образования трехмерной структуры (а) и изображение супрамолекулярного димера H_2O в структуре $Na_3(H_2O)_6[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 2H_2O$ [29]

В $Na_3(C_6H_{15}N_5O)_2[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_2Cl\cdot 20H_2O$ [31] наблюдается два вида окружения Na^+ в структуре: в первом октаэдры натрия состоят из атомов O, и статистически распределены по двум позициям, во втором на два Na^+ приходится один Cl^-, расположенный в центре инверсии, а $C_6H_{15}N_5O^{2+}$ и некоординированные

H_2O благодаря водородным связям формируют трехмерную супрамолекулярную структуру. В $\{Na[(CH_3)_3N(CH_2)_2OH]_2\}[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 2(NH_2CONH_2)\cdot 6H_2O$ [32] водородные связи так же способствуют образованию трехмерной структуры из цепочек анионов $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ и катионов $[Na(H_2O)_2(NH_2CONH_2)_2]^+$ (рис. 1.8).

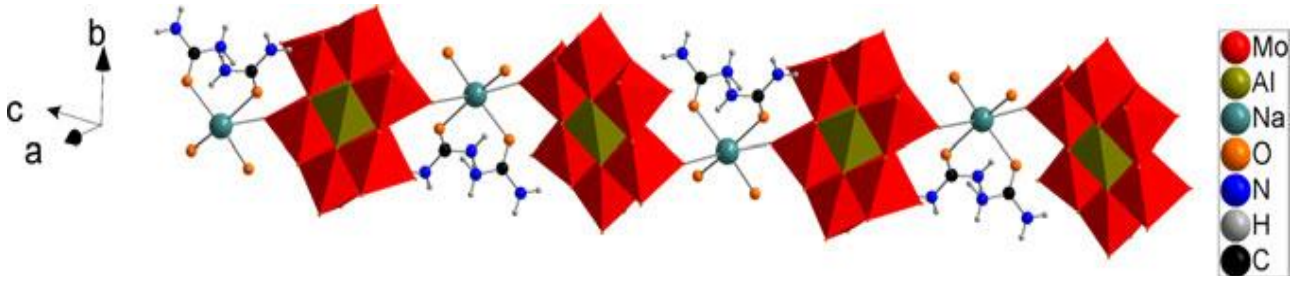


Рис. 1.8. Одномерные цепочки в структуре $\{Na[(CH_3)_3N(CH_2)_2OH]_2\}[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 2(NH_2CONH_2)\cdot 6H_2O$ [31]

В [33] из системы $AlCl_3$ – Na_2MoO_4 – CH_3COOH – HCl выделены бесцветная $[Al(H_2O)_6][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$, в которой наличие внешнесферных Al^{3+} вызвано избытком Al^{3+} – $\nu(Al^{3+}):\nu(MoO_4^{2-})$ = 0,86, а наличие двух линий в спектре ^{27}Al-ЯМР и данные РСА подтверждают разное окружение Al^{3+} в составе соли: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$. Вода в координационной сфере катиона, представлена в виде двух гексамеров – типа «кресло» и типа «ванна» (рис. 1.9).

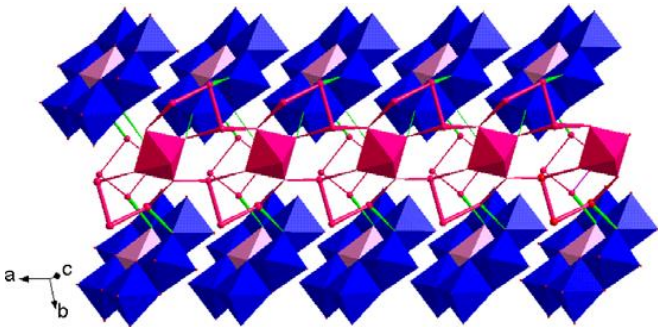
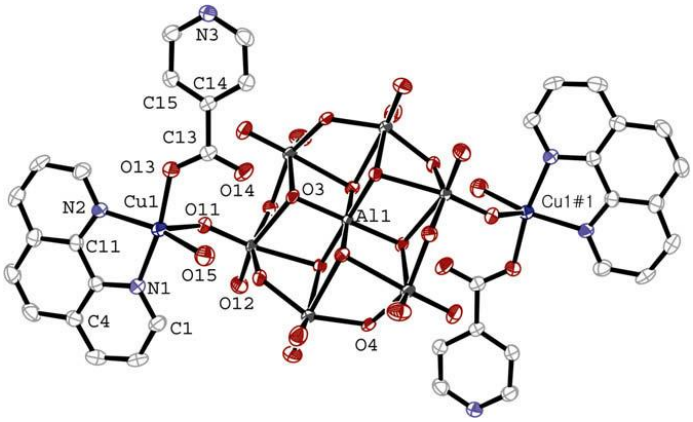


Рис. 1.9. Трехмерная структура $[Al(H_2O)_6][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ (MoO_6–голубым, $Al(H_2O)_6^{3+}$–темно-розовым, $Al(OH)_6^{3+}$–светло-розовым, O–красным, красные линии–водородные связи) [32]

В $[Cd(NH_3)_6]H[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ [34] наличие кислого протона подтверждено только масс-спектроскопией и термогравиметрическим анализом, который указывает на потерю не 3, а 3,5 молекул воды на последнем этапе дегидратации при 450°C. Кристаллическая структура еще одной кислой соли $[Co(2,2'\text{-bipy})_3]H[Al(OH)_6(Mo_6O_{18})]\cdot 17H_2O$ (2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine), полученной при pH = 2,6, описана в [35]. На основе расчета сумм валентностей связей (BVS) предположено наличие внешнесферного катиона H^+ и OH-групп в составе аниона.

Работы [36–42] посвящены синтезу как средних: $[Cu^{II}(2,2'\text{-bipy})(H_2O)_2Cl][Cu^{II}(2,2'\text{-bipy})(H_2O)_2Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ [36], $[\{Cu(C_{12}N_2H_8)(H_2O)_3\}_2\{Al(OH)_6Mo_6O_{18}\}][\{Cu_2(C_2O_4)(C_{12}N_2H_8)_2\}\{Al(OH)_6Mo_6O_{18}\}]\cdot 10H_2O$ [37], $[Cu_2(phen)_2(CH_3COO)(CH_3COOH)(H_2O)_2][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 28H_2O$ [38], так и кислых солей: $(H_3O^+)[Cu(C_6NO_2H_4)(phen)(H_2O)]_2[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ [39], $[Cu_2(phen)_2(CH3COO)_2(H2O)2][HAl(OH)_6(Mo_6O_{18})]\cdot 2{,}5H_2O$ [40], $(H_3O)\{[Cu(2,2'\text{-bpy})(H_2O)_2]_2[Cu(2,2'\text{-bpy})(H_2O)]_2\}[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_3\cdot 33H_2O$ [41], $[Na_4(H_2O)_{14}Cu(PDA)_2]H[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ [42], где phen = 1,10-phenanthroline, H_2PDA = pyrazine-2,3-dicarboxylicacid с анионом со структурой Андерсона, которые могут проявляют фотолюминисцентные свойства [39, 42]. Эти соединения были получены добавлением к подкисленному водному раствору Na_2MoO_4 и $AlCl_3$ растворов нитрата меди и органических лигандов. В структурах этих соединений анионы $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ изоструктурны, координационное число катионов Cu^{2+} равно либо 5 – искаженная квадратная пирамида [36, 38–41] (рис. 1.10 а), либо 6 – искаженный октаэдр [37, 42] (рис. 1.10 б), а трехмерная структура образуются за счет водородных связей [36–42] и π–π взаимодействий катионов разных слоев [37].

а) 

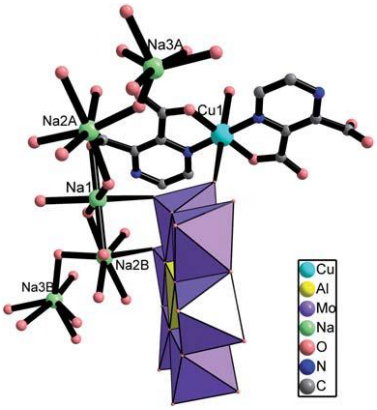
б) 

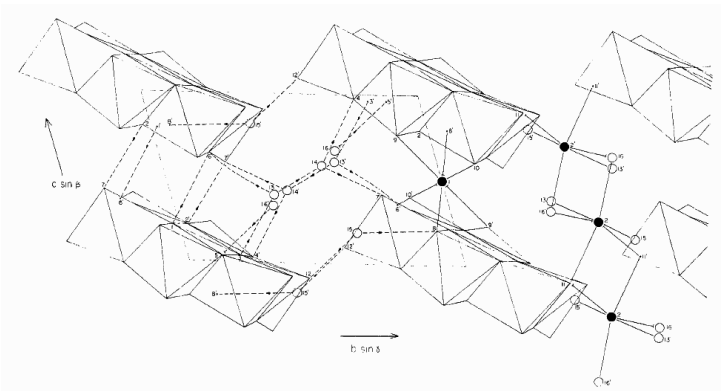
Рис. 1.10. Фрагменты структуры:
а) $(H_3O^+)[Cu(C_6NO_2H_4)(phen)(H_2O)]_2[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ [39];
б) $[Na_4(H_2O)_{14}Cu(PDA)_2]H[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ [42]

В 1970 г A. Perloff [3] установил структуру красноватых кристаллов $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$ и показал, что анион содержит 24 атома O, а следовательно 6 атомов H должны быть включены в его состав, причем их позиции были

определенны по длинам связей, а их координация к CrO_6 – по симметрии аниона. В структуре все атомы металлов имеют октаэдрическое окружение по O, а анионы соединяются между собой через NaO_6 (рис. 1.11 а). Прокаливание при 240°C $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$ приводит к полному обезвоживанию и кристаллизации $Na_3CrMo_6O_{21}$, которая при 380°C разлагается на Na_2MoO_4, Cr_2O_3 и MoO_3 [43].

Розовые кристаллы $[Na(CrMo_6(OH)_8O_{16})]\cdot 10H_2O$ [44] были выделены после отделения зеленого осадка $[Cu(pyz)_2Cl_2]$ (pyz = пиразин) из раствора системы $CrCl_3 – Na_2MoO_4 – CH_3COOH – H_2O – CuCl_2 – pyz$. Анионы со структурой Андерсона в $[Na(CrMo_6(OH)_8O_{16})]\cdot 10H_2O$ соединяются между собой через NaO_6 (рис. 1.11 б). Анионы в $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$ [3] и $[Na(CrMo_6(OH)_8O_{16})]\cdot 10H_2O$ [44] изоструктурны, несмотря на наличие двух H в составе последнего, соединенных по мнению авторов [44] с мостиковым O в молибден-кислородном каркасе. Последнее представляется весьма спорным, особенно если учесть изоструктурность анионов. Скорее всего речь идет о двух внешнесферных H^+ подобных описанным в [39-42].

а)



б)

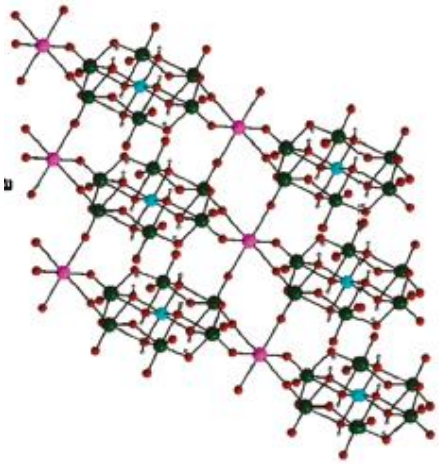


Рис. 1.11. Характер упаковки в структурах: а) $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$ [3]; б) $[Na(CrMo_6(OH)_8O_{16})]\cdot 10H_2O$ [44]

При перекристаллизации $K_3[H_6CrMo_6O_{24}]\cdot nH_2O$ (pH = 1,80) образуются кристаллы соли $K_2[H_7CrMo_6O_{24}]\cdot 8H_2O$ [45], асимметричная элементарная ячейка которой содержит два кристаллографически независимых полианиона. Шесть атомов O октаэдра CrO_6 и один мостиковый O октаэдра MoO_6 протонированы. Положение атомов H было определенно при помощи разностных карт Фурье.

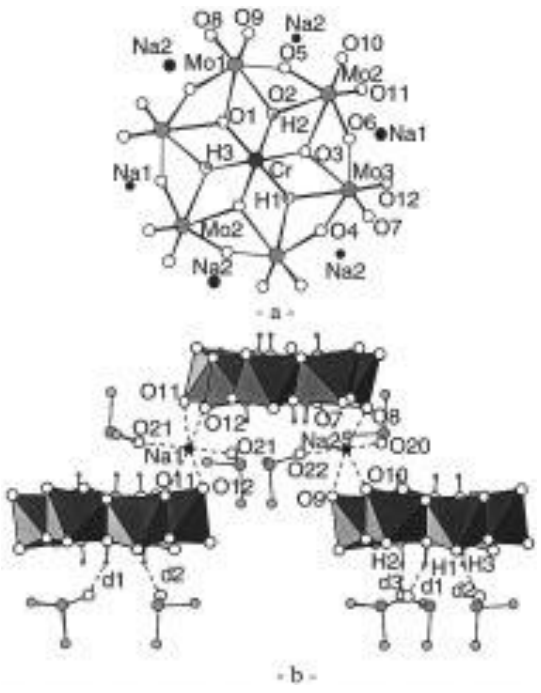


Рис. 1.12. Строение аниона[46] $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ (а) и $Na_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 6(CH_3)_2SO$ (б)

В работе [46] описаны синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства: $Na_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 6(CH_3)_2SO$, $([Fe(C_5Me_5)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 20H_2O$ и $Na[Fe(C_5H_5)_2]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$. В $Na_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 6(CH_3)_2SO$ валентные углы и длины связей лежат в тех же диапазонах, что и в $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$ [3], а упаковка и окружение Na^+ отличаются. В $Na_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 6(CH_3)_2SO$ анион выступает бидентатным лигандом для Na^+ (рис. 1.12), а не тетрадентатным как в случае $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$ [3].

Несмотря на большие расстояния между соседними спиновыми носителями, имеются слабые межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия у $([Fe(C_5Me_5)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 20H_2O$ и $Na[Fe(C_5H_5)_2]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$ [46] при низких температурах, причем магнитные свойства не понижаются при обезвоживании $([Fe(C_5Me_5)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 20H_2O$.

Для синтеза при конечном pH = 4,0 гомохиральных спиралевидных L- и D-изомеров $(C_4NH_7O_4)[Na_2(C_4H_8N_2O_3)_2(H_2O)_9Zn]_2[CrMo_6H_6O_{24}]_2\cdot 7H_2O$ использовали ацетат цинка, $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$, а в качестве лигандов катионов L- или D-аспаргин, выступающие источником хиральности [47]. Аспаргин выступает в качестве тридентатного лиганда для двух Zn^{2+} и одного Na^+, а Zn^{2+} и два Na^+ образуют кольцеобразный трехядерный фрагмент в структуре (рис. 1.13).

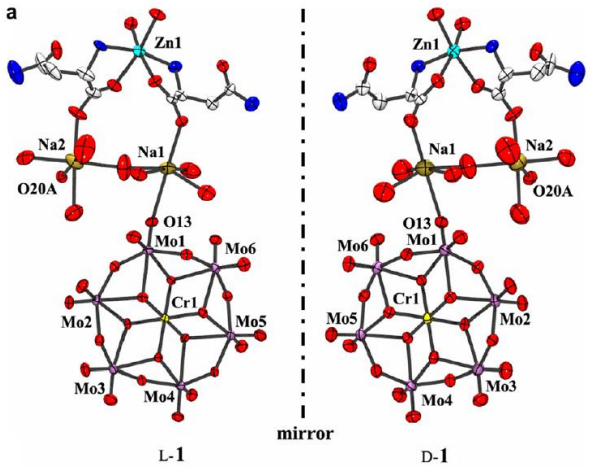


Рис. 1.13. Структура энантиомеров [47]

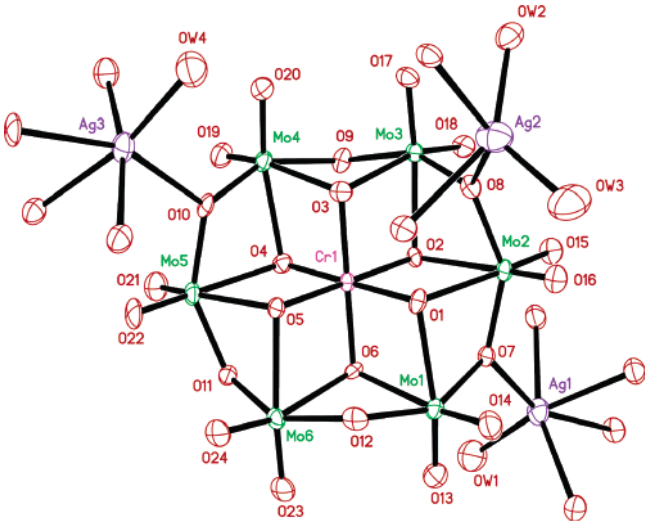


Рис. 1.14. Структура аниона и координация Ag^+ в $[(H_2O)_4Ag_3][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$ [47]

Фиолетовые кристаллы $[(H_2O)_4Ag_3][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$ [48] были выделены из раствора системы $AgNO_3 – C_4H_7NO_4 – Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]$, а при использовании других кислот, например, глицина или пролина, образуется $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot nH_2O$. В $[(H_2O)_4Ag_3][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$ два типа координации ионов Ag^+: либо он окружен четырьмя терминальными O гетерополианионов, одним мостиковым O и одной молекулой H_2O, либо двумя терминальными O гетерополианионов, одним мостиковым O и двумя молекулами H_2O (рис. 1.14). Вхождение мостиковых O полианиона в координационную сферу катиона впервые было описано для соединений с анионом Андерсона.

Для синтеза $[(CH_3)_3CNH_3]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 8H_2O$ использовали $Cr(NO_3)_3$ $[(CH_3)_3CNH_3]_4[Mo_8O_{26}]$ и HNO_3, а для синтеза $[(CH_3)_3CNH_3]_2H[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 2H_2O$ – $Cr(NO_3)_3$ $[(CH_3)_3CNH_3]_4[Mo_8O_{26}]$ и HCl (в обоих случаях pH = 5) [5]. Длины связей и валентные углы в анионах практически одинаковы, расстояние между слоями анионов 13,65 Å, а по мнению авторов чем выше степень протонирования, тем меньшее количество молекул воды содержит соединение.

Попытка синтезировать соединение, в котором осуществлялось бы магнитное взаимодействие между локализованными спинами полиоксометаллатов, содержащие d-электроны, через мобильные π-электроны органических молекул не удалась, так как в $(BEDT\text{-}TTF)_4[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]$ $2H_2O$ (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) [49] оценочный магнитный момент указывает на отсутствие такого взаимодействия.

Структура $Na_3[ZrEDTA(H_2O)_2]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ (EDTA = 1,2-diaminoethanetetraacetate), полученной из $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$, $ZrOCl_2$ и ЭДТА при pH = 2,8 [50], состоит из $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$, фрагментов $[ZrEDTA(H_2O)_2]$ и

трехядерных кластеров Na; атомы Zr восьмикоордированы, атом Na1 окружен четырьмя терминальными O гетерополианионов, а атомы Na2 – центральным и терминальным O аниона и O карбоксильной группы ЭДТА (рис. 1.15 а).

а)

б)

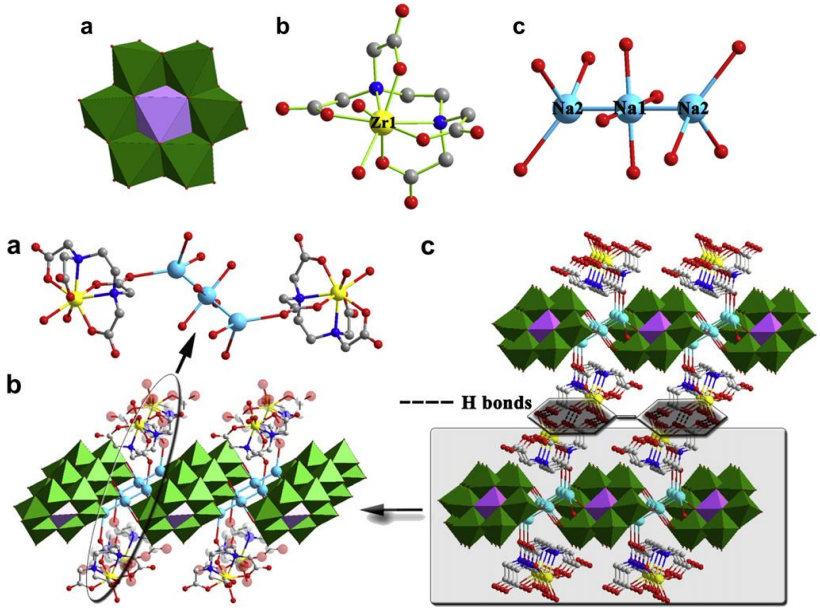


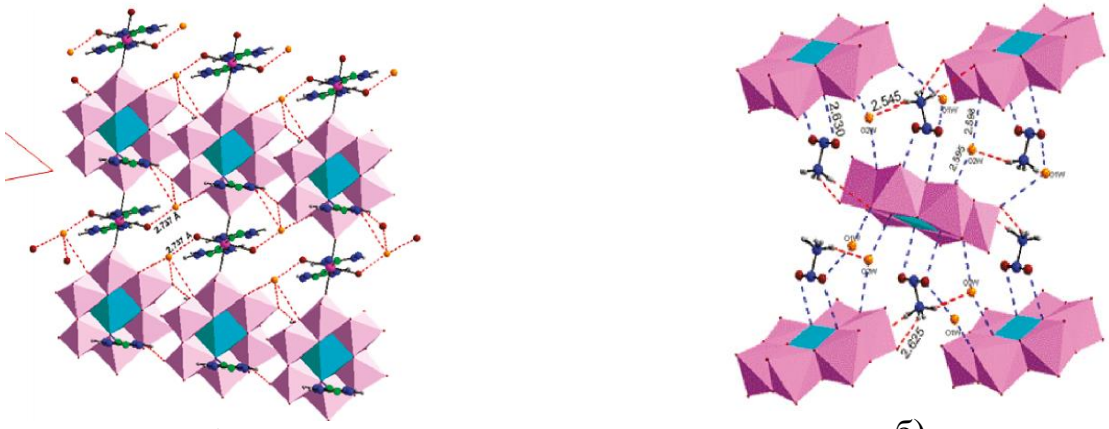
Рис. 1.15. Структурные фрагменты (а) и образование двух- и трехмерной структуры в $Na_3[ZrEDTA(H_2O)_2]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ [50]

Натриевый кластер и два циркониевых фрагмента образуют $\{Na_3[ZrEDTA(H_2O)_2]_2\}^{3+}$, который соединен с четырьмя $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$, образуя двухмерные слои (рис. 1.15 б).

При добавлении к системе $Cr^{3+} – MoO_4^{2-} – CH_3COOH – H_2O$ раствора MCl_2 (M = Co, Ni, Zn) и пиразина при соотношении M^{2+} : pyz = 1:3 спустя 4 – 5 недель кристаллизуются изоструктурные $(Hpyz)[\{M(pyz)_2(H_2O)_2\}\{CrMo_6(OH)_6O_{18}\}]\cdot 2H_2O$ (M = Co, Ni, Zn; pyz = pyrazine), а при изменении соотношения до 1:1,5 (M = Ni) кристаллизуется соль $[\{Ni(pyz)(H_2O)_4\}_2\{CrMo6(OH)_6O18\}](CH_3COO)_2\cdot 6H_2O$, в структуре которой катионные комплексы чередуясь с полианионами образуют полимерные цепочки (рис. 1.16) [44]. Магнитные свойства солей проявляются очень слабо, за исключением соли кобальта.

Слабые ферромагнитные взаимодействия в интервале температур 2 – 300 К, демонстрирует $\{[(ala)_2Cu]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}\{[(H_2O)_2Na]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}\cdot 23{,}5H_2O$ (ala = alanine) [51], синтезированная добавлением $CuCl_2$ и аланина к раствору

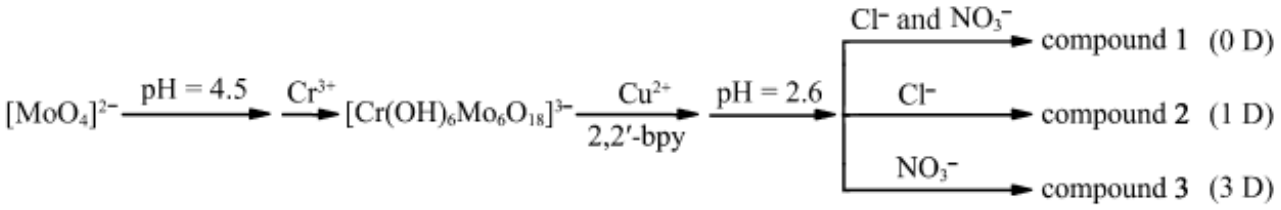
$[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$. Авторы считают, что катионы $\{[(ala)_2Cu]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}^+$ образуют слои, соединенные анионами $\{[(H_2O)_2Na]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}^-$.



а) б)

Рис. 1.16. Полиэдрическое и шаростержневое изображение структур $(Hpyz)[\{M(pyz)_2(H_2O)_2\}\{CrMo_6(OH)_6O_{18}\}]\cdot 2H_2O$ (M = Co, Ni, Zn; pyz = pyrazine) и $[\{Ni(pyz)(H_2O)_4\}_2\{CrMo6(OH)_6O_{18}\}](CH_3COO)_2\cdot 6H_2O$ [44]

Соли разного состава с разной кристаллической структурой $\{[Cu(2,2'\text{-}bpy)(H_2O)_3]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}$ $\{[Cu(2,2'\text{-}bpy)(H_2O)Cl][Cu(2,2'\text{-}bpy)\text{-}(H_2O)(NO_3)][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}\cdot 18H_2O$ (1), $[Cu(2,2'\text{-}bpy)(H_2O)_2Cl]\{[Cu(2,2'\text{-}bpy)(H_2O)_2][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}\cdot 4H_2O$ (2), $(H_3O)\{[Cu(2,2'\text{-}bpy)(H_2O)_2]_2[Cu(2,2'\text{-}bpy)(H_2O)]_2\}[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_3\cdot 36H_2O$ (3) [44] были синтезированы при одинаковых условиях, но из солей Cr^{3+}, Cu^{2+} с разными кислотными остатками. Схема синтеза:



Орешкина А.В. с соавт. в [52] получили $(NH_4)_4[MgMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 5H_2O$ из раствора ацетата магния и горячего насыщенного раствора парамолибдата аммония, подкисленного HNO_3 до pH = 3. Индивидуальность соединения подтверждена ИК-спектроскопией и рентгенофазовым анализом, причем использование последнего выглядит неубедительно. В результате дегидратации при 375 °C образуются MgO и MoO_3. Другие соли с анионом $[MgMo_6O_{18}(OH)_6]^{4-}$·в литературе не описаны.

Интересно, что при добавлении к горячему раствору метаванадата аммония подкисленного HNO_3 до pH = 3 раствора парамолибдата аммония с избытком щавелевой кислоты образуется $(NH_4)_3[V(C_2O_4)Mo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 3H_2O$ [53], а не смешанные изополимолибдованадаты, о синтезе которых в подобных условиях сообщается в [54]. Установлены параметры элементарной ячейки и продукты разложения – при 265 °C образуются оксиды ванадия (V) и молибдена (VI).

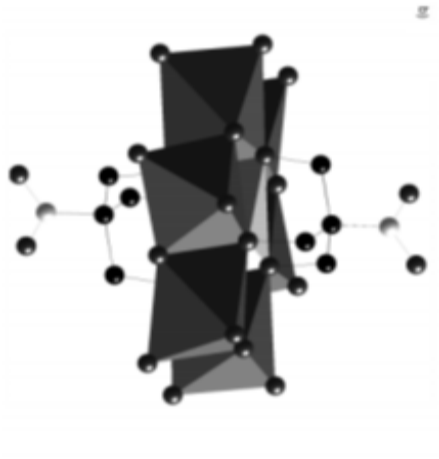


Рис. 1.17. Строение аниона $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNO_2\}_2]^{3-}$ [55]

В 2002 году группа под руководством P. Gouzerh впервые сообщила, что два $(HOCH_2)_3CNH_2$ (TRIS) могут симметрично замещать шесть OH-групп в составе аниона Андерсона, (рис. 1.17) [55]. Синтез соединений с анионами $MMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CR\}_2]^{3-}$ ($M = Mn^{III}$, Fe^{III}) и $[H_2MMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CR\}_2]^{2-}$ ($M = Zn^{II}$, Ni^{II}), ($R = CH_3$, NO_2, CH_2OH) проводили из раствора $[N(C_4H_9)_4]_4[\alpha\text{-}Mo_8O_{26}]$ в ацетонитриле ацетатов или ацетилацетонатов металлов и $RC(CH_2OH)_3$ ($R = CH_3$, NO_2, CH_2OH), с последующей перекристаллизацией в ДМФА. Две молекулы $(HOCH_2)_3CNH_2$ в $[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNO_2\}_2]$ замещают 6 групп OH гетероиона, и находятся с двух сторон от аниона (рис. 1.17), поэтому MnO_6 немного сплющен.

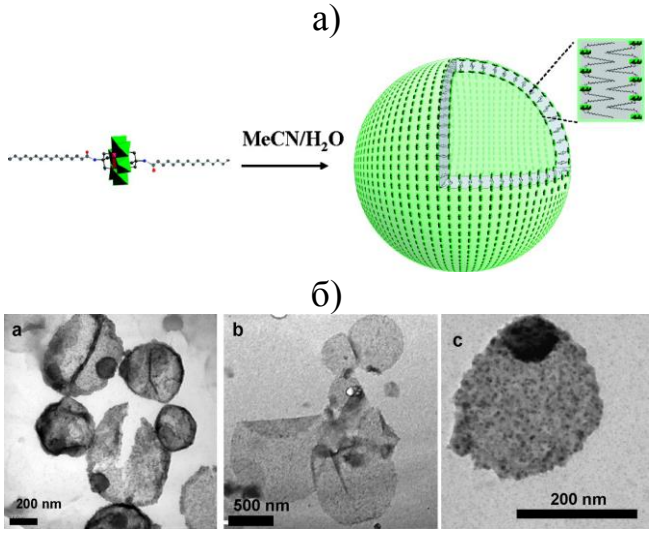


Рис. 1.18. Схема образования сфер из $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3\text{–}CNHCO\text{–}(CH_2)_{14}CH_3\}_2]$ (а) и ПЭМ изображения этих сфер (б) [57]

Модификация $(HOCH_2)_3CNH_2$ пиреном приводит к образованию по схеме синтеза, описанной в [55], соединения $[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNHCH_2C_{16}H_9\}_2]\cdot 2DMF\cdot 3H_2O$ [56], в структуре которого наблюдаются наноразмерные каналы, способные поглощать до 12 % по массе хлорбензола.

В $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH–CH_2–C_{16}H_9\}_2]^{3–}$ шесть О двух молекул трис(пирена) окружают центральный Mn^{3+}. Благодаря жестко планарной структуре неорганического фрагмента и гидрофобных органических групп, амфифильные анионы $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3–CNHCO–(CH_2)_{14}CH_3\}_2]^{3–}$ склонны к медленной самосборке мембраноподобных сфер в растворах MeCN – H_2O (рис. 1.18) [57], причем радиус таких мицелярных сфер достигает 115 нм.

Использование $C_4H_6O_3H_3NH_2$ и $C_4H_6O_3H_3–NO_2$ в качестве лигандов для Mn^{3+} приводит к образованию несимметричных $[MnMo_6O_{18}(C_4H_6O_3NO_2)(C_4H_6O_3NH_2)]^{3–}$ (рис. 1.19 а) [58], содержащих нуклеофильную группировку $–NH_2$ и относительно инертную $–NO_2$. При взаимодействии $TBA_3[MnMo_6O_{18}(C_4H_6O_3NO_2)(C_4H_6O_3NH_2)]$ с 4–пиридилкарбоксилальдегидом образуется соединение с несимметричным анионом $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CN=CH(C_5H_4N)\}(C_4H_6O_3NO_2)]$ (рис. 1.19 б).

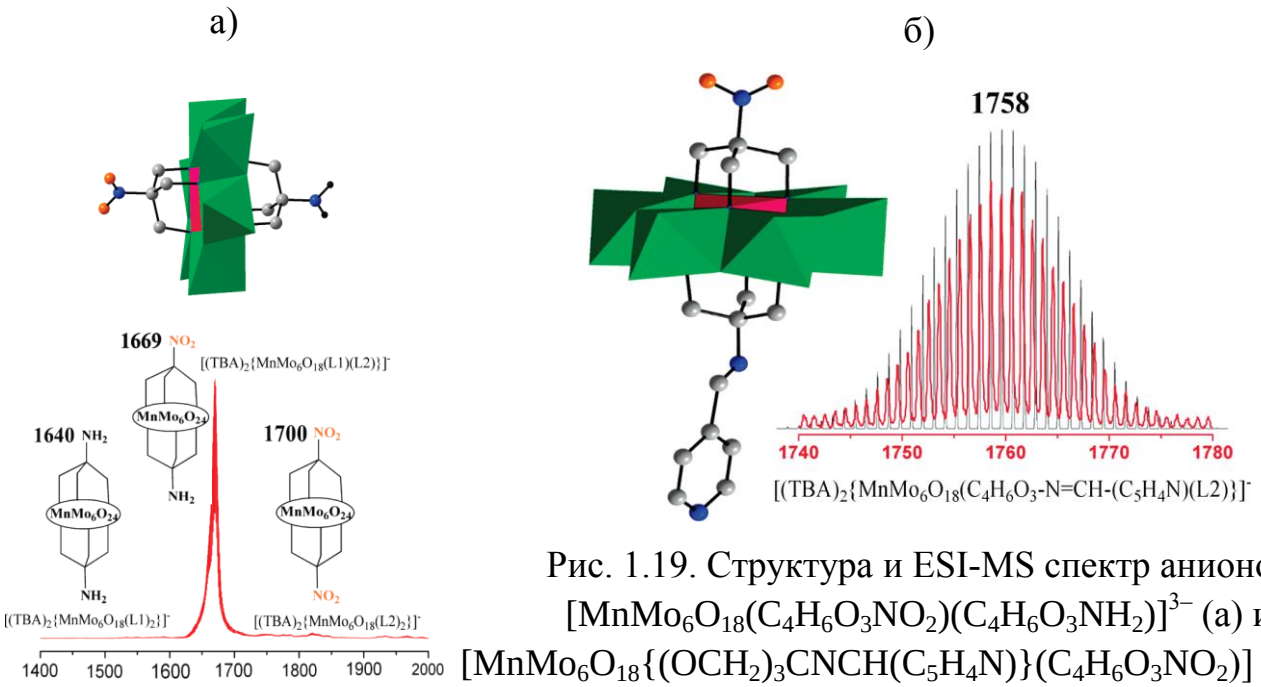


Рис. 1.19. Структура и ESI-MS спектр анионов $[MnMo_6O_{18}(C_4H_6O_3NO_2)(C_4H_6O_3NH_2)]^{3–}$ (а) и $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNCH(C_5H_4N)\}(C_4H_6O_3NO_2)]$ (б) [58]

Спектроскопией рассеяния света, методом динамического светорассеяния и просвечивающей электронной спектроскопией установлено, что длина радикала в анионе, температура, природа растворителя и противоионы влияют на размер и скорость образования амфифильных сфер [59].

Комплексному исследованию механизмов образования TRIS – Mn^{III} – Андерсон анионов из $Na_2MoO_4·2H_2O$ через α– и β–изомеры $[Mo_8O_{26}]^{4–}$

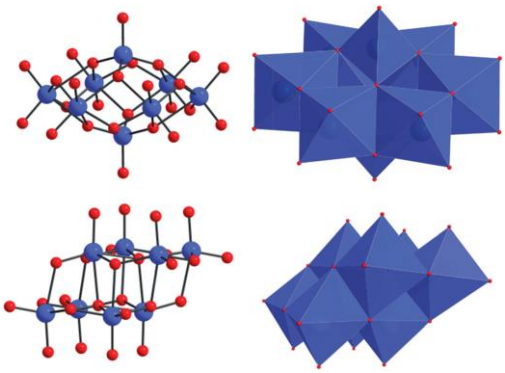


Рис. 1.20. α– (вверху) и β–(внизу) изомеры $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (Mo–синим, O–красным) [60]

(рис. 1.20) посвящены работы [60–61]. Методом ESI-MS установлено [60], что анион $[\alpha\text{-}Mo_8O_{26}]^{4-}$ распадается сначала на фрагменты $\{Mo_4O_{13}\}$, затем на $\{Mo_2\}$ и $\{Mo_3\}$ прежде чем соединиться с Mn^{III} – TRIS фрагментом для образования аниона со структурой Андерсона (рис. 1.21). Из β–октомолибдатов было синтезировано и охарактеризовано методами РСА, ПМР и ESI-MS четыре новых гетерополисоли: $(TMA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)_2]$, $(TEA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)_2]$, $(TPA)_2Na_1[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)_2]$ и $Na_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)_2]$ [61].

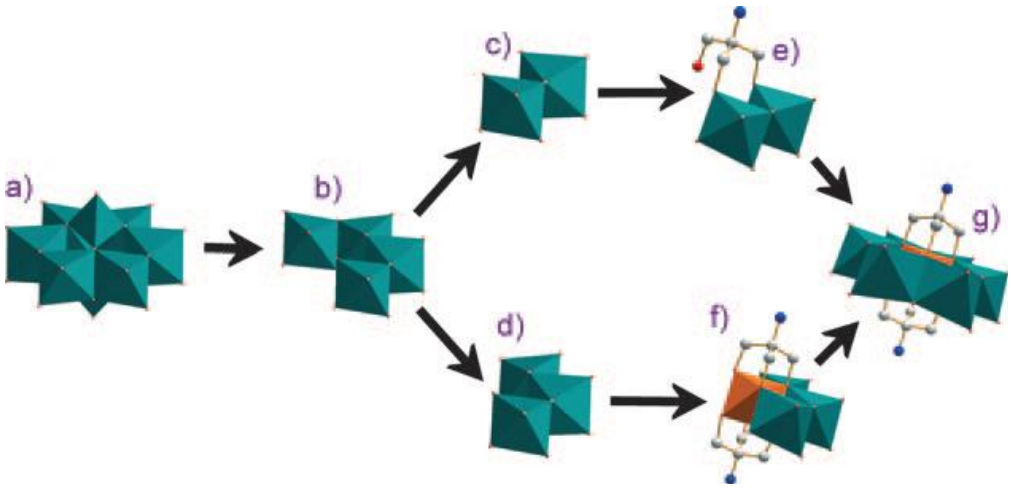


Рис. 1.21. Схема образования $[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)_2]^{3-}$ (g) из $[\alpha\text{-}Mo_8O_{26}]^{4-}$ (a): b) $[Mo_4O_{13}TBA]^-$, c) $[Mo_2O_7H]^-$, d) $[Mo_3O_{10}TBA]^-$, e) $[Mo_2O_5((OCH_2)_3CNH_2)]^-$, f) $[Mn^{III}Mo_3O_8((OCH_2)_3CNH_2)_2]^-$ (MoO_6 – зеленым, MnO_6 – оранжевым, O – красным, N – синим, C – серым) [60]

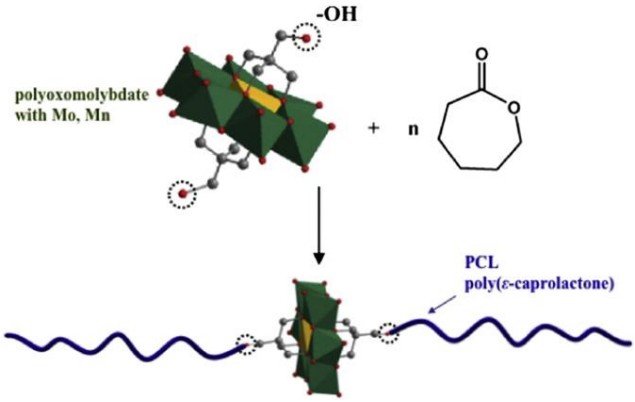


Рис. 1.22. Схема образование гетерополимера [62]

Несмотря на небольшой размер TRIS – Mn^{III} – Андерсон анионов по сравнению с поликапролактоновыми цепями, он играет важную роль в процессе самосборки (рис. 1.22) [62].

Методами СЭМ, ПЭМ и РФА охарактеризовано морфологию и структуру геля из $DODA_3[A\text{-}MnMo_6O_{18}\text{-}A]$

(DODA – диоктодецилдиметиламмоний, A – аденин), а так же предложен возможный механизм его образования и золь-гель преобразования [63].

Модификация TRIS – Mn^{III} – Андерсон анионов ферроценом приводит к образованию $X_3\{MnMo_6O_{18}[(OCH_2)_3CNH\text{-}COC_6H_4FeC_{10}H_9]_2\}$ (X = TBA, DODA – dioctadecyldimethylammonium), обладающих магнитными, характерными для ферроцена, и окислительно-восстановительными свойствами [64].

Элементным и рентгеноспектральным анализом $(H_3O)(C_3H_5N_2)[Mn(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3{,}5H_2O$ [65], полученного при смешивании H_2MoO_4, имидазола, $MnSO_4$ и H_2O_2, определено, что степень окисления марганца в нем – +4.

При смешивании подкисленного до pH = 1,84 раствора Na_2MoO_4 и железной «пыли» образуется синий раствор, из которого спустя месяц выпадают коричневые кристаллы $[Na_4(H_2O)_7][Fe(OH)_6Mo_6O_{18}]$ [66], в структуре которых шесть атомов Mo расположены в вершинах правильного шестиугольника со средним расстоянием Mo – Mo – 0,6623 нм. В [55] описан синтез трех солей трет-бутиламония с анионами $[FeMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CR\}_2]^{3-}$, в которых центральный ион Fe^{3+} окружен 6 атомами O двух молекул $RC(CH_2OH)_3$ (R = CH_3, NO_2, CH_2OH).

В [65] получена и структурно охарактеризована $(H_3O)_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$, а методом BVS установлено наличие 6 некислых протонов в составе ее аниона.

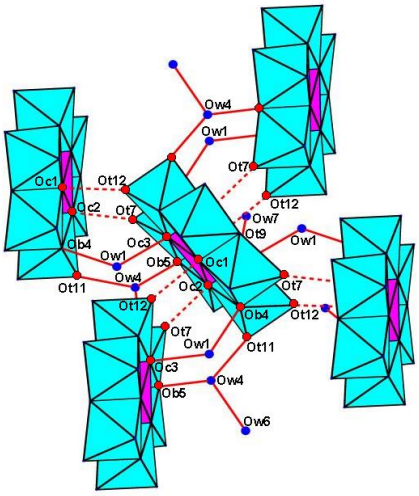


Рис. 1.23. Фрагмент структуры $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ (MoO_6 – голубым, CoO_6 – фиолетовым, атомы O – синим) [67]

В элементарной ячейка $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$, полученного перекристаллизацией порошка $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot nH_2O$ при pH = 3,5 наблюдается два кристаллографически дискретных аниона $[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$, в которых атом Co находится в центре инверсии, и два типа координационых полиэдров калия – KO_8 и KO_9 (рис. 1.23) [67]. При добавлении к $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ 18-краун-6-эфира через несколько дней образуются $(C_{12}H_{24}O_6\cdot K)K_2[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ [68], в которой анион расположен между двумя краун-

комплексами, образуя упаковку сэндвичного типа. Катионы K^+, не образующие комплексы с краун эфирами, имеют октаэдрическое окружение из 4 молекул воды и двух терминальных атомов O.

В структуре $[Ga(H_2O)_6][Co(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ [69] Co^{3+} окружен шестью OH-группами, а Ga^{3+} – шестью молекулами воды, которые за счет водородных связей соединяют слои гетерополианонов. В составе $Ba_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]_2\cdot 20H_2O$ [70] из 20 молекул воды 14 входят в координационную сферу Ba^{2+}, а остальные находятся в пустотах. Каждый Ba^{2+} девятикоординирован, а полианионы располагаются в структуре почти перпендикулярно друг к другу, образуя одинаково ориентированные параллельные слои $[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ (рис. 1.24).

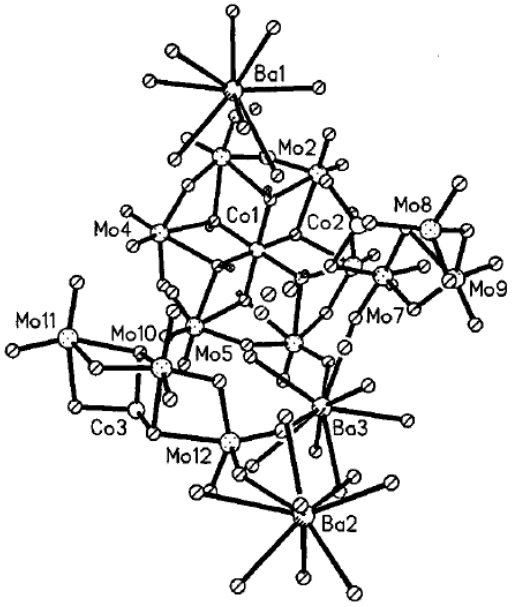
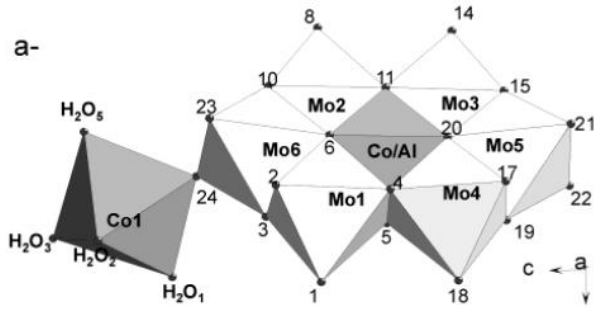


Рис. 1.24. Структура $Ba_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]_2\cdot 20H_2O$ [70]

В $[Cu(NH_3)_4]H[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ [71] комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ соединятся с двумя гетероплианионами за счет терминальных атомов O, таким образом, что полиэдр меди представляет вытянутую тетрагональную бипирамиду. Анион $[CoMo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$ разрушается при 350–380°C, а конечными продуктами термолиза являются оксиды CuO, Co_2O_3 и MoO_3.

Соль $Co^{II}(H_2O)_5H[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}]$, полученную по реакции между $(NH_4)_3[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}]$ и Co^{2+}, авторы [72] представляют как соединение с новым анионом $[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}Co^{II}(H_2O)_5]^-$ (рис. 1.25) производным от классического аниона со структурой Андерсона. Скорее всего это не совсем верно, ведь фрагмент $[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}Co^{II}(H_2O)_5]^-$ состоит из $[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$ и соединенного через терминальный атом O катионного октаэдра $[Co^{II}(H_2O)_5O]$. Методом ТГА и РФА установлено, что конечными продуктами термолиза $Co^{II}(H_2O)_5H[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}]$ являются $CoMoO_4$ и MoO_3. Только для кобольтсодержащих гетерополимолибдатов установлено образование

«димера» аниона со структурой Андерсона $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$, впервые изученного H.T. Evans и J.S. Showell в 1969 году [73].



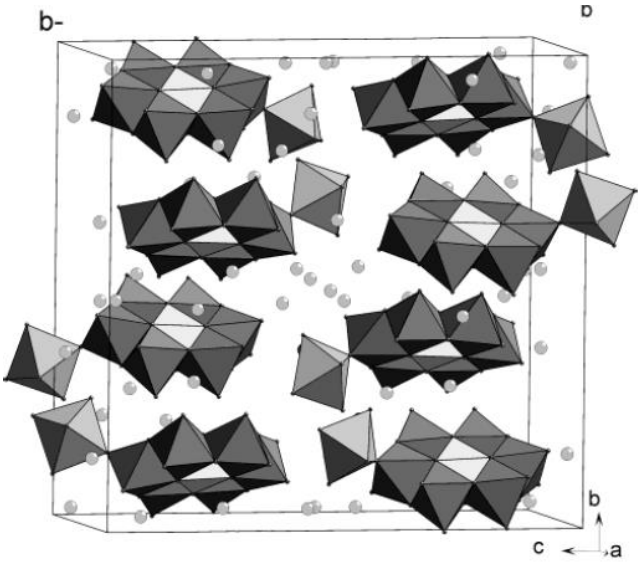


Рис. 1.25. Полиэдрическое представление фрагмента $Co^{III}Mo_6(OH)_6O_18Co^{II}(H_2O)_5]^-$ (a) и характер упаковки в $Co^{II}(H_2O)_5H[Co^{III}Mo_6(OH)_6O_{18}]$ [72]

Структуру $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ можно рассматривать как производное от двух планарных $[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$, в которых удален MoO_2. Плоскости анионов перпендикулярны друг другу, а два CoO_6 имеют общую грань и находятся в центре (рис. 1.26). В [73] отмечали, что в растворе могут одновременно присутствоват две формы димера, однако только одну из них удалось выделить, а A.L. Nolan в [74] изучил механизм формирования димерного аниона в процессе окисления Co^{2+}. В [75] указано, что рост pH при осаждении на поверхности из Al_2O_3 $(NH_4)_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 7H_2O$ приводит к димеризации гетерополианиона.

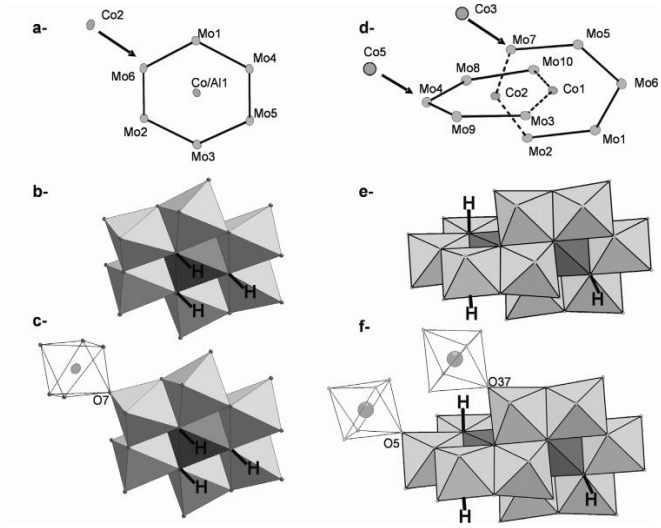


Рис. 1.26. Схема образования $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ (MoO_6 – светло-серым, CoO_6 – темно-серым) [76]

Изучение структуры, термолиза и каталитических свойств $(NH_4)_6[Co_2^{III}Mo_{10}H_4O_{38}]\cdot H_2O$ и $[Co_2^{III}Mo_{10}H_4O_{38}\{Co^{II}(H_2O)_5\}_2]\cdot(Co^{II}(H_2O)_6)\cdot 9H_2O$ представлены в [76].

При интеркалировании анионов $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ в слоистый двойной гидроксид MgAl LDH при pH = 4,7 в водных или водно-этанольных ($\varphi(C_2H_5OH)$ = 40 %) растворах при T = 353 K было показано [77], что толщина слоя зависит от ориентации димеров (рис. 1.27) и составляет 0,74 и 0,97 нм, слой анионов $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ стабилен до 523 K, структура MgAl LDH – до 573 K, хотя морфология интеркалированных MgAl LDH сохраняется до 773 K.

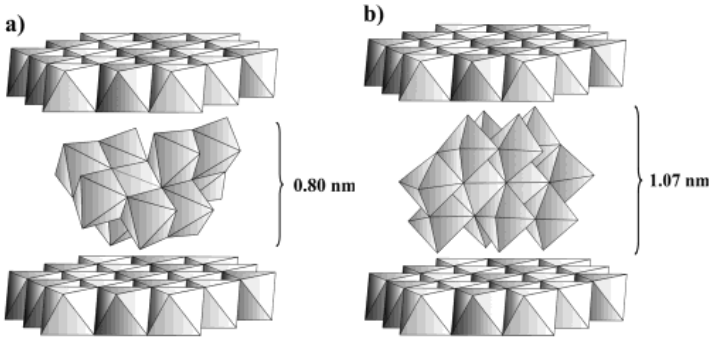


Рис. 1.27. Возможные ориентации $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ в MgAl LDH [76]

U. Lee и H.-C. Joo показали в [78], что при взаимодействии $K_6[H_4Mo_{10}Co_2O_{38}]\cdot 7H_2O$ [73] с $Y(NO_3)_3$ при pH ≈ 2 происходит не образование иттриевой соли, а разрушение анионного димера и кристаллизация $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot KNO_3\cdot 4H_2O$. Используя $La(NO_3)_3$ вместо иттриевой соли, авторы [79] синтезировали и структурно охарактеризовали $K_3La[H_4Mo_{10}Co_2O_{38}]\cdot 13H_2O$.

Синтез соединений с анионом со структурой Андерсона с катионами Co^{2+} в качестве гетероатома вызывает трудности. Так в [80] попытка синтеза такой соли кипячением $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 4H_2O$ и $CoSO_4\cdot 7H_2O$ привела к образованию неидентифицируемой смеси, а при комнатной температуре к образованию $Co_3[Mo_7O_{24}]$. В работе [81] методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлен состав кремовых кристаллов $(NH_4)_4[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 4H_2O$. В соединениях $[Co(H_2O)_6]M_2[As_6CoMo_6O_{30}]$ (M = K, Na) [82] анион представляет собой производное от аниона Андерсона, в центре которого Co^{2+} окружён 6 атомами O двух циклических фрагментов As_3O_6 (рис. 1.28).

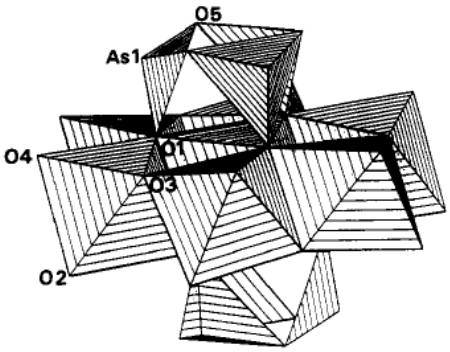


Рис. 1.28. Структура $[As_6CoMo_6O_{30}]^{4-}$ [81]

Следует отметить, что данные о соединениях с анионами $[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ и $[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$ на сегодняшний день в литературе отсутствуют. Хотя сообщается о синтезе изополи- и гетерополисоединений с соотношением Co:W = 1:6 [83–84].

Так из растворов системы $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2SeO_3 – [Me_4N]^+ – H_2O$ кристаллизуется $(Me_4N)_2Na_2[Na_2Co_2H_2W_{12}O_{42}(H_2O)_{12}]·16H_2O$ [83], а WO_3, $CoCl_2$ и 4,4’-бипиридин в гидротермальном синтезе образуют $Co_2(bpy)_6(W_6O_{19})_2$ (bpy = 4,4’-бипиридин) [84]. Синтезировано гетерополисоединие с димером лакунарного аниона структуры Линдквиста $[\{CoW_5O_{18}H\}_2]^{6–}$ с соотношением Co:W = 1:5, которое могло бы отвечать димеру аниона со структурой Андерсона [85].

В отличие от кобальта, для никеля описаны соединения с $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$ [55, 86–94], $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4–}$ [94–98] и $[Ni(OH)_6Mo_{6–n}W_nO_{18}]^{4–}$ [80,94,100] анионами.

Хотя синтез кристаллов $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]·4H_2O$ осущетвил R.D. Hall еще в 1907 г [86], результаты структурного анализа были представлены U. Lee с соавт. только в 2002 г [87]. Авторы [87] считают, что соединения с анионом класса B чаще всего при синтезе не образуют кристаллов, структуру которых можно определить, что связанно с нарушением эффективной упаковки шестью некислыми атомами H. Вот почему кристаллы $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]·4H_2O$ они получали перекристаллизацией ранее синтезированного порошка $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$.

Термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК–спектроскопическим анализом было установлено, что анион в соединениях $M_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]·nH_2O$ ($M = Na^+, Rb^+, Cs^+$) [88] остается устойчивым до температур 290–320°C.

В структуре $[Himi]_2[Ni(imi)_3(H_2O)\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]·2H_2O$ (imi = имидазол), полученного из H_2MoO_4, имидазола и $NiSO_4$ при pH = 2,6, наблюдаются цепочки из $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$ ковалентно соединенных фрагментами $[Ni(imi)_3(H_2O)]^{2+}$ [89].

Взаимодействием $Ni(CH_3COO)_2·4H_2O$ с $H_3PMo_{12}O_{40}$ получены кристаллы $[\{Ni(H_2O)_4\}_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]·4H_2O$, а добавление к реакционной смеси Ag_2CO_3 ведет к образованию $[Ni(H_2O)_6][Ag_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]·8H_2O$ [90] с различным типом координации и упаковки (рис. 1.29). Добавление серебра увеличило термическую стабильность аниона от 170°C до 220°C. Полная дегидратация $[\{Ni(H_2O)_4\}_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]·4H_2O$ при 440°C приводит к разрушению аниона до MoO_3 и $NiMoO_4$, а дегидратация $[Ni(H_2O)_6][Ag_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]·8H_2O$ при 353°C – до $Ag_2Mo_4O_{13}$ и $NiMoO_4$.

Полная дегидратация при 370°C $[Co(NH_3)_6]H_2[NiMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$, полученного взаимодействием горячих растворов $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$ и $Co(CH_3COO)_2$ при pH = 3, приводит к образованию CoO, NiO и MoO_3 [91].

а) б)

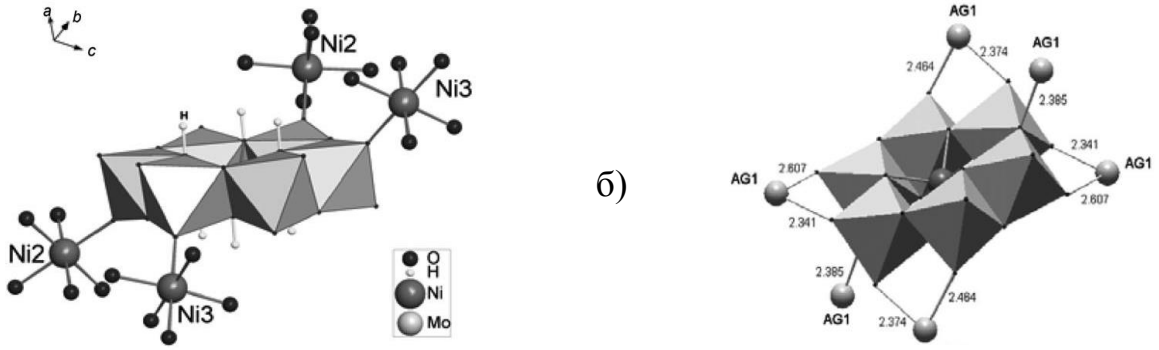


Рис. 1.29. Связь аниона $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ с а) с четырьмя атомами Ni в $[\{Ni(H_2O)_4\}_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]\cdot 4H_2O$; б) с шестью атомами Ag в $[Ni(H_2O)_6][Ag_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]\cdot 8H_2O$ [90]

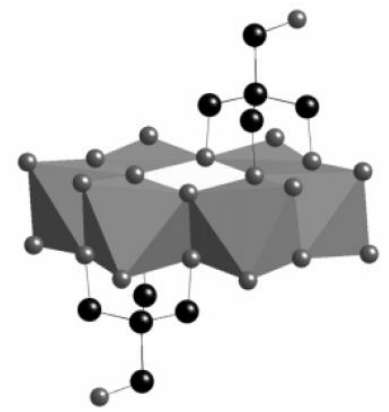


Рис. 1.29. Строение аниона [55] $[H_2NiMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CCH_2OH\}_2]^{2-}$

Методом РСА установлено, что в $[N(C_4H_9)_4]_2[H_2NiMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CCH_2OH\}_2]$ [55] координационная сфера Ni^{2+} состоит из двух OH-групп и четырех атомов O двух молекул $(OCH_2)_3CCH_2OH$ (рис. 1.30).

Соль $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot nH_2O$ может использоваться в качестве катализатора в реакциях Фишера–Тропша [92] и для гидроочистки дизельной фракции [93]. Соединения состава $Q_4NiMo_{6-x}W_xO_{24}H_6$ (x = 0, 2, 4, 6) использовали в качестве катализаторов в реакциях десульфурирования дизельной фракции, причем $[(C_4H_9)_4N]_4NiMo_6O_{24}H_6$ проявляет настолько высокую каталитическую активность, что реакция десульфурирования протекает на 98 % при 30°C за 3 часа [94].

Для голубых кристаллов $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ по порошковым дифрактограммам определены только параметры элементарной ячейки в [95], а структура оливково-зеленых кристаллов $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 13H_2O$ описана в [96]. Следует отметить, что в случае присутствия Ni^{+2} только в анионной подрешетке гексавольфрамоникелаты чаще всего имеют голубую окраску, в то время как цвет

оливково-зеленых кристаллов $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 13H_2O$ [96], скорее всего, указывает на то, что часть никеля входит в катионную подрешетку

В [97] показано, что природа катиона в $M_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot nH_2O$ (M = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+) и $M_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot nH_2O$ (M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) существенно влияет как на термическую стабильность, так и на состав продуктов разложения. Так в случае катионов K^+, Rb^+, Cs^+ при термолизе образуются фазы переменного состава с кубической гранецентрированной структурой типа пирохлора, а с катионами Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} — соединения со структурой гексагональных вольфрамовых бронз.

В [98–99] описана апробация труднорастворимого $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 8H_2O$ в качестве электродно-активного вещества в твердофазных ионоселективных электродах для определения концентрации никеля и вольфрама в растворах.

Добавление раствора $NiSO_4$ в горячий раствор, содержащий Na_2WO_4 и одну из форм Mo (MoO_3, Na_2MoO_4 или $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) при pH = 6–7 приводит к образованию голубых $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_{6-n}W_nO_{18}]\cdot 5H_2O$ (n = 0–6) со смешанными ГПА [100]. Для синтеза таких же соединений в [80] $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$ и $(NH_4)_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]$ растворяли в воде, нагревали до 80°C, а затем резко охлаждали. Если раствор нагревать выше 80°C, то окраска обратимо изменяется с голубой на зеленую, что может указывать на появление катионов, содержащих Ni^{2+}.

В [81] описан синтез, ИК-спектроскопическое и рентгеноэлектронное исследование $(NH_4)_4[H_6CuMo_6O_{24}]\cdot 9H_2O$, а в [101] описана структура, полученного взаимодействием $CuSO_4\cdot 5H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ при соотношении 1:6 и pH = 4–5, $(NH_4)_4[H_6CuMo_6O_{24}]\cdot 4H_2O$. В реакции при pH = 4,6 между $NaAsO_2$, $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$, $CuCl_2\cdot 2H_2O$ и пиридином в гидротермальных условиях получены кристаллы соединения $(C_5H_5NH)_2(H_3O)_2[(CuO_6)Mo_6O_{18}(As_3O_3)_2]$ [102], анион (рис. 1.31) в котором является изоструктурным аниону $[As_6CoMo_6O_{30}]^{4-}$ (рис. 1.28).

Синтез гетерополимолибденоцинкатов (II) аммония представлен в [79, 80], расшифровка структуры $(NH_4)_4(H_6ZnMo_6O_{24})\cdot 6H_2O$ – в [103], а параметры решетки и продукты термолиза $[Co(NH_3)_6]H_2[ZnMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ – в [91]. Для Zn^{2+} как и для Mn^{3+} и Ni^{2+} синтезирована соль с трис(алкоксо) лигандами, замещающими OH группы в $[N(C_4H_9)_4]_2[H_2ZnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CCH_3\}_2]$ [55], причем анион

$[H_2ZnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CCH_3\}_2]$ является изоструктурным никелевому аналогу, приведенному на рис. 1.29.

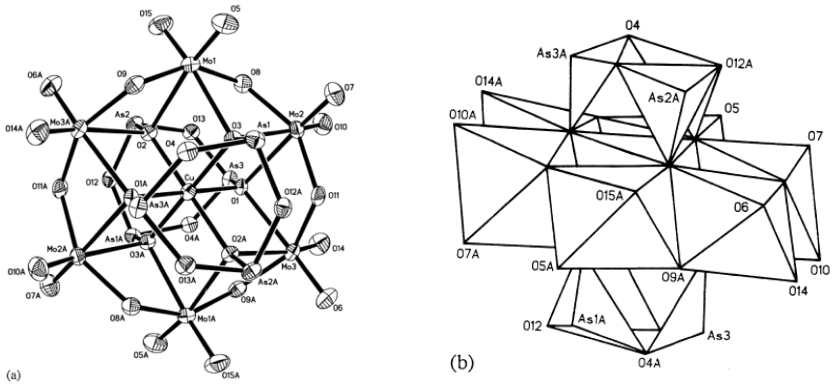


Рис. 1.31. Шаростержневое (а) и полиэдрическое (б) представление структуры $[(CuO_6)Mo_6O_{18}(As_3O_3)_2]^{4-}$ [102]

Описан синтез и кристаллическая структура $(NH_4)_3[GaMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 7H_2O$ [104], содержащего анион Андерсона класса B. Установлено [105], что в солях $CaNH_4[GaMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$, $SrNH_4[GaMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 6H_2O$, $BaNH_4[Ga(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 6H_2O$, $BaH[GaMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 3H_2O$ разрушение аниона происходит при 200–290°C, причем внешнесферный катион не влияет на термическую устойчивость ГПА, в то время как в [97] именно с природой катиона связывали разную температуру разрушения $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$. В [34] представлены параметры решетки и продукты термолиза $[Cd(NH_3)_6]H[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$.

Методом ^{71}Ga ЯМР и вольтамперометрическими исследованиями S. Himeno с соавт. [106] установили, что $[Ga(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ образуется в водных растворах системы $Mo^{VI} - Ga^{III}$ при pH > 2, а длительное нагревание при pH < 2 ведет к образованию аниона Кеггина $[(GaO_4)Mo_{12}O_{35}(OH)]^{4-}$, и предложили механизм перехода между ними через образование промежуточного комплекса (рис. 1.32).

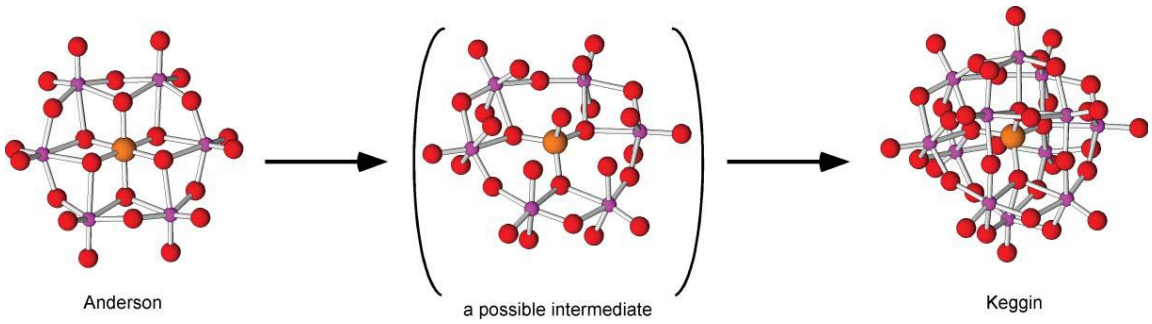


Рис. 1.32. Возможная схема образования $[(GaO_4)Mo_{12}O_{35}(OH)]^{4-}$ из $[Ga(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ [106]

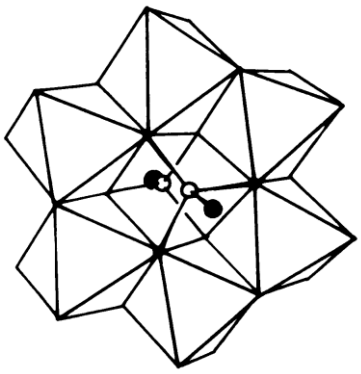


Рис. 1.33. Структура $[(CH_3As)_2Mo_6O_{24}]^{4-}$ [106]

Потенциометрическими и ПМР исследованиями в системе $CH_3AsO_3^{2-} – MoO_4^{2-} – H^+ – H_2O$ установлено образование при pH = 1–2,5 аниона $[(CH_3As)_2Mo_6O_{24}]^{4-}$, в котором центральная полость не занята гетероатомом, а As находятся над и под плоскостью аниона (рис. 1.33) [107–108]. К сожалению эта информация не подтверждена синтезом солей с таким анионом.

В работе[109] изучена структура бледно-желтых кристаллов $(NH_4)_3[H_6RhMo_6O_{24}]·6H_2O$, полученных при pH = 4 из $RhC1_3·3H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}·4H_2O$ (Rh:Mo = 1:6). Атомно-силовой микроскопией и вольтамерометрией изучено электроосаждение солей $(NH_4)_3[RhMo_6O_{18}(OH)_6]·7H_2O$ и $Cu^{II}(NH_4)[RhMo_6O_{18}(OH)_6]·7H_2O$ [110]. Термическое, ИК-спектроскопическое и РФА исследование $Ga[RhMo_6O_{18}(OH)_6]·16H_2O$ представлено в [111], а каталитическое использование солей с $[Rh(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ изучено в [92, 112–113].

1.1.3. Гетерополисоединения с анионом Андерсона класса С

U. Lee, Y. Sasaki и H.-C. Joo описали необычное семейство соединений с анионами $[Pt^{IV}O_6H_{6-n}M_6O_{18}]^{(8-n)-}$ (n = 0–5) (M = Mo, W) [114–118, 120–123]. Исходными веществами для синтеза являются растворы Cat_2MO_4 (M = Mo, W) и $Cat_2Pt(OH)_6$ (Cat = Na^+, K^+, NH_4^+), взятые при соотношении Pt:M = 1:6, а pH исходного раствора влияет на количество протонов в анионе: $[PtH_6M_6O_{24}]^{2-}$ – 0,2 [117], 0,7 [118]; $[PtH_{4,5}M_6O_{24}]^{3,5-}$ – 2,5 [114, 115]; β-$[PtH_4M_6O_{24}]^{3-}$ – 5,4 [114, 115]; $[PtH_{3,5}M_6O_{24}]^{4,5-}$ – 6,4 [115]; $[PtH_2M_6O_{24}]^{6-}$ – 2 [116]; $[PtH_{5,5}W_6O_{24}]^{2,5-}$ – 2 [122]; $[PtH_3W_6O_{24}]^{5-}$ – 6,2 [121]; $[PtH_{2,5}W_6O_{24}]^{5-}$ – 2,5 [123]; $[PtW_6O_{24}]^{8-}$ – 7,5 [120].

В [114] U. Lee и Y. Sasaki впервые установили, что в $K_{3,5}[α-H_{4,5}PtMo_6O_{24}]·3H_2O$ анион имеет планарную структуру Андерсона и димеризуется, образуя частицу $[H_9(PtMo_6O_{24})_2]^{7-}$, а длины связей Mo – O указывают на то, что 3 атома H соединены с 3 атомами O (c1, c2, c3) фрагмента PtO_6, один H общий для двух анионов протонирует мостиковый Ob10 фрагмента Mo – O – Mo (рис. 1.34 а). Тогда как в

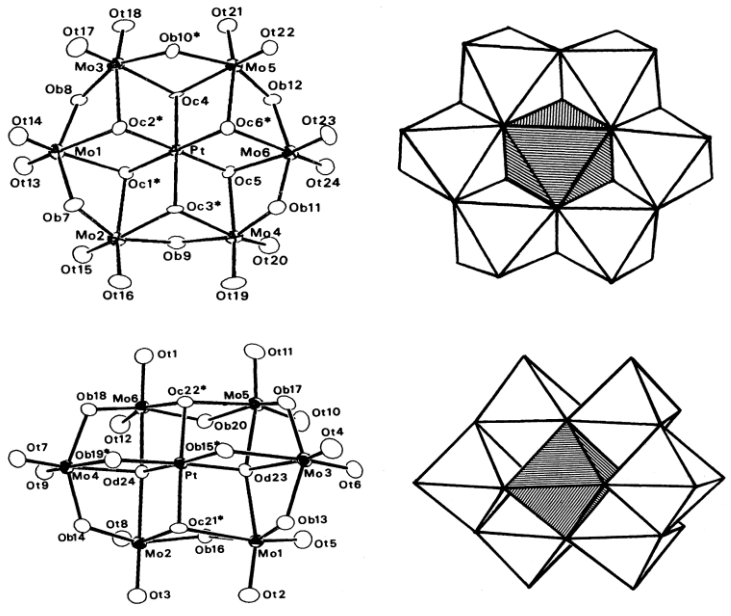


Рис. 1.34. Строение аниона $[\alpha\text{-}H_{4,5}PtMo_6O_{24}]^{3,5-}$ (а) и $[\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]^{4-}$ (б) [114]

$(NH_4)_4[\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]\cdot 1{,}5H_2O$ анион $[\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]^{4-}$ имеет структуру гептамолибдат-аниона $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (рис. 1.34 б), и, скорее всего, относится к ИПА. При синтезе $(NH_4)_{4,5}[\alpha\text{-}H_{3,5}PtMo_6O_{24}]\cdot 1{,}5H_2O$ позволил авторам [115] сделать предположение, что изменение состава аниона на 0,5 атома H приводит к следующей геометрической изомеризации $[\alpha\text{-}H_{3,5}PtMo_6O_{24}]^{4,5-} \rightarrow [\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]^{4-} \rightarrow [\alpha\text{-}H_{4,5}PtMo_6O_{24}]^{3,5-}$. Хотя для такого не очень логичного вывода явно не хватает данных о влиянии внешнесферного катиона. Анион в $La_2[H_2PtMo_6O_{24}]\cdot 16H_2O$ имеет планарную структуру, атомы H протонируют атомы O фрагмента PtO_6 [116]. Анионы в солях $KNa[H_6PtMo_6O_{24}]\cdot 11H_2O$ и $K_2[H_6PtMo_6O_{24}]\cdot 5H_2O$ [117, 118] нельзя отнести к анионам Андерсона класса B, так как в них отсутствует фрагмент $Pt(OH)_6$, а, исходя из длин связей Mo – O, H соединяются как с O фрагмента PtO_6, так и с мостиковыми O фрагментов Mo–O–Mo (рис. 1.35).

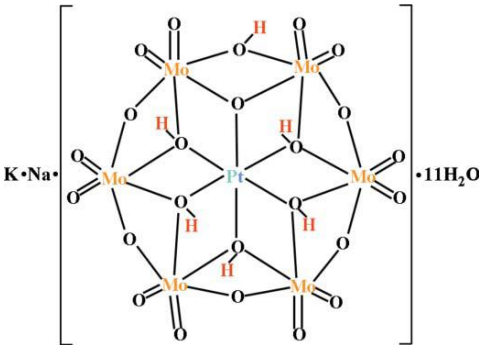
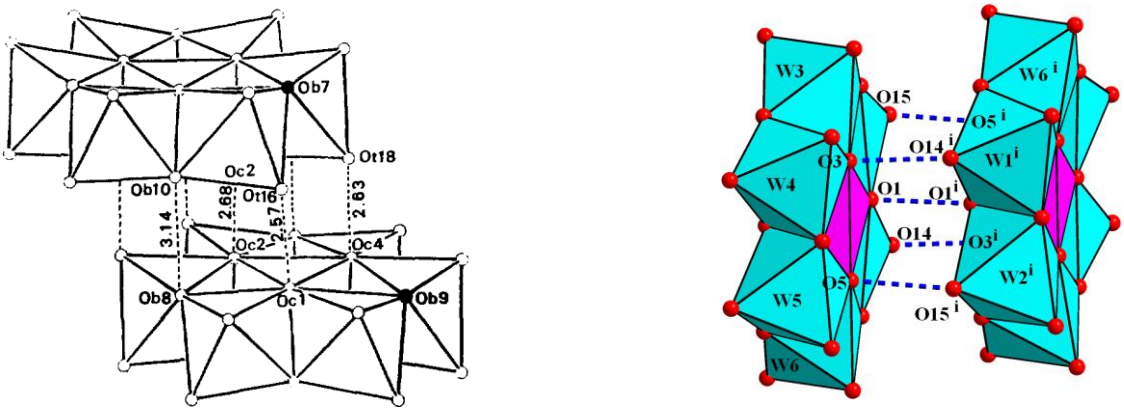


Рис. 1.35. $KNa[H_6PtMo_6O_{24}]\cdot 11H_2O$ [116]

Как отмечалось ранее [114], анионы $[Pt^{IV}O_6H_{6-n}M_6O_{18}]^{(8-n)-}$ с дробным числом протонов склоны к димеризации. В [119] показана возможность образования не только димеров, но и $[(PtMo_6O_{24})_3H_{16}]^{8-}$, $[(PtMo_6O_{24})_3H_{14}]^{10-}$, и даже $[(PtMo_6O_{24})_4H_{23}]^{9-}$, образованных за счет водородных связей мостиковых OH-групп. Положение атомов H было определено при помощи разностных карт Фурье и анализа длин связей Mo–O.

В отличие от молибдена для вольфрама известна соль с непротонированым анионом Андерсона класса А $K_6Na_2[PtW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ [120], полученная при pH = 7,5. В структуре $Na_5[H_3PtW_6O_{24}]\cdot 20H_2O$ [121] не удалось определить положение атомов H, а октаэдр PtO_6 является менее искаженным, чем октаэдры WO_6. В солях $K_{2,5}[H_{5,5}PtW_6O_{24}]\cdot 2H_2O$ [122] и $Na_{5,5}[H_{2,5}PtW_6O_{24}]\cdot 17H_2O$ [123] анионы образуют димеры, причем $[H_{11}(PtW_6O_{24})_2]^{5-}$ образуется за счет 7 водородных связей, а $[H_5(PtW_6O_{24})_2]^{11-}$ – за счет 5 водородных связей между анионами (рис. 1.36). Положение H определяли, учитывая возможность образования водородных связей между полианионами, удлинение связей W–O(H) и значения валентных углов W–O(H)–W.



а) б)

Рис. 1.36. Структура димеров $[H_{11}(PtW_6O_{24})_2]^{5-}$ [122] (а) и $[H_5(PtW_6O_{24})_2]^{11-}$ [123] (б)

S. Angus-Dunne с соавт. [124] синтезировали и структурно охарактеризовали первую палладийсодержащую гетерополисоль с анионом Андерсона класса С $K_{0,75}Na_{3,75}[PdMo_6O_{24}H_{3,5}]\cdot 17H_2O$, выделенную из водного раствора при pH = 4,5. В $[PdMo_6O_{24}H_{3,5}]^{4,5-}$ три атома H протонируют кислороды фрагмента PdO_6, а один атом H является общим для двух таких фрагментов, образуя димер $[(PdMo_6O_{24})_2H_7]^{9-}$.

1.2. Лантанидсодержащие гетерополисоединения с анионом со структурой Андерсона

Известно, что Ln^{3+} могут придавать ГПС люминесцентные и магнитные свойства, выступать в качестве кислот Льюиса или каталитических центров,

расширяя диапазон их физических и химических свойств и возможные области применения. Несмотря на это, только в последнее время был получен ряд соединений, в которых в качестве линкеров ГПА выступают катионы р.з.э., хотя полианионы со структурой Андерсона были впервые описаны еще в 1937 г. [1].

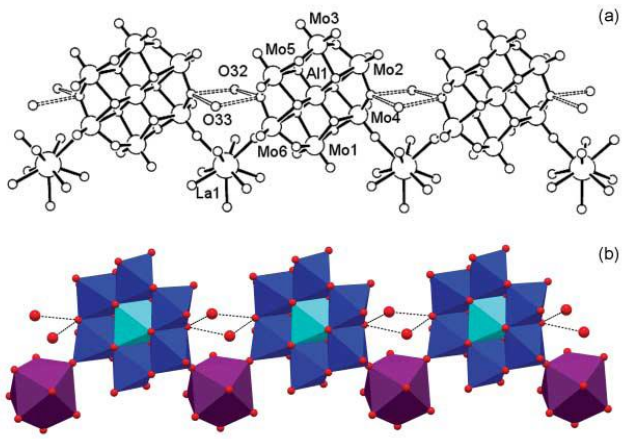


Рис. 1.37. "Зигзагоподобные" цепочки $[La(H_2O)_7Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_n$ [124]

В 2002 году ион La^{3+} впервые был успешно внедрен в соединение с анионом со структурой Андерсона $[La(H_2O)_7Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_n \cdot 4nH_2O$ [125]. В полимерной цепи анионы выступают как бидентатные лиганды связанные с двумя La^{3+} через терминальные O двух несмежных октаэдров MoO_6 (рис. 1.37); La^{3+} находится в центре трехшапочной тригональной призмы, образованной и двумя терминальными атомами O и семью молекулами воды. "Зигзагоподобные" цепи $[La(H_2O)_7Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_n$ связываются в трехмерную структуру четырьмя молекулами кристаллизационной H_2O. В $(C_5H_9NO_2)_2[La(H_2O)_7CrMo_6H_6O_{24}] \cdot 11H_2O$ и $(C_6H_5NO_2)_2[(H_2O)_6DyCrMo_6H_6O_{24}] \cdot 4H_2O$ [126, 127] наблюдаются похожие одномерные цепочки из координационных полиэдров Ln^{3+} и анионов. Тетрагональная антипризма Dy^{3+} в отличии от La^{3+} образована двумя терминальными O двух ГПА и шестью H_2O.

D. Drewes с соавт. [128–129] установили, что в зависимости от размера Ln^{3+} могут образовываться три структуры элементарных цепей с $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$. Гексадентатный лиганд $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ связан с La^{3+}, имеющим координацию из девяти атомов O, 3 из которых принадлежат двум $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$, а 6 - молекулам H_2O, а каждый $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ соединен с четырьмя La^{3+}, образуя одномерную цепочку $[(Ln(H_2O)_6)_2(TeMo_6O_{24})]_n$. Если $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ соединены с Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+} или Gd^{+}, то они выступают как тетрадентатные лиганды и координируются четырьмя Ln^{3+}, координационная сфера которых завершается семью молекулами H_2O, что приводит к цепочкам $[(Ln(H_2O)_7)_2(TeMo_6O_{24})]_n$. В случае Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+} и Er^{3+} катионы окружены восьмью атомами O, формируя квадратную антипризму,

$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ в таком случае выступает в качестве тридентатного лиганда, что ведет к образованию цепочек $[Ln(H_2O)_5(TeMo_6O_{24})]_n^{3n-}$. Таким образом, в одномерных цепочках анионы связаны двумя Ln^{3+}, если к.ч. лантанида девять, или одним Ln^{3+}, если к.ч. восемь. В соединениях $Nd_2TeMo_6O_{24}\cdot 18H_2O$ и $Nd_2TeMo_6O_{24}\cdot 18H_2O$ [130] к.ч. Nd^{3+} так же равно девяти, однако у первого трехшапочная тригональная призма состоит из трех атомов О ГПА и шести молекул H_2O, а у второго одношапочная тетрагональная призма – из двух атомов О ГПА и семи молекул H_2O.

Хромсодержащие $[Ln(H_2O)_7Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_n\cdot nH_2O$ (Ln = Ce; Sm; Eu) [131] в отличие от гетерпологексамолибдотеллуратов синтезировали из ранее полученного гетерополигексамолибдохромата натрия. Структура солей построена из анионов $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$, катионов $[Ln(H_2O)_7]^{3+}$ (Ln = Ce; Sm; Eu) и четырех молекул кристаллизационной H_2O. Координационный полиэдр Ln^{3+} – трехшапочная тригональная призма из двух терминальных О двух ГПА и семи молекул H_2O, а в зигзагоподобных полимерных цепочках катионы чередуются с анионами (рис. 1.38). Следует отметить, что $[Eu(H_2O)_7Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]n\cdot 4nH_2O$ проявляет люминесцентные свойства, а все три соединения – магнитные.

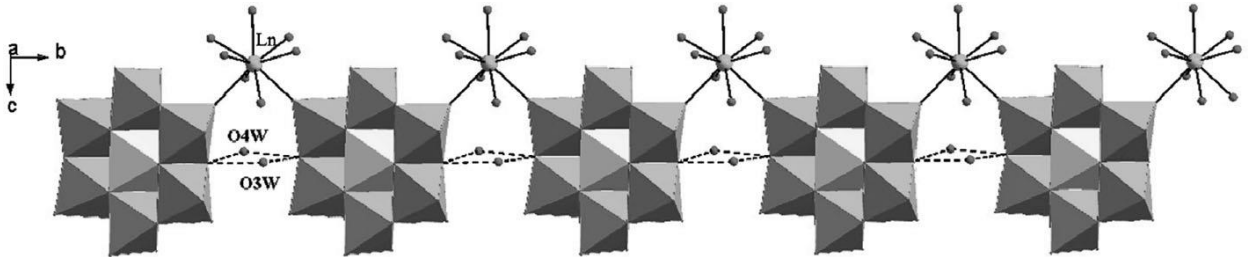


Рис. 1.38. Структура $[Ln(H_2O)_7Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_n\cdot nH_2O$ (Ln = Ce; Sm ; Eu) [131]

В изоструктурных соединениях $(C_6H_5NO_2)_2[Ln(H_2O)_5(CrMo_6H_6O_{24})]\cdot 0.5H_2O$ (Ln = Ce, La) $[CrMo_6H_6O_{24}]^{3-}$ выступает тетрадентатным лигандом для четырёх Ln^{3+}, полиэдром которых является искаженная двухшапочная квадратная антипризма [132]. В структуре $[Ce_3(HEDTA)_2(H_2O)_9][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 13H_2O$ (EDTA = 1,2-diaminoethanetetraacetate) [50] наблюдаются десяти- и девятикоординированные катионы Ce^{3+}, в координационную сферу которых входят только молекулы ЭДТА и H_2O, а плоскости $[Ce_3(HEDTA)_2(H_2O)_9]^{3+}$ чередуются со слоями ГПА.

Для $[Tm_2(H_2O)_{14}CrMo_6O_{24}H_6][CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 16H_2O$ [133] при понижении температуры от 294 К до 113 К наблюдаются обратимые изменения симметрии, параметров решетки и характера упаковки, что впервые описано для ПОМ.

В $Na_4[Pr(H_2O)_5]_2[IMo_6O_{24}]_2\cdot 7H_2O$ [134] наблюдается трехмерная структура, образованная $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ и трехшапочными тригональными призмами PrO_9, в пустотах которой находятся полиэдры натрия и молекулы H_2O. Изоструктурные $[(C_6H_5NO_2)_2Ln(H_2O)_4]_2[IMo_6O_{24}][NO_3]\cdot 4H_2O$ (Ln = Ce, La) [48] получены взаимодействием $Na_5[IMo_6O_{24}]\cdot 3H_2O$, $Ln(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ и придин-4-карбоновой кислоты. Катионы Ln^{3+} находятся в центре искаженной одношапочной квадратной антипризмы и соединяются между собой молекулами придин-4-карбоновой кислоты, образуя цепочки, которые чередуются со слоями анионов $[IMo_6O_{24}]^{5-}$. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что ассиметричная ячейка $H_5[(C_6H_4NO_2)_4(H_2O)_{15}Nd_3][IMo_6O_{24}]_2\cdot 13{,}5H_2O$ состоит из двух кристаллографически независимых $[IMo_6O_{24}]^{5-}$, трехядерного комплекса неодим-пиридин-4-карбоновая кислота, молекул кристаллизационной H_2O и пяти H^+ (рис. 1.39) [135].

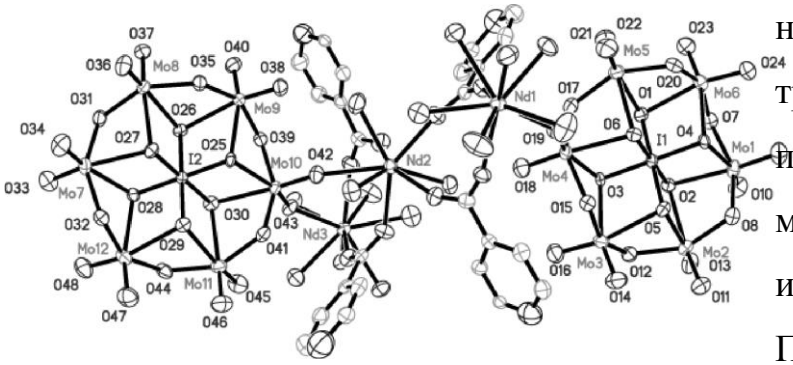


Рис. 1.39. Структура димерного фрагмента $H_5[(C_6NO_2H_4)_4(H_2O)_{15}Nd_3][IMo_6O_{24}]_2\cdot 13.5H_2O$ [135]

При комнатной температуре интенсивное оранжевое и красное флуоресценция наблюдается[136] у $\{(C_2H_5NO_2)_2[Eu(H_2O)_5]\}[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ и $[Eu(H_2O)_7][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 4H_2O$, соответственно. Соединение $\{[Eu(H_2O)_6]_2(TeMo_6O_{24})\}\cdot 6H_2O$ [137], содержащее в своей структуре одномерные цепочки, в которых анион чередуется с двумя $(Eu(H_2O)_6)^{3+}$, демонстрирует интенсивное красное флуоресцентное свечение. Кристаллические соли Eu^{3+} и Tb^{3+} с $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ и $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ получены из растворов Ln^{3+} и $(NH_4)_3[M(OH)_6Mo_6O_{18}]$ (M = Al, Cr) [138]. Люминесценция Tb^{3+} в соли с $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ достаточно высока, невзирая на эффект переноса заряда $Tb^{4+} – Mo^{5+}$, а в соли Eu^{3+} с $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ наблюдается как яркое флуоресцентное свечение, так и перенос заряда от Eu^{3+} к Cr^{3+}.

1.3. Выбор направления исследований

В результате проведенного анализа литературных данных было установлено, что наибольшее число работ посвящено соединениям с анионом Андерсона класса B, которые содержат гетероатом в степени окисления +2, +3, реже +4, если же степень окисления гетероатома выше +4, то образуются анионы класса A. Длина связи X^{n+} – O зависит от величины ионного радиуса X^{n+} гетероатома, но не влияет на размер всего аниона и длины связей M – O (M = Mo, W) (Приложение A). Так же следуют отметить, что гетерополивольфраматов с анионом Андерсона описано гораздо меньшее количество по сравнению с гетерополимолибдатами. Большинство работ носят препаративный характер, без целенаправленного выбора условий синтеза, из-за отсутствия данных о поведении ПОМ в растворе. Существенным недостатком многих синтезов является использование pH раствора, являющейся функцией концентрации, причем, даже небольшие отклонения в C, моль/л и pH приводят к невоспроизводимости синтеза. Поэтому для разработки целенаправленных методик получения, позволяющих проводить воспроизводящиеся синтезы, были выбраны следующие направления исследования:

1) Изучить комплексообразование в подкисленных водных растворах WO_4^{2-}, содержащих катионы Ni^{2+}, создать модели состояния ионов и вычислить стандартные термодинамические характеристики образования гетерополианионов со структурой Андерсона ($\lg K_C$, $\lg K^0$, ΔG^0).

2) Установить условия синтеза солей с гетерополианионами со структурой Андерсона из водных растворов, разработать методики и синтезировать соли с ктионами s- (Na^+, K^+), 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, исследовать их свойства и термолиз.

3) Получить кристаллические соли и изучить их структуру.

РАЗДЕЛ 2
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика та стандартизация исходных веществ

Растворы вольфраматов натрия и калия готовили растворением навесок $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) или K_2WO_4 (ч.д.а.) в дистиллированной воде. Стандартизацию проводили гравиметрически [139] (гравиметрическая форма WO_3, $\delta = 0{,}5$ %), а растворы с меньшими концентрациями ($C_W = 0{,}05$, 0,02 моль/л) готовили разбавлением отстандартизированного раствора.

Растворы HNO_3 (C = 0,05000 моль/л для титрования и C = 0,8701 моль/л для синтеза) готовили из концентрированной HNO_3 (х.ч.), а точную концентрацию устанавливали титрованием навески буры ($\delta = 0{,}5$ %) [140]. Для стандартизации использовали перекристаллизированый декагидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (ч), содержание воды в котором устанавливали гравиметрически по потере массы после прокаливания при 773 К [140].

Растворы щелочи готовили растворением NaOH (ч.д.а.) в дистиллированной воде, а концентрацию устанавливали кислотно-основным титрованием (индикатор – фенолфталеин, $\delta = 0{,}8$ %) [140].

Раствор нитрата кобальта (+2) (C = 0,7668 моль/л) готовили растворением $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде и стандартизировали прямым комплексонометрическим титрованием растворов, нейтрализованных аммиаком до pH 6 (индикатор мурексид) ($\delta = 0{,}8$ %) [141].

Раствор нитрата никеля (+2) (C = 0,5093 моль/л) готовили растворением $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде. Точную концентрацию устанавливали гравиметрически [142] (гравиметрическая форма $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$, $\delta = 0{,}5$ %) после осаждения раствором диметилглиоксима ($\omega = 1$ %), который готовили по методике [140], растворяя 2 г $C_4H_8N_2O_2$ (ч.д.а.) в 200 мл 96 %-го этанола.

Растворы нитратов р.з.э. готовили растворением $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (х.ч.) в дистиллированной воде. Концентрацию Ln^{3+} определяли соответственно [141] прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буферного раствора (pH = 5–5,5) с индикатором ксиленоловым оранжевым (δ = 0.8 %).

Насыщенный водный раствор хлорида калия KCl (осч 5–4) использовали для заполнения вспомогательного (хлоридсеребряного) электрода.

2.2. Инструментальные методы исследования

pH-потенциометрия. Измерения значений pH (погрешность 0,06 ед. pH) проводили на иономере лабораторном «И-160» при температуре 298,15 ± 0.5 К. Индикаторным электродом был стеклянный электрод марки «ЭСЛ 63-07Ср» с координатами изопотенциальной точки pH_i = 7,0 ± 0,3 pH, вспомогательным – хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl, нас.р-н KCl марки «ЭВЛ-1М3», а незначительные отклонения температур компенсировали используя погружной термокомпенсатор ТКА-7.1. Калибрование электродной системы проводили с помощью буферных растворов $KH_3C_4O_8 \cdot 2H_2O$ (pH 1,68), $KC_8H_5O_4$ (pH 4,01), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (pH 9,18). Ионную силу (I, моль/л) во время pH-потенциометрических исследований взаимодействий создавали введением рассчитанного количества раствора KNO_3 или $NaNO_3$ (C = 2,00 моль/л).

Электронная спектроскопия. Анализ состояния комплексов 3d переходных металлов в растворах проводили при помощи двулучевого спектрофотометра Specord 200 («Analytik Jena») в диапазоне λ = 320–1100 нм. Растворы помещали в кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и записывали спектры относительно дистиллированной воды.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные (ИК) спектры образцов в матрице из KBr записывали на ИК спектрометре с преобразователем Фурье FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer) в области волновых чисел ν = 400 – 4000 $см^{-1}$ (δ = ±0,8 $см^{-1}$). Для характеристики колебаний в ИК-спектрах в работе использованы обозначения: ν –

валентное, δ – деформационное, lib – либрационное. с – сильное, ср – среднее, сл – слабое, пл – плечо, ш – широкое.

Дифференциально-термический анализ. Дифференциально-термический анализ (ДТА) солей проводили на дериватографе Q 1500 D в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 293÷1023 K (δ = ±10 K). Скорость повышения температуры составляла 5 град./мин.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) методом порошка проводили на рентгендифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_{α}; Ni-фильтр). Дифрактограммы записывали в областях углов отражения Брегга: $3^{o} < \theta^{o} < 30^{o}$.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Содержание натрия и калия (δ = ±2 %) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн-3» в пламени ацетилен-воздух (аналитическая линия 589,6 нм для натрия и 766,5 нм для калия), источник резонансного излучения - высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2 (I = 70 мА).

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на монокристальном дифрактометре “Xcalibur-3” (“Oxford Diffraction”) (MoK_{α}-измерения, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, CCD-детектор “Sapphire-3”). Расшифровку и уточнения структуры выполняли по программе SHELX-97 [143-144]. Для анализа структуры и изготовления рисунков использовали программы WinGX [145], Ball&Stick [146] та Mercury 1.4.2 [Build 2] [147].

Электронная микроскопия. Изучение морфологии поверхности полученных солей методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, а также их рентгеноспектральный микроанализ проводили при помощи аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV (JEOL, Япония) и энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Съемка проводилась для образцов, нанесенных на токопроводящий графитовый скотч в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (BEI) при элементном анализе фаз, входящих в состав образцов, и в режиме детектирования вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Материал катода – гексаборид лантана (LaB_6). Ускоряющее напряжение – 10-20 кВ.

2.3. Методика расчёта lgK_C та lgK^0

Математическое моделирование процессов образования ИПВА, ГПВА в системе $Ni^{2+}/Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ и ИПМА, ГПМА в системе $Ni^{2+} - MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ проводили при помощи метода Ньютона (quasi-Newton), реализованного в программе CLINP 2.1 [148].

Исходными данными для построения математических моделей были экспериментальные значения активности ионов H^+, пересчитанные в концентрации $[H^+]$ с помощью математического аппарата теории Дебая- Хюккеля (уравн. 2.1-2.3) [149]:

$$a(H^+) = 10^{-pH}, \tag{2.1}$$

$$[H^+] = \frac{a(H^+)}{\gamma_i}, \tag{2.2}$$

$$lg\gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - b_i \cdot I - c_i \cdot I^{3/2}, \tag{2.3}$$

где A – константа, значение которой зависит от температуры раствора и относительной диэлектрической проницаемости растворителя (A_{298K} = 0,5091 [150]); z_i – число зарядов, которые несет ион “i” (i = H^+ или OH^-); B – постоянная, которая учитывает значения температуры и относительной диэлектрической проницаемости (B_{298K} = 0,03286 [150]); a_i – радиус ионной атмосферы, определяющий расстояние наибольшего сближения ионов (ионный параметр) (a_H = 8,02 нм; a_{OH} = 1,34 нм); b_i и c_i – параметры, учитывающие химическую природу ионов ($b_H = 9.2 \cdot 10^{-2}$; $b_{OH} = 11.3 \cdot 10^{-2}$; $c_H = c_{OH} = 0$). Использованные в работе значения a_i, b_i и c_i для H^+ та OH^- взяты из [149] непосредственно для случая использования KNO_3 и $NaNO_3$ в качестве фонового электролита; I – ионная сила раствора (моль/л), которую находили по уравн. 2.4:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\left(C_j \cdot z_j^2\right) = \frac{1}{2}\left(C_{K^+} \cdot 1^2 + C_{NO_3^-} \cdot (-1)^2\right) = C(KNO_3). \tag{2.4}$$

Построение математической модели равновесной системы в программе CLINP 2.1 сводилось к последовательному поиску адекватной модели в виде закона действующих масс и материального баланса на основе физико-химических измерений. Сначала формировалась совокупность наиболее вероятных комплексов, а потом проводилось последовательное усложнение модели путем введения в их состав только тех частиц, которые улучшали (уменьшали) рассчитанные параметры, сравнительно с полученными на предыдущих этапах. Для каждой точки кривой находили разницу (уравн. 2.5):

$$\Delta_k = [H^+]^{(р)} - [H^+]^{(э)}, \qquad (2.5)$$

где ($[H^+]^{(р)}$ и $[H^+]^{(э)}$ – рассчитанные и экспериментальные значения равновесной концентрации ионов водорода, соответственно) и по всей зависимости минимизировали функционал U [147, 150] (уравн. 2.6):

$$U = \sum_{k=1}^{N} F(w_k \Delta_k^2) \qquad (2.6)$$

где: w_k – статистический вес k-го измерения (уравн. 2.7), связанный с оценкой дисперсии $S^2(\Delta_k)$; F – некоторая функция; N – количество точек исследуемой серии, k = 1, 2, …N.

$$w_k = \frac{1}{S^2(\Delta_k)} = \frac{1}{\left([H^+]_k^{(e)}\right)^2} \cdot \frac{1}{S_r^2}, \qquad (2.7)$$

где $S(\Delta_k)$ – среднеквадратичное отклонение Δ_k.

Относительную ошибку S_r измерения pH принимали равной 0,05. Модели считали адекватными, если выполнялось неравенство 2.8 [152]:

$$\chi_e^2 = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha), \qquad (2.8)$$

где S_0^2 – остаточная дисперсия (уравн. 2.9); $\chi_f^2(\alpha)$ – критерий статистического распределения для f ступеней свободы при заданном уровне значимости δ (δ = 0,05) [152]:

$$S_0^2 = \frac{1}{f}\sum_{k=1}^{N} w_k \Delta_k^2 . \qquad (2.9)$$

Для большей наглядности соответствия результатов моделирования с экспериментальными данными рассчитывали Q – сумму квадратов отклонений между рассчитанными и экспериментальными значениями pH по всей кривой титрования (уравн. 2.10):

$$Q = \sum_{k=1}^{N} \left(\Delta pH_k\right)^2 = \sum_{k=1}^{N} \left(pH_k^{(p)} - pH_k^{(э)}\right)^2 . \qquad (2.10)$$

Ионное произведение воды рассчитывали по уравн. 2.11:

$$K_w = \frac{K_w^0}{\gamma_H \cdot \gamma_{OH}}, \qquad (2.11)$$

где $K_w^0 = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ (при 298.15 К) [150]; γ_H и γ_{OH} – найденные по уравн. 2.3 средние коэффициенты активности ионов H^+ и OH^-, которые учитывают ионную силу раствора.

В ходе математического моделирования с доверительной вероятностью 95 % были рассчитаны логарифмы концентрационных констант равновесия образования $lgK_{m|n}$ индивидуальных ИПА и ГПА, составляющих химическую модель:

$$nMO_4^{2-} + mH^+ \leftrightarrows [H_{m-2k}M_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-} + kH_2O, \qquad K_C = \frac{[[H_{m-2k}M_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}]}{[MO_4^{2-}]^n \cdot [H^+]^m} \qquad (M = Mo, W);$$

$$X^{2+} + nMO_4^{2-} + mH^+ \leftrightarrows [XM_nO_{4n-k}H_{m-2k}]^{(2n-2-m)-} + kH_2O,$$

$$K_C = \frac{[[XM_nO_{4n-k}H_{m-2k}]^{(2n-2-m)-}]}{[X^{2+}] \cdot [MO_4^{2-}]^n \cdot [H^+]^m}, \ (X = Co,Ni)$$

Вычисленные значения lgK_C для разных значений μ раствора использованы для расчета логарифмов термодинамических констант lgK^0, который был проведен методом Питцера (Pitzer) [153-155] – единственным рекомендованным IUPAC для таких процедур [156-157]. Значения lgK^0 находили экстраполяцией линейной зависимости $lgK_C = f(\mu)$ на значение $\mu = 0$. Для подобной экстраполяции использовали значение ионной силы, выраженное через моляльную концентрацию C_m фонового электролита. Пересчет $C(NaNO_3)$ на C_m проводили по уравн. 2.12:

$$C_m = \frac{C(NaNO_3)}{\rho - \frac{C(NaNO_3) \cdot M(NaNO_3)}{1000}}, \qquad (2.12)$$

где ρ – экспериментально измеренная плотность раствора (г/см^3).

Ниже рассмотрены основные положения метода Питцера и расчетные формулы, лежащие в его основе.

В общем виде реакция записывается выражением 2.13:

$$0 = \sum_{i=1}^{s} \nu_i A_i, \qquad i = 1,2\ldots s \tag{2.13}$$

где s – число реагентов, ν_i – стехиометрические коэффициенты, положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных частиц, A_i – реагенты.

Логарифм концентрационной константы $\lg K_C$ выражается через логарифм термодинамической константы $\lg K^0$ и логарифмы коэффициентов активности реагентов $\lg\gamma_i$ в виде уравн. 2.14:

$$\lg K_C = \lg K^0 - \sum_{i=1}^{s} \nu_i \lg\gamma_i \tag{2.14}$$

Коэффициенты активности отдельных ионов невозможно выразить в термодинамическом эксперименте, поэтому $\gamma_\pm$ – соответствующие средние коэффициенты активности электролитов с произвольными анионами An^-.

Для среднего коэффициента активности *i*-ой частички (или, что более точно, для линейной комбинации коэффициентов активности полученных частиц, которая имеет более четкий термодинамический смысл) формула Питцера [155] с небольшими упрощениями можно представить в виде уравн. 2.15, где f^γ выражается по уравн. 2.16:

$$\lg\gamma_i \approx \frac{1}{\ln 10}\{z_i^2 f^\gamma + 2\sum_{l=1}^{N} m_l \lambda_{il} + 2\sum_{j=1}^{NK}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\}, \tag{2.15}$$

$$f^\gamma = -A^\varphi\{\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b}\ln(1+b\sqrt{\mu})\}, \tag{2.16}$$

где A^γ – коэффициент Дебая-Хюккеля для осмотической функции; b – параметр модели Питцера; m_j, m_k – моляльности ионов солевого фона; индекс «j» относится к катиону фона, «k» – к аниону; NK – число видов катиона фона; NA – число видов анионов фона; N – суммарное количество видов ионов, которые входят в состав фоновых электролитов; μ – ионная сила, найденная по уравн. 2.17.

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{N} z_l^2 m_l \qquad (2.17)$$

z_l – заряд ионов *l*-го сорта (в атомных единицах).

Величины λ_{il} и λ'_{jk} рассчитываются по уравн. 2.18-2.19:

$$\lambda_{il} = \beta_{il}^{(0)} - \frac{2\beta_{il}^{(1)}}{\alpha^2 I}\{(1+\alpha\sqrt{\mu})\exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1\}, \qquad (2.18)$$

$$\lambda'_{jk} = \frac{d\lambda_{jk}}{d\mu} = \frac{2\beta_{jk}^{(1)}}{\alpha^2\mu^2}\left\{(1+\alpha\sqrt{\mu} - \frac{\alpha^2 I}{2})\exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1\right\}, \qquad (2.19)$$

где $\beta_{il}^{(0)}$ и $\beta_{il}^{(1)}$ – параметры взаимодействия i-ой частички с l-м ионом; α^2 – постоянный параметр модели Питцера; $\beta_{jk}^{(1)}$ – параметр взаимодействия j-го и k-го сортов ионов. Если A_i – незаряженный реагент, то уравн. 2.15 записывается в виде уравн. 2.20, граничная форма которого при высоких μ – уравнение Сеченова:

$$\lg\gamma_i \approx \frac{2}{\ln 10}\sum_{l=1}^{N} m_l \lambda_{il} \qquad (2.20)$$

Подставляя в уравн. 2.14 выражение для коэффициентов активности, получаем уравн. 2.21:

$$\lg K_C + \frac{\Delta z^2}{\ln 10}\left\{f^{\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{Nk}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\right\} = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10}\sum_{l=1}^{N} g_l m_l +$$

$$+ \frac{4}{\alpha^2\mu\ln 10}\sum_{l=1}^{N} q_l m_l \left\{(1+\alpha\sqrt{\mu})\exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1\right\} \qquad (2.21)$$

В котором: $\Delta z^2 = \sum_{i=1}^{s} \nu_i z_i^2$; $g_l = -\sum_{i=1}^{s} \nu_i \beta_{il}^{(0)}$; $q_l = -\sum_{i=1}^{s} \nu_i \beta_{il}^{(1)}$.

Если в системе солевой фон создается одним или несколькими электролитами при постоянном соотношении их концентраций, уравн. 2.21 превращается в уравн. 2.22:

$$\lg K_C + \frac{\Delta z^2}{\ln 10}\left\{f^{\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{NK}\sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk}\right\} = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10} B_1 \mu +$$

$$+ \frac{4}{\alpha^2 \ln 10} B_2 \left\{(1+\alpha\sqrt{\mu})\exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1\right\}. \qquad (2.22)$$

В котором: $B_1 = \sum_{l=1}^{N} \frac{m_l}{\mu} g_l = -\sum_{l=1}^{N} \sum_{i=1}^{s} \frac{m_l \nu_i \beta_{il}^{(0)}}{\mu}$; $B_2 = \sum_{l=1}^{N} \frac{m_l}{\mu} q_l = -\sum_{l=1}^{N} \sum_{i=1}^{s} \frac{m_l \nu_i \beta_{il}^{(1)}}{\mu}$.

Необходимые для расчетов λ'_{jk} величины параметров $\beta_{jk}^{(1)}$ приведены в [153].

Величины $\lg K^0$, B_1 и B_2 определяются линейным методом наименьших квадратов по экспериментальным $\lg K_C$ для разных μ. Параметр B_1 является мерой электростатического, а B_2 – короткодействующего взаимодействия реагентов с ионами солевого фона.

Качество аппроксимации определяется остаточной дисперсией (уравн. 2.23):

$$s_0^2 = \frac{1}{p-3} \sum_{p=1}^{P} \left\{ \lg K_{C,p} - \lg \hat{K}_{C,p} \right\}^2, \qquad (2.23)$$

где: p – количество измерений, $\lg \hat{K}_{C,p}$ – рассчитанная с использованием $\lg K^0$, B_1 и B_2 по уравнениям (2.22) концентрационная константа.

2.4. Методики химического анализа солей с катионами s-элементов (Na^+, K^+) и f-элеменов (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+})

Химический анализ полученных солей проводили по следующей методике. Содержание H_2O (δ = 0,5 %) в образцах синтезированных солей определяли по потере массы после прокаливания при 500 °С: $\omega(H_2O) = \frac{(m_0 - m_{773}) \cdot 100\%}{m_0}$ (где m – масса воздушно–сухого образца; m_0 – масса остатка после прокаливания до постоянного значения при 500 °С).

Анализ содержания вольфрама или молибдена, никеля и металлов катиона в каждой соли проводили из навесок воздушно–сухих образцов (m_1) в нескольких параллельных пробах. В случае вольфрамовых солей вначале точные навески (по ~ 0,2000 г) воздушно–сухого образца кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (15 и 5 мл соответственно) для частичного перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный желтый триоксид $WO_3 \cdot xH_2O$ и отделения его от никеля и s-металла. Для полного отделения Ni^{2+} и M^+ или Ln^{3+} после упаривания к

мокрому 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 $WO_3 \cdot xH_2O$ отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента», промывали теплым 3 %-м раствором HNO_3, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы WO_3 при 800°С (δ = 0,5 %). Содержание вольфрама (+6) рассчитывали по формуле $\omega(WO_3) = \frac{m(WO_3) \cdot 100\ \%}{m_1}$.

В случае молибденовой соли вначале точные навески воздушно–сухого образца (~0,2000 г) растворяли в 20 мл воды, добавляли 20 мл концентрированной CH_3COOH и 25 мл 50%–го раствора CH_3COONH_4. Раствор нагревали до кипения и, не прекращая нагревания, в почти кипящую жидкость при непрерывном перемешивании прикапывали ~ 20 мл раствора $Pb(CH_3COO)_2$ (40 г $Pb(CH_3COO)_2$ (ч.д.а.) и 10 мл CH_3COOH в 1 л водного раствора), после чего раствор кипятили 2–3 мин при перемешивании. Осадку давали отстояться 50–60 мин, оставляя стакан на водяной бане. После этого осадок отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента», промывали 3 %–м раствором NH_4NO_3, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы $PbMoO_4$ при 600 °С (δ = 0,5 %). Содержание молибдена (+6) рассчитывали по формуле $\omega(MoO_3) = \frac{m(PbMoO_4) \cdot M(MoO_3) \cdot 100\ \%}{M(PbMoO_4) \cdot m_1}$.

После отделения $WO_3 \cdot xH_2O$ или $PbMoO_4$ для солей катионов s-элементов определение содержания Ni^{2+} проводили соответственно [158]. Для этого к фильтрату добавляли 50 мл дистиллированной воды, нагревали раствор до 80°С, 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°С 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°С до постоянной массы – гравиметрической формы $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ (δ = 0,8 %).

Содержание никеля (+2) рассчитывали по формуле:

$$\omega(NiO) = \frac{m(Ni(C_4H_7N_2O_2)_2) \cdot M(NiO) \cdot 100}{M(Ni(C_4H_7N_2O_2)_2) \cdot m_1}.$$

Параллельно определяли содержание Na^+ или K^+ в фильтрате атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен-воздух; аналитическая линия для Na^+ 589,0 нм, для K^+ 766,5 нм; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2; I = 70 mA).

Для солей катионов f-элементов к фильтрату, полученному после отделения $WO_3 \cdot xH_2O$, добавляли 10 мл 10% щавелевой кислоты и нагревали до образования и укрупнения осадка $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$, который отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента» и промывали 3 %-м раствором $H_2C_2O_4$. После чего осадок высушивали и прокаливали при 800°С до гравиметрической формы Ln_2O_3 (δ = 0,8 %). Далее в упаренном до объёма ~2 мл фильтрате определяли содержание никеля (+2) так же как и в случае солей натрия и калия. Параллельно подтверждали отсутствие натрия в фильтрате атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен-воздух; аналитическая линия 589,0 нм; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2; I = 70 mA).

Найденные по результатам химического анализа массовые проценты, позволили установить брутто-формули полученных солей.

РАЗДЕЛ 3
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ та $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ (M = Mo, W; $\nu(Co^{2+}/Ni^{2+}) : \nu(MO_4^{2–}) : \nu(H^+) = 1 : 6 : 6$)

Проведенный анализ литературных данных показал, что имеется крайне мало работ, посвященных изучению условий образования гетерополигексаметаллат-анионов со структурой Андерсона в водных растворах. Так в [13] только на основании содержания $IO_4^–$ в системах $MO_4^{2–} – IO_4^– – H^+ – H_2O$ (M = Mo, W) предложены оптимальные условия синтеза солей с анионами $[IMo_6O_{24}]^{5–}$ и $[IW_6O_{24}]^{5–}$. Использование методов pH-потенциометрии и ^{27}A1-ЯМР спектроскопии позволили установить соотношение исходных компонентов и диапазон pH, в котором существует ион $[Al(OH)_6M_6O_{18}]^{3–}$ [27], масс-спектроскопией изучен механизм образования TRIS – Mn^{III} – Андерсон-анионов из октамолибдат-анионов [60–61], а ^{71}Ga ЯМР и вольтамперометрическими исследованиями установлен диапазон pH существования $[Ga(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3–}$ [106]. Для систем с Co^{2+} или Ni^{2+} подобных исследований не проводилось, что делает очевидной необходимость изучения процессов в растворах $Co^{2+}/Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ (M = Mo, W) с целью определения условий образования гетерополианионов со структурой Андерсона и установления областей их доминирования. Тем более, что в настоящий момент отсутствуют какие-либо данные об образовании ионами Co^{2+} анионов $[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4–}$, в то время как о частицах $[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$, $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4–}$, $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$ неоднократно сообщалось [55, 80-81, 86-99]. Это оказывается достаточно неожиданным, учитывая близость эффективных ионных радиусов для координационного числа 6 у d-металлов: Co(II) – 0,79 Å и Ni(II) – 0,83 Å, W(VI) – 0,74 Å и Mo(VI) – 0,73 Å [158]. Предполагается, что полученные результаты смогут дать ответ на вопрос о поведении ионов Co^{2+} в вольфраматных и Ni^{2+} в вольфраматных и молибдатных растворах и только тогда удастся охарактеризовать процессы, которые приводят к образованию разных по составу анионов, особенно в случае гетерополивольфрамокобальтат(II)-анионов.

Для решения указанной проблемы осуществляли следующие исследования:

1. pH-потенциометрическое титрования в растворах $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O, $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O и $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O при 298 К в диапазоне $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2–}) = 0,6 – 2,5$.

3. Построение модели равновесных превращений в растворах и расчёт логарифмов концентрационных и термодинамических констант равновесия реакций образования ИПА и ГПА.

4. Построение диаграмм распределения ИПА и ГПА в зависимости от кислотности растворов.

5. Изучение изменений в системах $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ и $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ во времени методом электронной спектроскопии.

3.1. Моделирование процессов в водных растворах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Co, Ni)

Изучение взаимодействий в водных растворах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O (M = Co, Ni) проводили pH-потенциометрическим титрованием в интервале кислотности Z = 0,6 – 2,5 с шагом ΔZ = 0,02 при C_W = 0,01 моль/л, C_M = 0,00167 моль/л и ионной силе $\mu(KNO_3)$ = 0,10 моль/л. Для этого вначале готовили растворы $M(NO_3)_2$(C_M = 0,00835 моль/л) – Na_2WO_4(C_W = 0,05 моль/л) – HNO_3(C = 0,05 моль/л) – H_2O при кислотности Z = 1,00, из которых через контролируемые промежутки времени отбирались аликвоты, разбавлялись до указанных выше концентраций и подвергались отдельному титрованию кислотой (Z = 1,0 – 2,5) или щелочью (Z = 1,0 – 0,6). Ионную силу в растворе создавали непосредственно перед титрованием путём добавления необходимого количества 2 М раствора KNO_3 (ч.д.а.).

В результате проведенного pH-потенциометрического титрования были построены зависимости pH = f(Z) для систем $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O (M = Co, Ni), а на рис. 3.1 приведены зависимости, полученные в день приготовления растворов (зависимости pH = f(Z) для других дней приведены в

Приложении Б). Оказалось, что они зависят от природы катиона и несколько отличаются друг от друга. В случае растворов $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$ наблюдается один широкий скачок титрования (Z = 1,1 – 1,6), а в случае $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O на зависимости pH = f(Z) присутствуют два скачка (Z = 1,05 – 1,20; 1,25 – 1,50).

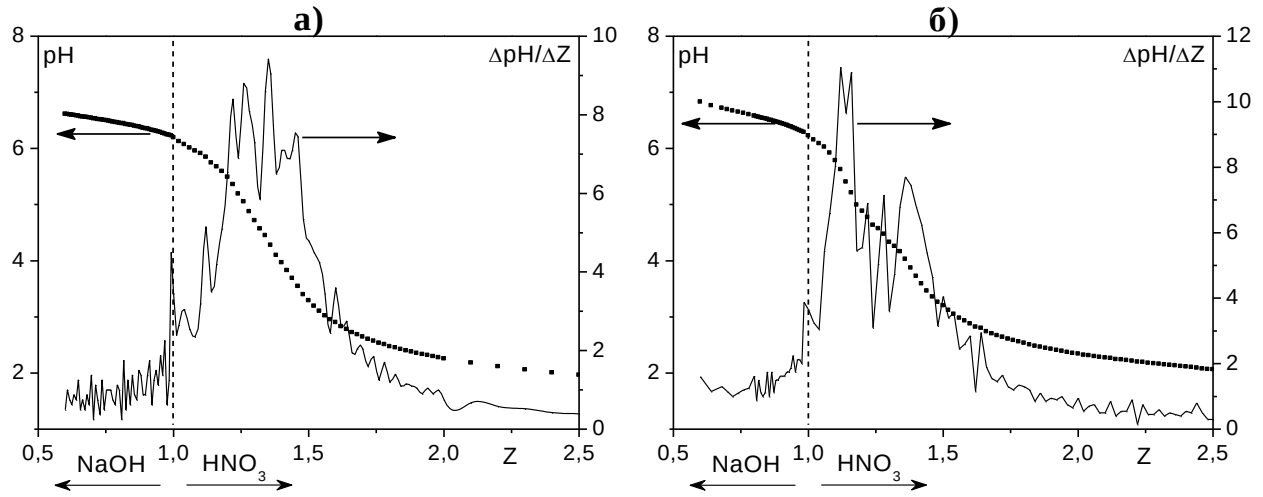


Рис. 3.1. Интегральные (точки, pH = f(Z)) и дифференциальные (линии, ΔpH/ΔZ = f(Z)) кривые титрования для систем: а) $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O; б) $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O

Следует отметить, что со временем в исходных растворах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ (M = Co, Ni), подкисленных первоначально до Z = 1,00, в процессе титрования азотной кислотой наблюдается заметное уменьшение значений pH раствора с сохранением его гомогенности. При титровании гидроксидом натрия наблюдается незначительное увеличение значений pH, причем до Z = 0,60 система остается гомогенной, а при дальнейшем подщелачивании (Z < 0,60) в обоих случаях наблюдается выпадение фиолетового осадка ортовольфрамата кобальта $CoWO_4·xH_2O$ или зеленого осадка ортовольфрамата никеля $NiWO_4·xH_2O$. Последнее связано с деполимеризационными процессами, которым подвергаются полиоксовольфрамат-анионы под действием ионов $OH^–$ при Z ≤ 0,6 и накоплением в растворе ионов $WO_4^{2–}$ в количестве, достаточном для превышения ПР ортовольфраматов.

Гомогенные области зависимостей pH = f(Z) (рис. 3.2) были положены в основу построения математических моделей равновесных процессов, протекающих в растворе. Так как все результаты моделирования оказались подобными они рассмотрены на примере зависимостей pH = f(Z) для титрования, полученных в первый день после приготовления растворов. Поиск процессов, адекватно описывающих экспериментальные данные, проводили с помощью программы CLINP 2.1, а критериями адекватности разработанных моделей и реально протекающих процессов были выбраны: $\Delta pH = pH_{(экспер.)} - pH_{(расч.)} \leq 0{,}15$ ед. pH; критериальная функция (Criterion function) (CF), которая оценивает относительную погрешность проведенных вычислений; χ^2-критерий, при этом экспериментальная величина не должна превышать теоретическую; матрица Якоби, позволяющая определить избыточность предложенной модели.

Прежде всего, в ходе моделирования процессов, происходящих при подкислении и подщелачивании таких систем была проверена возможность образования ГПА со структурой Андерсона и их протонирования. Поэтому *Модель 1 CoW* и *Модель 1 NiW*, помимо исходных частиц WO_4^{2-} и M^{2+}, включали гетерополигексаметаллоникелат (II)-анионы $[M(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$, их протонированные формы $H_x[M(OH)_6W_6O_{18}]^{(4+x)-}$ (x = 1 – 4) и частицы MOH^+. Оказалось, что для кобальта такая модель описывает экспериментальные данные лишь в области Z = 0,6 – 1,0 и является неадекватной, на что указывает прежде всего глобальный критерий адекватности: $\chi^2_{эксп} > \chi^2_{теор}$ (1229,2 > 135,5) (рис. 3.2 а). *Модель 1 NiW* имеет лучшие статистические параметры, однако в диапазоне скачков Z = 1,05–1,20 и 1,25–1,50 значение ΔpH превышает 0,15 ед. pH (рис. 3.2 б).

Модель 2 CoW и *Модель 2 NiW* включали только ИПВА – WO_4^{2-}; $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$; $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$; $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$; $H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$; $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, которые образуются в подкисленных растворах Na_2WO_4 [154]. *Модель 2 CoW*, хоть и имеет значительно лучшие статистические характеристики ($\chi^2_{эксп} > \chi^2_{теор}$ (139,0 > 136,6); CF = 186,3;) по сравнению с *Моделью 1 CoW*, все равно остается неадекватной. В то время как, *Модель 2 NiW* адекватна по всем статистическим параметрам – $\chi^2_{эксп} < \chi^2_{теор}$ (13,9 > 129,9); CF = 56,9;, однако, введение частиц

$H_x[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{(4+x)-}$ (x = 0 – 1) вместо $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ (*Модель 3 NiW*) значительно улучшает критерии адекватности – $\chi^2_{эксп} < \chi^2_{теор}$ (10,1 > 128,8); CF = 46,1 (рис. 3.3 б).

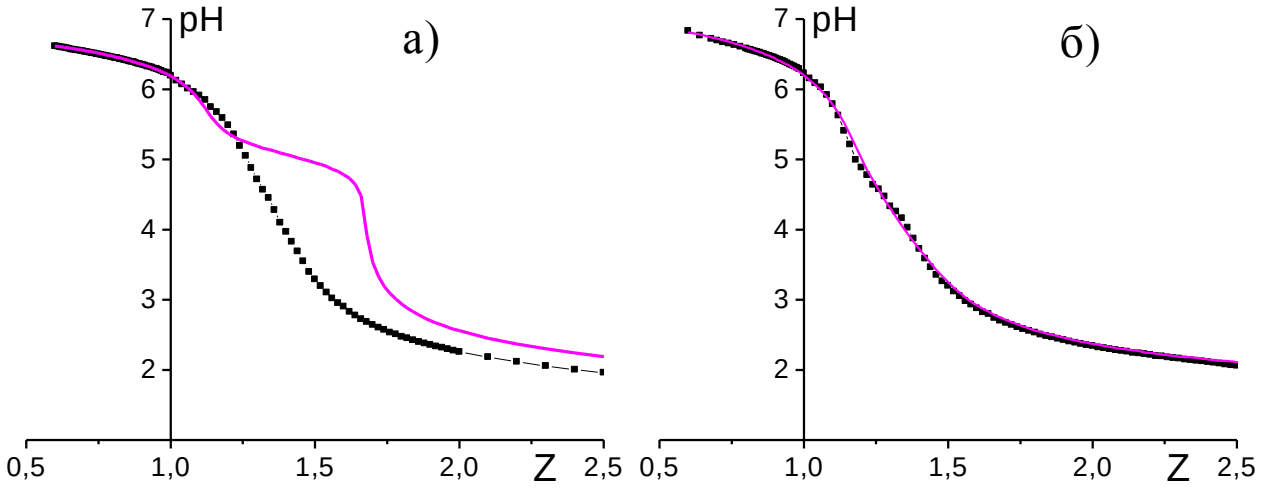


Рис. 3.2. Сопоставление экспериментальной (точки) и расчетной (линия) зависимости pH = f(Z) для систем $M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O:
а) M = Co *(Модель 1 CoW)*; б) M = Ni *(Модель 1 NiW)*

Аналогичная замена в *Модели 2 CoW* не приводит к улучшению глобального критерия адекватности $\chi^2_{эксп} > \chi^2_{теор}$ (139,0 > 135,5) в *Модели 3 CoW,* которая, кроме того, является избыточной по отношению к гетерополианионам со структурой Андерсона по сингулярным значениям матрицы Якоби: для $[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ $\kappa_i / \kappa_{макс} = 7{,}7\cdot10^{-31} / 139{,}5 < 10^{-4} \div 10^{-6}$ и для $H[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$ $\kappa_i / \kappa_{макс} = 1{,}3\cdot10^{-10} / 139{,}5 < 10^{-4} \div 10^{-6}$.

Удовлетворительное значение глобального критерия адекватности ($\chi^2_{эксп} < \chi^2_{теор}$ (133,3 < 134,4)) наблюдается уже у модели *Модель 4 CoW,* полученной при добавлении к реакциям *Модели 2 CoW* реакций образования частиц $CoOH^+$ и $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$, однако, величина ΔpH в диапазоне кислотности Z = 1,20 – 1,30 превышает 0,15 ед. pH. Для лучшей сходимости результатов в диапазоне Z = 1,20 – 1,30 в *Модель 5 CoW* была добавлена реакция образования монопротонированого паравольфрамат Б аниона к процессам *Модели 4 Co*. В результате чего, *Модель 5 CoW* является адекватной по всем статистическим

параметрам ($\chi^2_{эксп} < \chi^2_{теор}$ (91,3 < 134,4); CF = 142,6; ΔpH < 0,15 ед. pH (рис. 3.3 а)), и надежно описывает экспериментальные данные. Листы со статичтическими параметрами из программы Clinp 2.1, соответствующие моделям *Модель (1-5) CoW* и *Модель (1-3) NiW* представленыв Приложении Б.

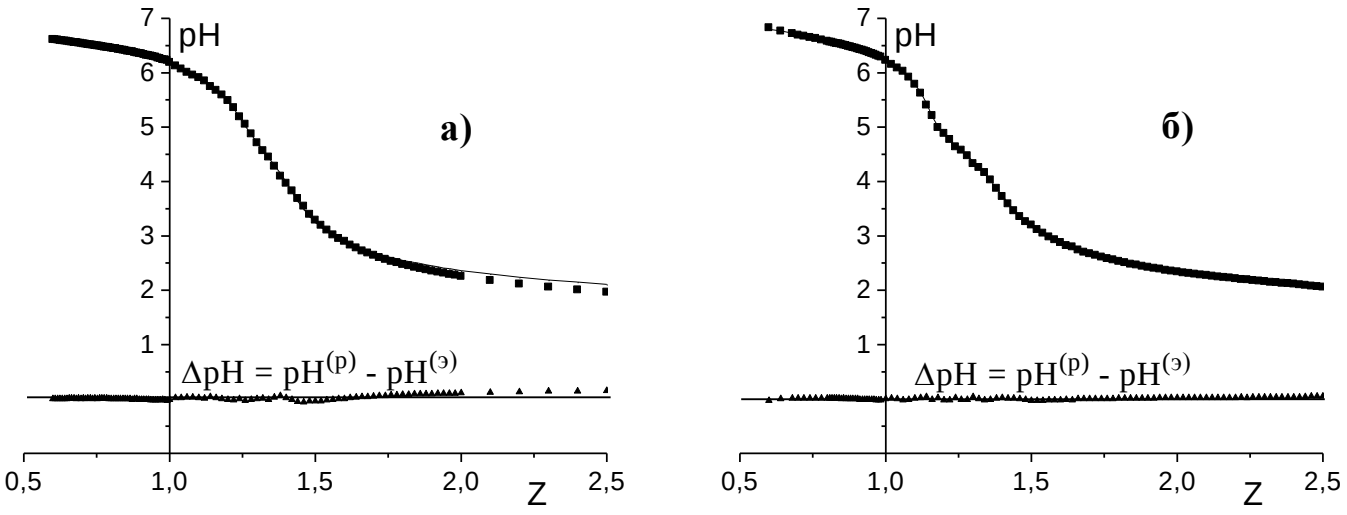


Рис. 3.3. Сопоставление экспериментальной (точки) и расчетной (линия) зависимости pH = f(Z) для систем $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O: а) M = Co (*Модель 5CoW*); б) M = Ni (*Модель 3 Ni* W)

Следует отметить, что *Модель 3 NiW* оставалась нечувствительной как к введению гексавольфрамат-аниона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6–}$ (κ_i / $\kappa_{макс}$ = 2,0·10$^{–11}$ / 110,4 < 10$^{–4}$ ÷ 10$^{–6}$), существующего в подкисленных до Z = 1,00 растворах индивидуальных изополивольфрамат-анионов, так и к добавлению гетерополианиона Кеггина $[NiW_{12}O_{40}]^{6–}$ (κ_i / $\kappa_{макс}$ = 5,6·10$^{–11}$ / 110,4 < 10$^{–4}$ ÷ 10$^{–6}$). Отсутствие первого можно объяснить координирующим эффектом присутствующего в растворе иона Ni^{2+} и образованием гетерополианиона со структурой Андерсона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4–}$ с октаэдрической координацией никеля ОН-группами. А отсутствие в растворе анионов со структурой Кеггина с тетраэдрически координированным никелем $[NiW_{12}O_{40}]^{6–}$ надёжно согласуется с данными [159], согласно которым из раствора происходит кристаллизация $[Ni(phen)(H_2O)_3]_2[Ni(H_2O)_5][H_2W_{12}O_{40}]·6H_2O$ с метавольфрамат-анионом $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6–}$.

Для реакций *Модели 5 CoW* и *Модели 3 NiW* с доверительной вероятность 95 % были рассчитаны логарифмы концентрационных констант lgK_C равновесий образования ионных форм, значения которых приведены в табл. 3.1–3.2 [160].

Таблица 3.1

Логарифмы концентрационных констант равновесия реакций образования ионов в системе $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$

Z	Реакции модели взаимодействия в системе $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$	lgK_C; (S)
1,00	$Co^{2+} + H_2O \leftrightarrows CoOH^+ + H^+$	–6,37 (0,25)
1,17	$12WO_4^{2–} + 14H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10–} + 6H_2O$	118,8 (0,30)
1,25	$12WO_4^{2–} + 15H^+ \leftrightarrows H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9–} + 6H_2O$	124,7 (0,55)
1,33	$12WO_4^{2–} + 16H^+ \leftrightarrows H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8–} + 6H_2O$	129,2 (0,71)
1,33	$Co^{2+} + 12WO_4^{2–} + 16H^+ \leftrightarrows [CoW_{12}O_{40}]^{6–} + 8H_2O$	131,2 (3,70)
1,42	$12WO_4^{2–} + 17H^+ \leftrightarrows H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7–} + 6H_2O$	133,7 (0,54)
1,50	$12WO_4^{2–} + 18H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6–} + 8H_2O$	136,6 (0,53)

(в скобках указаны значения S – среднеквадратичных отклонений)

Таблица 3.2

Логарифмы концентрационных констант равновесия реакций образования ионов в системах $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$

Z	Реакции модели взаимодействия в системе $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$	lgK_C; (S)
1,00	$Ni^{2+} + 6WO_4^{2–} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4–}$	55,6 (0,06)
1,17	$Ni^{2+} + 6WO_4^{2–} + 7H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3–}$	61,6 (0,10)
1,17	$12WO_4^{2–} + 14H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10–} + 6H_2O$	120,1 (0,10)
1,33	$12WO_4^{2–} + 16H^+ \leftrightarrows H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8–} + 6H_2O$	129,6 (0,08)
1,42	$12WO_4^{2–} + 17H^+ \leftrightarrows H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7–} + 6H_2O$	133,6 (0,09)
1,50	$12WO_4^{2–} + 18H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6–} + 8H_2O$	136,2 (0,25)

(в скобках указаны значения S – среднеквадратичных отклонений

Исходя из данных табл. 3.1–3.2 для одинаковых изополивольфрамат-анионов, присутствующих в моделях систем с кобальтом и никелем, рассчитанные средние значения lgK_C составляют: $lgK_C([W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = 119,45$; $lgK_C(H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}) = 129,40$; $lgK_C(H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}) = 133,65$; $lgK_C([W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}) = 136,40$. Такие значения lgK_C надежно согласуются с аналогичными величинами, найденными по результатам изучения равновесий в растворах индивидуальных изополивольфраматов [161].

Анализ диаграммы распределения для системы $Co^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$ (рис. 3.4 в) показывает, что даже в подкисленном до $Z = 1,00$ исходном растворе происходит гидролиз катионов кобальта, параллельно с которым образуются анионы паравольфрамата Б:

$Co^{2+} + H_2O \leftrightarrows CoOH^+ + H^+$;

$12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$.

По-видимому, выделяющиеся при гидролизе Co^{2+} протоны как раз и способствуют тому, что вместо ожидаемой при $Z = 1,00$ реакции образования гексавольфрамат-аниона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ происходит образование аниона паравольфрамата Б $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ и его протонирование. Понижение же кислотности сопровождается деполимеризацией присутствующих при $Z = 1,00$ анионов $H_x[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-x)-}$ (x = 0–1). Последнее приводит к увеличению концентрации частиц WO_4^{2-}, которые связываясь с Co^{2+} и $CoOH^+$, выпадают в виде аморфного фиолетового гидрата ортовольфрамата кобальта $CoWO_4 \cdot xH_2O$.

Повышение кислотности до $Z = 1,25$-$1,42$ сопровождается нейтрализацией $CoOH^+$ и протонированием аниона паравольфрамата Б $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$:

$CoOH^+ + H^+ \leftrightarrows Co^{2+} + H_2O$, $lgK_C = 6,37$;

$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + H^+ \leftrightarrows H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $lgK_C = 5,25$;

$H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + H^+ \leftrightarrows H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $lgK_C = 4,70$;

$H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + H^+ \leftrightarrows H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $lgK_C = 4,25$.

Параллельно с протонированием при $Z = 1,33$ протекает процесс образования гетерополивольфрамокобальтат (II)-аниона $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$:

$H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + Co^{2+} + H^+ \leftrightarrows [CoW_{12}O_{40}]^{6-} + 2\ H_2O$, $lgK_C = 6,50$.

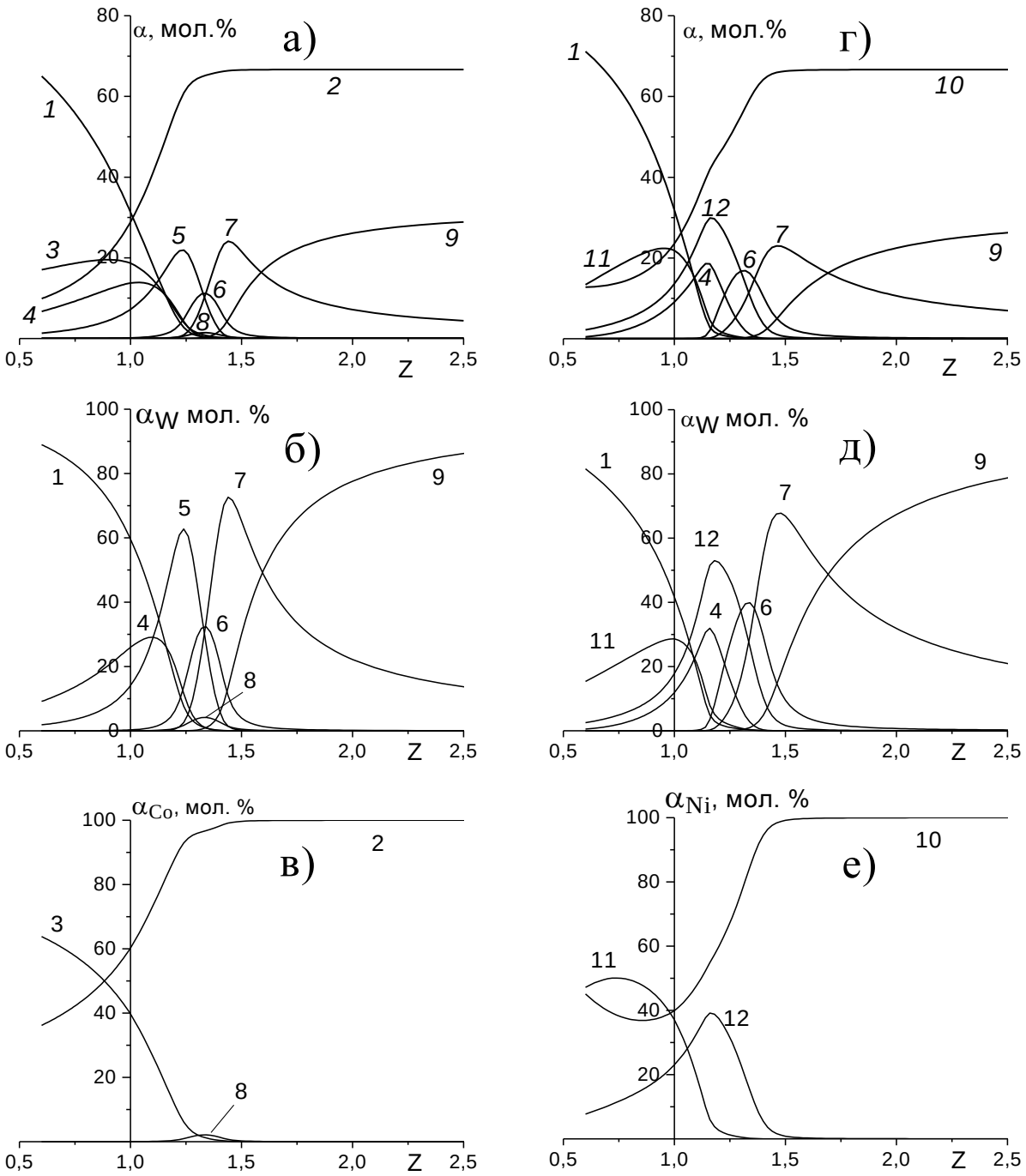


Рис. 3.4. Диаграммы распределения ионов в системе M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O: а) – в) M = Co; г) – д) M = Ni. (1– WO_4^{2-}; 2– Co^{2+}; 3– $CoOH^+$; 4– $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$; 5– $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$; 6– $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$; 7– $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$; 8– $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$; 9– $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$; 10– Ni^{2+}; 11– $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$; 12– $H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$)

Дальнейшее повышение кислотности (Z = 1,50) приводит к превращению $H_x[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-x)-}$ (x = 2-3) и $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ в метавольфрамат-анион:

$$H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 2\,H_2O, \qquad \lg K_C = 2{,}75;$$

$[CoW_{12}O_{40}]^{6-} + 2\ H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + Co^{2+}$, $\lg K_C = 5{,}20$.

Следует отметить, что статистические критерии, с которыми рассчитана константа образования аниона $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ (высокое значение среднеквадратичного отклонения), не позволяют однозначно утверждать возможность его образования в данной системе. Представлялось интересным исследовать процессы в растворах $Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00) - H_2O$ при разных промежутках времени от начала взаимодействия, но уже через 2 дня после приготовления в исходном растворе наблюдалось образование осадка розового цвета, который со временем переходил в красные кристаллы. А раствор над кристаллами со временем становился сине-зеленым, а спустя 2 недели – синим. Выделяющиеся при $Z = 1{,}00$ красные кристаллы по данным химического и ИК-спектроскопического анализа являются паравольфраматом Б кобальта $Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 34H_2O$ (найдено (вычислено), мас. %: CoO – 9,57 (9,89), WO_3 – 73,18 (73,46), H_2O – 16,48 (16,65); ИК, $см^{-1}$: 439сл, 503сл, 533сл, 713с, 814пл, 874с, 943с, 1073сл, 1163сл, 1631ср ш, 3365ср ш).

В отличие от системы с Co(II) в исходном растворе системы с Ni(II) присутствуют в равновесии Ni^{2+} и $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$, что соответствует задаваемой кислотности $Z = 1{,}00$. Исходя из диаграмм распределения для системы $Ni^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1{,}00) - H_2O$ (рис. 3.4 г-д) можно сделать заключение, что понижение кислотности сопровождается распадом аниона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$. Последнее приводит к увеличению концентрации частиц WO_4^{2-} и Ni^{2+} в растворе, которые по мере накопления превышают ПР($NiWO_4$) и выпадают в виде аморфного зелёного гидрата ортовольфрамата никеля $NiWO_4\cdot xH_2O$.

$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + 6\ OH^- = NiWO_4 \downarrow + 5\ WO_4^{2-} + 6\ H_2O$.

Повышение же кислотности до $Z = 1{,}17$ приводит к протонированию гетерополивольфрамоникелат(II)-аниона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$:

$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$, $\lg K_C = 6{,}00$;

параллельно с которым протекает процесс образования аниона паравольфрамата Б $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$. Дальнейшее повышение кислотности ($Z = 1{,}17$-$1{,}29$) приводит к превращению гетерополигексавольфрамоникелат(II)-анионов в изополивольфрамат-анионы и переходу никеля в катионную форму:

$$2\,[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + 2\,H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 2\,Ni^{2+} + 6\,H_2O; \quad lgK_C = 8{,}25;$$

$$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-} + H^+ \leftrightarrows$$

$$\leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 2\,Ni^{2+} + 6\,H_2O, \qquad lgK_C = 2{,}25.$$

Увеличение кислотности до Z = 1,29–2,50 сопровождается протонированием аниона паравольфрамата Б и образованием метавольфрамат-аниона:

$$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 2\,H^+ \leftrightarrows H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}, \qquad lgK_C = 9{,}95;$$

$$H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + H^+ \leftrightarrows H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}, \qquad lgK_C = 4{,}25;$$

$$H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 2H_2O, \qquad lgK_C = 2{,}75.$$

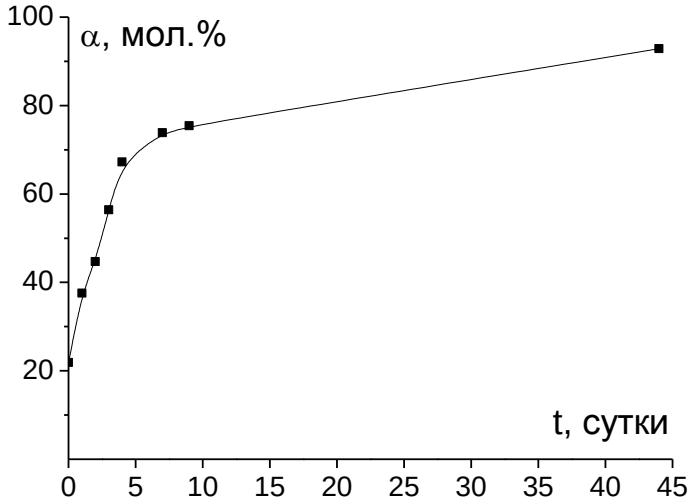


Рис. 3.5. Изменение количества аниона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ в растворе при Z = 1,00

Аналогичным образом было проведено моделирование процессов и для остальных промежутков времени от начала взаимодействия. Было установлено, что со временем в исходном растворе наблюдается увеличение концентрации гетерополи-гексавольфрамоникелат(II)-аниона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ от 21,9 мол.% в день приготовления до 92,9 мол.% через 44 дня (рис. 3.5). При этом, следует отметить, что в исходном растворе при Z = 1,00 через ~45 дней после приготовления происходит образование гетерополигексавольфрамоникелата(II) натрия $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (найдено (вычислено), мас. %: Na_2O – 6,31 (6,42), NiO – 4,01 (3,87), WO_3 – 71,88 (72,00), H_2O – 17,55 (17,71)), что делало невозможным дальнейшее моделирование.

Следует отметить, что для систем $M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1{,}00) – H_2O$ (M = Co, Ni) рассчитанные константы равновесия в пределах допустимых отклонений надежно согласуются как между собой, так и с соответствующими значениями констант образования индивидуальных изополивольфрамат-анионов, найденных для индивидуальных систем $WO_4^{2-} – H^+ – H_2O$ [161]. Последнее, наряду с

результатами анализа выделенной твердой фазы, может служить доказательством соответствия предложенных моделей реальным процессам в растворах.

Результаты математического моделирования процессов комплексообразования в системах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}) позволяют предложить следующие схемы (схемы 3.1-3.2) анионных переходов:

$M = Co^{2+}$

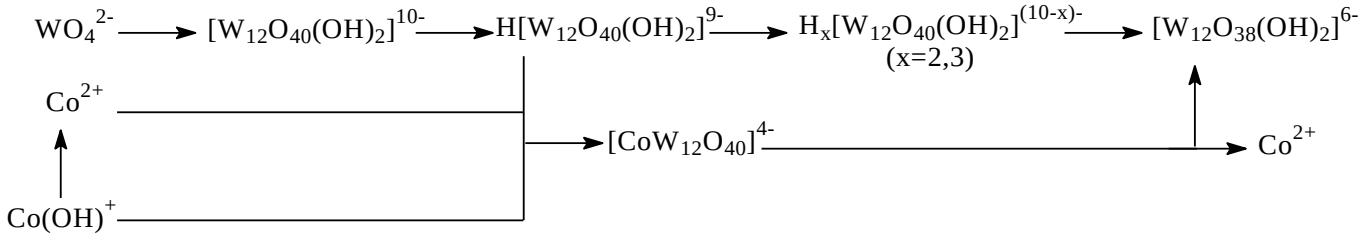


Схема 3.1. Состояние ионов в растворе $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$

$M = Ni^{2+}$

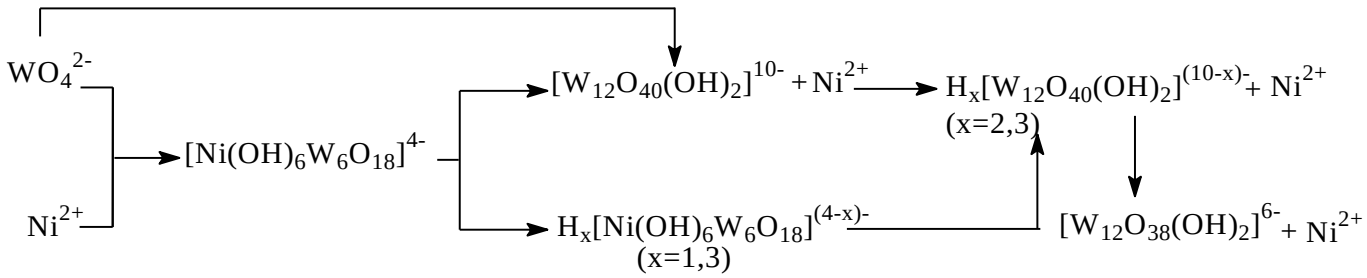


Схема 3.2. Состояние ионов в растворе $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$

3.2. Изучение взаимодействий в системах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}) при Z = 1,00 методом УФ-спектроскопии

Для изучения взаимодействий в системах $M^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}) при Z = 1,00 методом УФ-ВИД.-спектроскопии в течение двух недель через определенные промежутки времени измеряли поглощение, отбирая аликвоты первоначально приготовленных растворов $M(NO_3)_2$(C_M = 0,00835 моль/л) – Na_2WO_4(C_W = 0,05 моль/л) – HNO_3(C = 0,05 моль/л) – H_2O. Следует отметить, что в

системах с кобальтом в этом случае отбирали раствор над осадком, образование которого происходило через 2 дня после сливания исходных компонентов.

По данным электронной спектроскопии спектры поглощения растворов M^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O (M = Co, Ni) отличаются от спектров поглощения растворов $M(NO_3)_2$ с таким же количеством добавленной кислоты (рис. 3.5).

В случае системы Co^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O это различие через 1 час после приготовления несущественно, что как раз и может свидетельствовать о присутствии свободных ионов Co^{+2} в растворе. Также следует отметить, что со временем наблюдается батохромный сдвиг (смещение максимума светопоглощения в сторону длинных волн) (рис. 3.6 а-б). Кроме того, со временем возрастает интенсивность поглощения, что связано с кристаллизацией паравольфрамата Б кобальта, аналогичного описанному в [20], и образованием в растворе аниона со структурой Кеггина $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$, в котором ионы Co^{2+} занимают тетраэдрическую полость:

$$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6H^+ + (0{,}125x - 2)\ H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 0{,}125\ Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot xH_2O \downarrow + 0{,}375\ [CoW_{12}O_{40}]^{6-} + 1{,}75\ OH^-.$$

В системах Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O со временем наблюдается гипсохромный сдвиг (смещение максимума светопоглощения в сторону коротких волн) (рис. 3.6 в-г). Кроме того, со временем уменьшается интенсивность поглощения. Это может быть объяснено протекающим в исходном растворе образованием гетерополигексавольфрамоникелат(II)-аниона со структурой Андерсона:

$$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-},$$

который по мере увеличения концентрации со временем достигает насыщения и кристаллизуется в виде $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$. А также гипохромным эффектом лигандного окружения Ni^{2+}, находящегося в октаэдрическом полиэдре из 6 OH-групп.

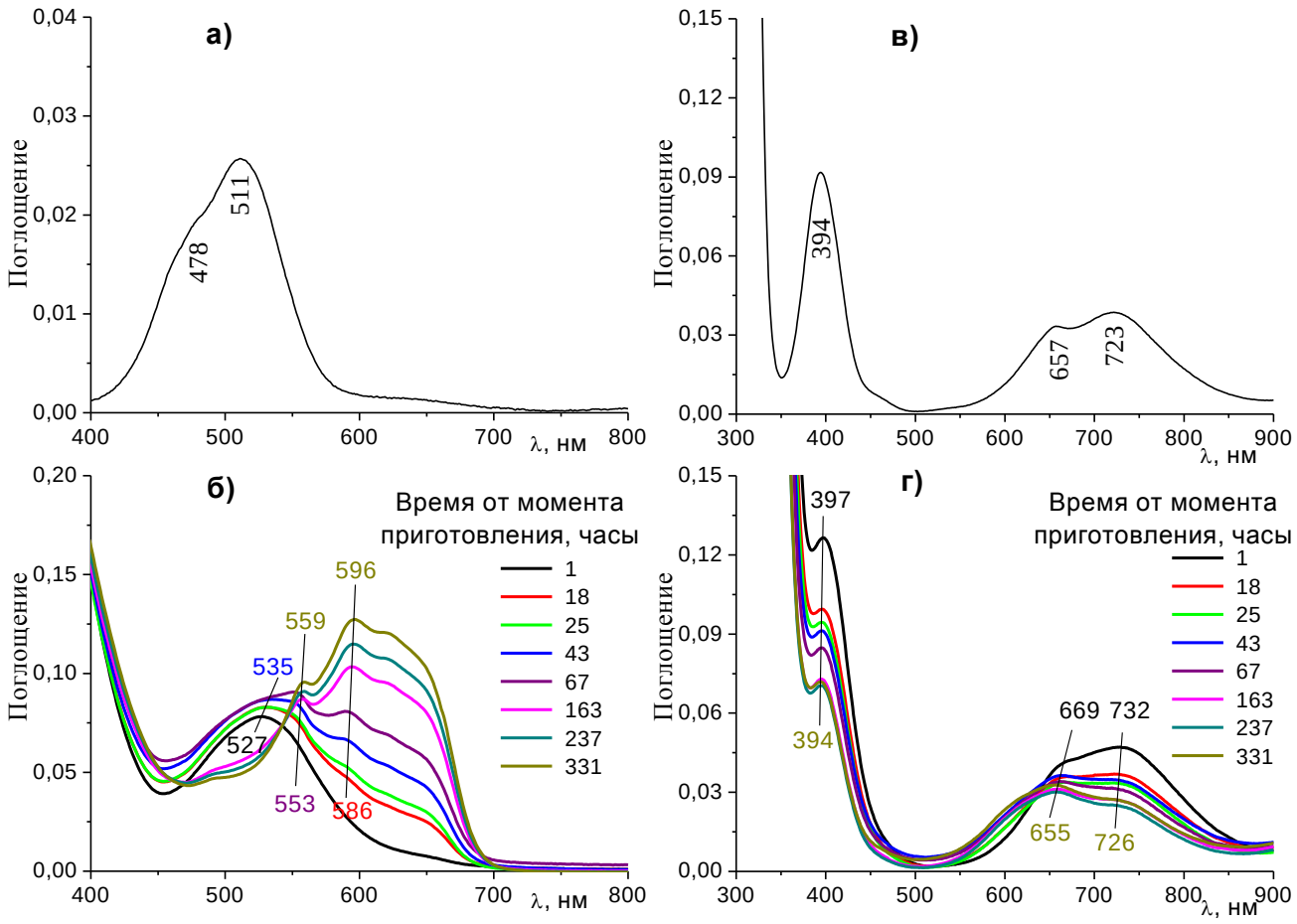


Рис. 3.6. Спектры поглощения в системах:

а) $Co(NO_3)_2$(C=0,00835 моль/л)–HNO_3(C=0,05 моль/л)–H_2O;

б) $Co(NO_3)_2$(C=0,00835моль/л)–Na_2WO_4(C_W=0,05моль/л)–HNO_3(C=0,05моль/л)–H_2O;

в) $Ni(NO_3)_2$(C = 0,00835 моль/л) – HNO_3(C = 0,05 моль/л) – H_2O;

г) $Ni(NO_3)_2$(C=0,00835моль/л)–Na_2WO_4(C=0,05моль/л)–HNO_3(C=0,05моль/л)–H_2O

3.3. Моделирование процессов в водных растворах $Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O

Изучение взаимодействий в водных растворах $Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O проводили pH-потенциометрическим титрованием в интервале кислотности Z = 0,6 – 2,5 с шагом ΔZ = 0,02 при C_{Mo} = 0,01 моль/л, C_{Ni} = 0,00167 моль/л и ионной силе μ($NaNO_3$) = 0,10 моль/л. Первоначально готовились растворы $Ni(NO_3)_2$(C_{Ni} = 0,00835 моль/л) – Na_2MoO_4(C_{Mo} = 0,05 моль/л) –

HNO_3(C = 0,05 моль/л) – H_2O, из которых через контролируемые промежутки времени отбирались аликвоты, разбавлялись до указанных выше концентраций и подвергались отдельному титрованию кислотой (Z = 1,0 – 2,5) и щелочью (Z = 1,0 – 0,6). Ионную силу в растворе создавали непосредственно перед титрованием путём добавления необходимого количества 2 М раствора $NaNO_3$ (ч.д.а.). При использовании раствора KNO_3 в качестве фонового электролита сразу после добавления наблюдалось выпадение белого осадка.

В результате проведенного pH-потенциометрического титрования были получены зависимости pH = f(Z) для систем Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00) – H_2O на рис. 3.7 приведена зависимость, полученная в день приготовления раствора (зависимости pH = f(Z) для других дней представлены в Приложении Б).

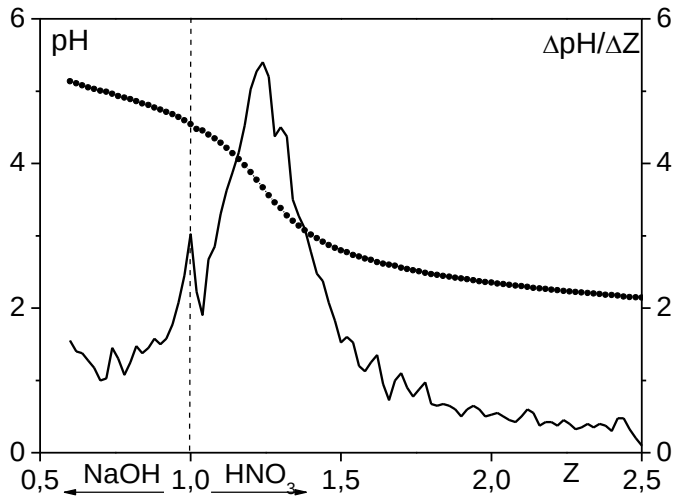


Рис. 3.7. Интегральная (точки, pH = f(Z)) и дифференциальная (линия, ΔpH/ΔZ = f(Z)) кривая титрования для системы Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00) – H_2O

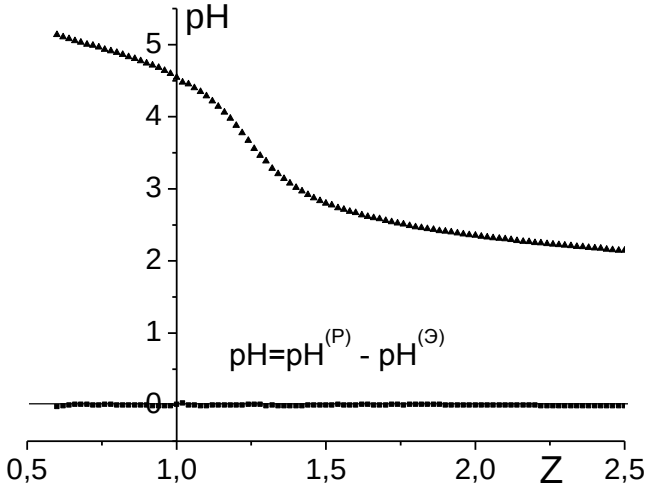


Рис. 3.8. Сопоставление экспериментальной (точки) и расчетной (линия) зависимости pH = f(Z) для системы Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00) – H_2O

На полученной зависимости (рис. 3.7) наблюдается один скачок титрования (Z = 1,05 – 1,50) в отличие от системы Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00) – H_2O, на зависимости pH = f(Z) которой присутствуют два скачка (Z = 1,05 – 1,20; 1,25 – 1,50) (рис. 3.1). В исходном растворе Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+ (Z = 1,00) – H_2O в процессе

титрования азотной кислотой наблюдается заметное уменьшение значений pH раствора с сохранением его гомогенности. При титровании гидроксидом натрия наблюдается незначительное увеличение значений pH, причем до Z = 0,60 система остается гомогенной, а при дальнейшем подщелачивании, как и в случае вольфраматных систем, наблюдается выпадение зеленого осадка ортомолибдата никеля $NiMoO_4 \cdot xH_2O$, вызванное деполимеризационными процессами, которым подвергаются полиоксомолибдат-анионы под действием ионов OH^-.

Гомогенные области зависимостей pH = f(Z) (рис. 3.8) были положены в основу построения модели равновесных процессов, протекающих в растворе. Результаты моделирования будут представлены на примере зависимостей pH = f(Z) для титрования в первый день после приготовления растворов.

Экспериментальные зависимости pH = f(Z) надежно описываются (ΔpH < 0,06; рис. 3.7) представленными в табл. 3.3 набором реакций, являющихся химической моделью данного равновесия.

Таблица 3.3

Логарифмы концентрационных констант равновесия реакций образования ионов в системе $Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O

Z	Реакции модели взаимодействия в системе $Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O	lgK_C; (S)
1,00	$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$	44,9 (0,06)
1,17	$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2-} + 7H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$	48,9 (0,10)
1,29	$7MoO_4^{2-} + 9H^+ \leftrightarrows HMo_7O_{24}^{5-} + 4H_2O$	58,4 (0,10)
1,50	$8MoO_4^{2-} + 12H^+ \leftrightarrows Mo_8O_{26}^{4-} + 6H_2O$	71,6 (0,08)
1,63	$8MoO_4^{2-} + 13H^+ \leftrightarrows HMo_8O_{26}^{3-} + 6H_2O$	73,4 (0,09)

(в скобках указаны значения S – среднеквадратичных отклонений)

Поиск процессов, адекватно описывающих экспериментальные данные проводили аналогично вольфраматным системам. Интересно отметить, что *Модель 1 NiMo*, содержащая только ГПА со структурой Андерсона и

Модель 2 NiMo, содержащая только ИПМА, имели $\chi^2_{эксп} < \chi^2_{теор}$, однако были избыточными относительно некоторых частиц в их составе. *Модель 3 NiMo* (табл. 3.3), в которую были включены как реакции образования ИПМА, так и ГПА, оказалась наиболее подходящей по всем статистическим критериям: $\chi^2_{эксп} < \chi^2_{теор}$ (10,4 < 114,3); CF = 46,2; ΔpH < 0,06 ед. pH для всех точек зависимости pH = f(Z).

По рассчитанным значениям lgK_C были построены диаграммы распределения ионных форм для системы $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ в зависимости от кислотности [α, мол.% = f(Z)] (рис. 3.8), анализ которых показывает, что в исходном растворе, так же как и в случае системы $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+ – H_2O$, присутствуют в равновесии катионы Ni^{2+} и анионы $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$, что соответствует задаваемой кислотности Z = 1,00.

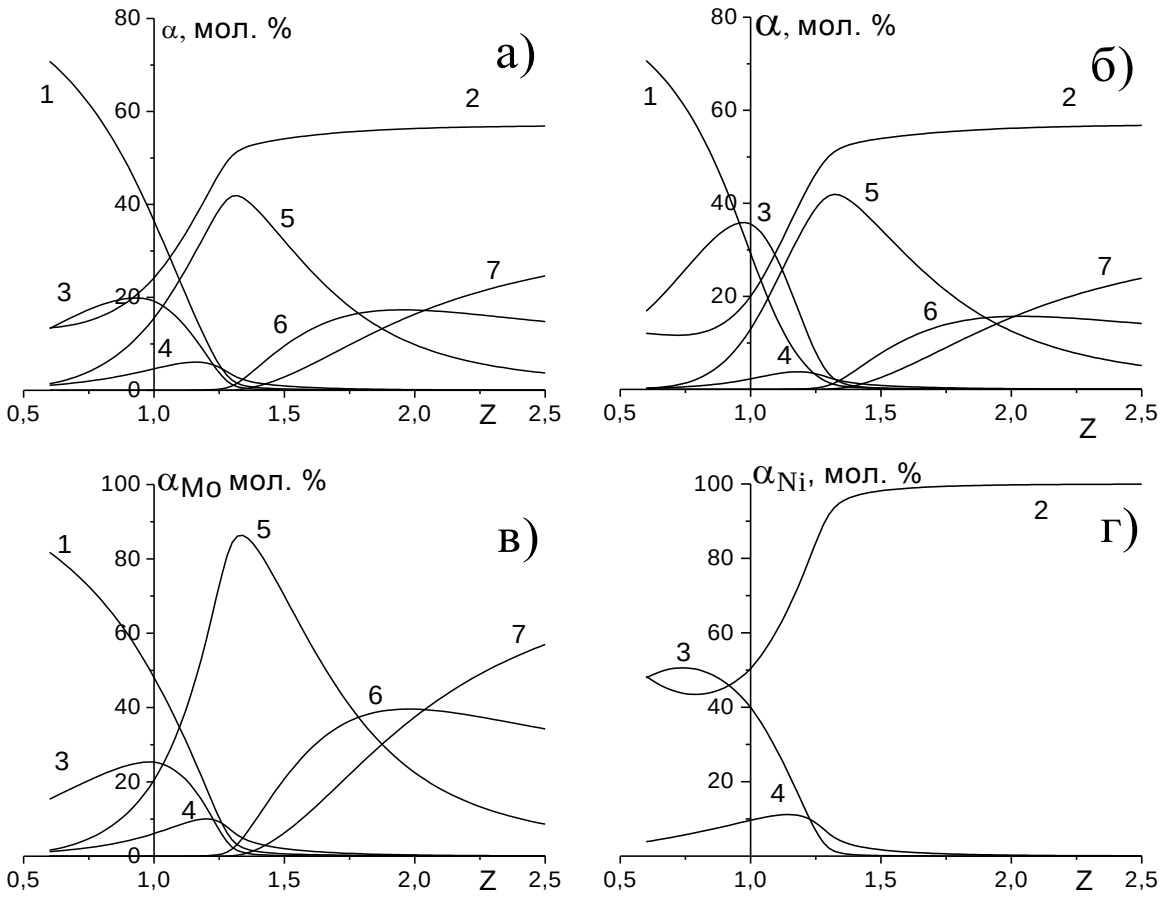


Рис. 3.9. Диаграммы распределения ионов в системе $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O полученные при титровании: а), в), г) в день приготовления растворов, б) на 60 день после приготовления: 1– $MoO_4^{2–}$; 2– Ni^{2+}; 3– $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$; 4– $H[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3–}$; 5– $H[Mo_7O_{24}]^{5–}$; 6– $Mo_8O_{24}^{4–}$; 7– $HMo_8O_{24}^{3–}$

Понижение кислотности сопровождается деполимеризацией ГПА и ИПА, что приводит к увеличению концентрации частиц MoO_4^{2-} и Ni^{2+} в растворе и выпадением осадка $NiMoO_4 \cdot xH_2O$:

$$[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-} + 6\ OH^- = NiMoO_4 \downarrow + 5\ MoO_4^{2-} + 6\ H_2O.$$

Повышение же кислотности до Z = 1,17 приводит к протонированию гетерополигексамолибдоникелат(II)-аниона $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$:

$$[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-} + H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}, \qquad lgK_C = 4{,}00.$$

Дальнейшее повышение кислотности (Z = 1,29) протекает с образованием протонированого гептомолибдат-аниона $HMo_7O_{24}^{5-}$, что ведет к разрушению гетерополимолибдоникелат(II)-анионов и переходу никеля в катионную форму:

$$7\ [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-} + 12\ H^+ \leftrightarrows 6H[Mo_7O_{24}]^{5-} + 7\ Ni^{2+} + 24\ H_2O, \qquad lgK_C = 36{,}1;$$

$$6\ H[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-} + [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-} + 6\ H^+ \leftrightarrows$$

$$\leftrightarrows 6\ H[Mo_7O_{24}]^{5-} + 7\ Ni^{2+} + 24\ H_2O, \qquad lgK_C = 12{,}1.$$

Увеличение кислотности до Z = 1,29-2,50 сопровождается образованием октамолибдат-аниона и его протонированием:

$$8\ H[Mo_7O_{24}]^{5-} + 12\ H^+ \leftrightarrows 7\ [Mo_8O_{26}]^{4-} + H_2O, \qquad lgK_C = 9{,}95;$$

$$[Mo_8O_{26}]^{4-} + H^+ \leftrightarrows H[Mo_8O_{26}]^{3-}, \qquad lgK_C = 2{,}75.$$

Моделирование процессов для остальных промежутков времени от начала взаимодействия показало, что со временем в исходном растворе наблюдается увеличение концентрации аниона $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$, однако в меньшей степени, чем для вольфрамовых систем. Так мольная доля $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ растет от 23,8 мол.% в день приготовления до 37,3 мол.% через 60 дней (рис. 3.9). На ~70 день после приготовления в исходном растворе при Z = 1,00 происходит образование

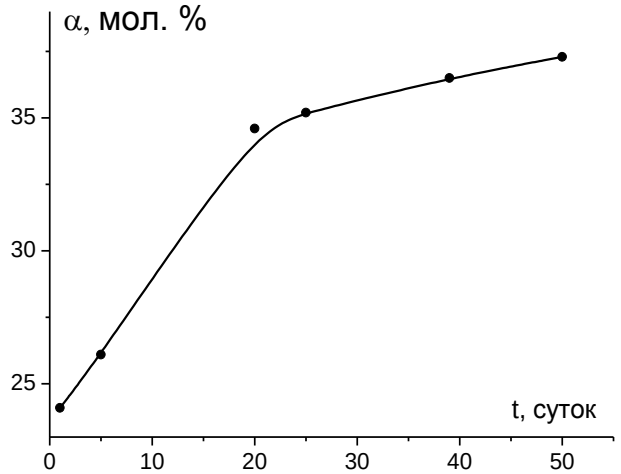


Рис. 3.10. Изменение количества аниона $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ в растворе при Z = 1,00

$Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (найдено (вычислено), мас. %: Na_2O – 8,8 (8,8), NiO – 5,2 (5,3), MoO_3 – 61,9 (61,5), H_2O – 24,7 (24,4)), что делало невозможным дальнейшее моделирование.

Следует отметить, что для системы $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+(Z = 1,00) – H_2O$ рассчитанные константы равновесия в пределах допустимых отклонений надежно согласуются как между собой, так и с соответствующими значениями констант образования индивидуальных изополимолибдат-анионов, найденных для индивидуальных систем $MoO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ [162].

Результаты математического моделирования процессов комплексообразования в системе $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+ – H_2O$ позволяют предложить следующую схему анионных переходов:

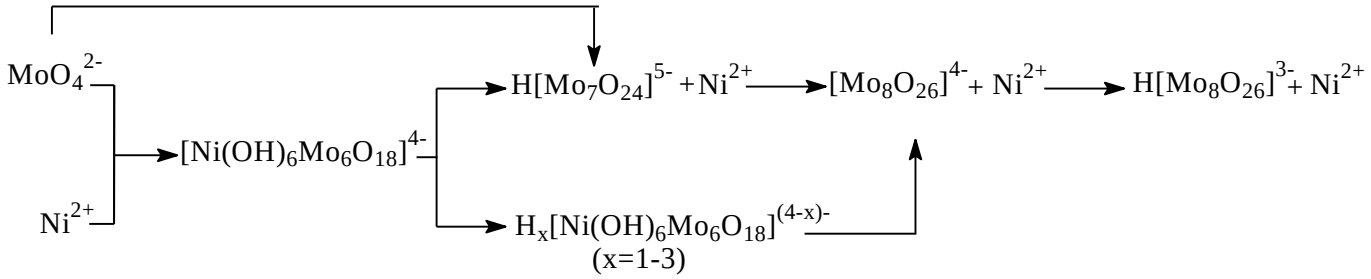


Схема 3.3. Состояние ионов в растворе $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+ – H_2O$

3.4. Расчет термодинамических констант равновесия образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4–x)–}$ (M = Mo, W) методом Питцера

Полученные при моделировании с помощью программы CLINP 2.1 логарифмы концентрационных констант lgK_C равновесия образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4–x)–}$ (M = Mo, W) (табл. 3.2-3.3) зависят от концентрации исходных веществ и фонового электролита, который вводится в большом избытке для поддержания постоянности ионной силы раствора с целью нивелирования вклада ионов, образующихся при протекании реакции, и противоионов исходных веществ. Поэтому они не могут быть использованы как справочный материал, в отличие от термодинамических констант lgK^0, которые не зависят от концентрации

и природы фонового электролита. Вот почему для систем $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W) были получены зависимости pH = f(Z) (представленные в Приложении Б) при разных ионных силах $I(NaNO_3)$ = 0,1-0,50 моль/л и температуре T = 298 K, для которых были подобраны математические модели и рассчитаны логарифмы концентрационных констант lgK_C равновесия образования ГПА (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Значения логарифмов концентрационных констант равновесия образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4–x)–}$ (M = Mo, W)

lgK_C при значении ионной силы I (моль/л)				
0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2–} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4–}$				
44,89	45,07	44,82	45,21	45,24
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2–} + 7H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3–}$				
48,91	–	–	–	–
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2–} + 8H^+ \leftrightarrows H_2[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{2–}$				
–	55,15	54,75	54,91	54,88
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2–} + 9H^+ \leftrightarrows H_3[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{–}$				
–	58,61	58,01	58,00	58,15
$Ni^{2+} + 6WO_4^{2–} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4–}$				
54,66	53,88	54,16	54,40	53,64
$Ni^{2+} + 6WO_4^{2–} + 7H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3–}$				
60,68	60,77	60,56	60,50	60,56
$Ni^{2+} + 6WO_4^{2–} + 9H^+ \leftrightarrows H_3[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{–}$				
69,51	68,91	68,63	68,92	68,57

Оказалось, что состав моделей хотя и незначительно, но зависит от природы фонового электролита и величины ионной силы. Следует отметить, что для описания зависимостей pH = f(Z) для систем $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O ($I(NaNO_3)$ = 0,2-0,50 моль/л) и $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O ($I(NaNO_3)$ = 0,1-0,50 моль/л) в *Модель 3 NiMo* и *Модель 3 NiW* были включены частицы

$H_x[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (x = 2, 3) и $H_x[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (x = 3), что улучшало статистические параметры моделей. В то время как *Модель 3 NiW* для зависмости полученной при титровании с $I(KNO_3)$ = 0,1 моль/л и *Модель 3 NiMo* – с $I(NaNO_3)$ = 0,1 моль/л являлись избыточными к ди- и трипротонированным частицам.

Значения логарифмов концентрационных констант равновесия образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W) при соответствующих значениях ионной силы были использованы для расчета логарифмов термодинамических констант lgK^0. Значения lgK^0 рассчитывали методом Питцера [153-155] путем экстраполяции зависимости $lgK_C = f(I)$ на значение I = 0 моль/кг (рис. 3.11-3.12).

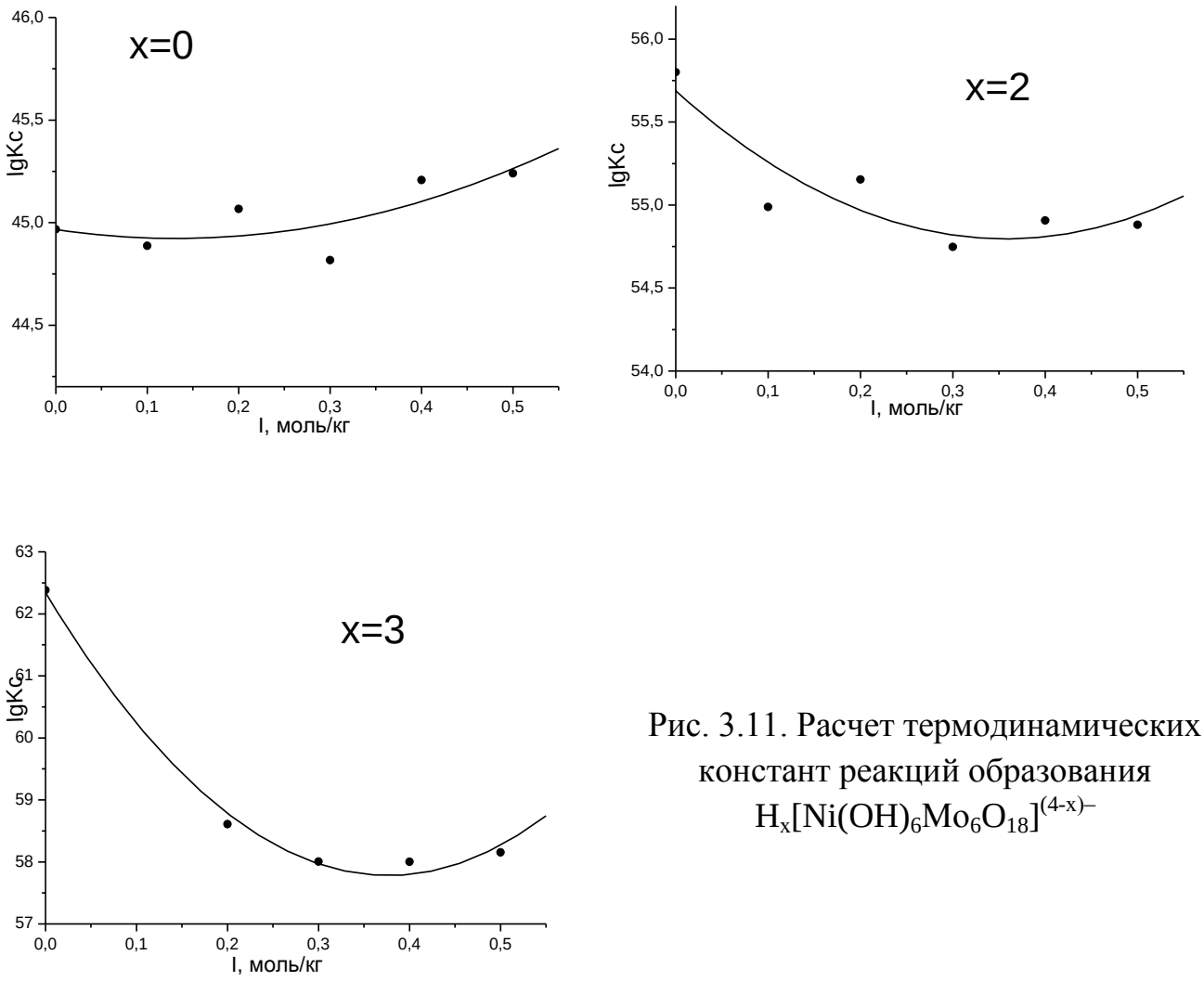
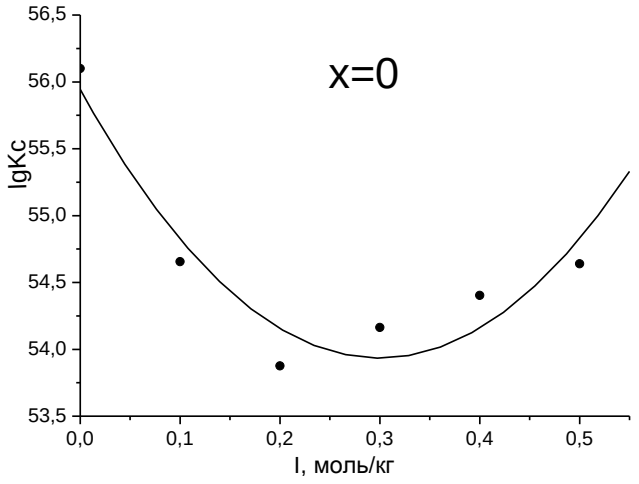
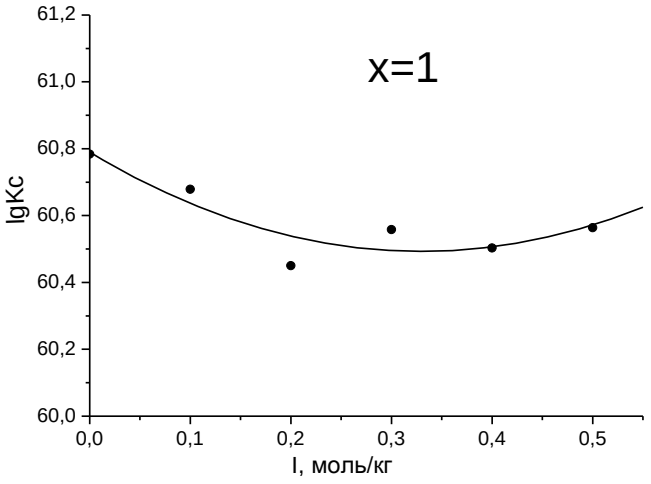


Рис. 3.11. Расчет термодинамических констант реакций образования $H_x[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{(4-x)-}$





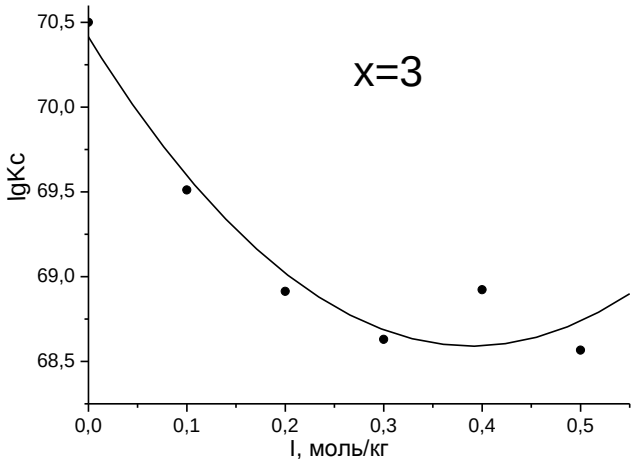


Рис. 3.12. Расчет термодинамических констант реакций образования $H_x[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{(4-x)-}$

Результаты расчета lgK^0 реакций образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W) представлены в табл. 3.5. Наличие термодинамических констант делает возможным вычислить величины энергий Гиббса образования гетерополианионов из мономерных ионов по формуле: $\Delta G^0 = -R\cdot T\cdot \ln K^0$ или $\Delta G^0 = -2{,}303\ R\cdot T\cdot lgK^0$.

Таблица 3.5

Термодинамические константы $\lg K^0 \pm \delta$ (S_0^2) реакций образования ГПА со структурой Андерсона

Реакция	$\lg K^0 \pm \delta$ (S_0^2)	ΔG^0, кДж/моль
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$	44,97±0,39 (0,1197)	–256,6±2,2
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2-} + 8H^+ \leftrightarrows H_2[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{2-}$	55,72±0,48 (0,1401)	–317,9±2,7
$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2-} + 9H^+ \leftrightarrows H_3[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{-}$	62,38±0,09 (0,0053)	–355,9±0,5
$Ni^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$	55,93±0,24 (0,0451)	–319,1±1,4
$Ni^{2+} + 6WO_4^{2-} + 7H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$	60,78±0,12 (0,0112)	–346,8±0,7
$Ni^{2+} + 6WO_4^{2-} + 9H^+ \leftrightarrows H_3[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{-}$	70,43±0,26 (0,0527)	–401,9±1,5

$$S_0^2 = \frac{1}{p-3} \cdot \left(\sum_{p=1}^{p} \left[\left(\lg K_{C,p}\right)^{эксп} - \left(\lg K_{C,p}\right)^{расч} \right]^2 \right)$$ – остаточная дисперсия

δ – величина погрешности

При кислотности Z = 1,00 конкурирующей для реакции образования гетерополигексавольфрамоникелат(II)-аниона является реакция образования изополигексавольфрамат-аниона $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$:

$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ $\Delta G^0 = -319{,}1$ кДж/моль,

$6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2\ H_2O$ $\Delta G^0 = -291{,}1$ кДж/моль [162],

а для гетерополигексамолибдоникелат(II)-аниона – реакция образования димолибдат-аниона $Mo_2O_7^{2-}$:

$Ni^{2+} + 6MoO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ $\Delta G^0 = -256{,}6$ кДж/моль,

$2\ MoO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Mo_2O_7^{2-} + H_2O$ $\Delta G^0 = -60{,}3$ кДж/моль [161].

Однако, сравнение стандартных энергий Гиббса данных реакций указывает на бóльшую термодинамическую вероятность реакций образования гетерополианионов со структурой Андерсона в системах $Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W).

Для реакций взаимных переходов с участием анионов $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W), согласно диаграммам распределения (рис. 3.4-3.9) и схемам ионных переходов, также были рассчитаны величины ΔG^0 (термодинамические константы

для реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ взяты из [161], а для ИПМА из MoO_4^{2-} и H^+ – из [163]):

$$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + H^+ \leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-},$$
$$lgK^0 = lgK^0(H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}) - lgK^0([Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}) = 60,78 - 55,93 = 4,85;$$
$$\Delta G^0 = -\ 2,303\ R\cdot 10^{-3}\cdot T\cdot lgK^0 = -2,303\cdot 8,314\cdot 10^{-3}\cdot 298,15\cdot 4,85 = -27,7\ кДж/моль;$$

$$2\ [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + 2\ H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 2\ Ni^{2+} + 6\ H_2O;$$
$$lgK^0 = lgK^0([W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) - 2\cdot lgK^0([Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}) = 118,66 - 2\cdot 55,93 = 6,8,$$
$$\Delta G^0 = -\ 2,303\ R\cdot 10^{-3}\cdot T\cdot lgK^0 = -2,303\cdot 8.314\cdot 10^{-3}\cdot 298,15\cdot 6,8 = -38,8\ кДж/моль;$$

$$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-} + H^+ \leftrightarrows [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 2\ Ni^{2+} + 6\ H_2O,$$
$$lgK^0 = lgK^0([W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) - lgK^0([Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}) - lgK^0(H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}) =$$
$$= 118,66 - 55,93 - 60,78 = 1,89;$$
$$\Delta G^0 = -\ 2,303\ R\cdot 10^{-3}\cdot T\cdot lgK^0 = -2,303\cdot 8.314\cdot 10^{-3}\cdot 298,15\cdot 1,89 = -10,8\ кДж/моль;$$

$$[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-} + 2\ H^+ \leftrightarrows H_2[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{2-},$$
$$lgK^0 = lgK^0(H_2[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{2-}) - lgK^0([Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}) = 55,72 - 44,97 = 10,75;$$
$$\Delta G^0 = -\ 2,303\ R\cdot 10^{-3}\cdot T\cdot lgK^0 = -2,303\cdot 8.314\cdot 10^{-3}\cdot 298,15\cdot 10,72 = -61,4\ кДж/моль;$$

$$7\ [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-} + 12\ H^+ \leftrightarrows 6H[Mo_7O_{24}]^{5-} + 7\ Ni^{2+} + 24\ H_2O,$$
$$lgK^0 = 6\cdot lgK^0(H[Mo_7O_{24}]^{5-}) - 7\cdot lgK^0([Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}) = 6\cdot 57,72 - 7\cdot 44,97 = 31,53;$$
$$\Delta G^0 = -\ 2,303\ R\cdot 10^{-3}\cdot T\cdot lgK^0 = -2,303\cdot 8.314\cdot 10^{-3}\cdot 298,15\cdot 31,52 = -180,0\ кДж/моль.$$

Отрицательные значения энергий Гиббса для представленных реакций указывают на их термодинамическую вероятность и подтверждают схемы процессов комплексообразования, предложенные в разделах 3.1 и 3.3.

Значения ΔG^0 реакций образования ГПА со структурой Андерсона (табл. 3.5) и справочные значения $\Delta G^0_{f,298.15}$ для Ni^{2+}, H^+ и MO_4^{2-} (табл. 3.6) были использованы для

расчета стандартных энергий Гиббса образования ГМНА, которые являются более универсальными справочными величинами.

Таблица 3.6

Справочные значения $\Delta G^0_{f,298.15}$ [164]

Частица	Ni^{2+}	H^+	WO_4^{2-}	MoO_4^{2-}
$\Delta G^0_{f,298.15}$, кДж/моль	–45,563	0	–931,358	–838,892

Учитывая, что свободная энергия Гиббса является функцией состояния, то для реакции образования ГПА со структурой Андерсона:

$$Ni^{2+} + 6\ MO_4^{2-} + (6+x)\ H^+ \leftrightarrows H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-},$$

выражение для расчета $\Delta G^0_{f,298.15}$ ГПА будет иметь вид:

$$\Delta G^0_{f,298.15}(H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}) = \Delta_r G^0 + \Delta G^0_{f,298.15}(Ni^{2+}) + 6 \cdot \Delta G^0_{f,298.15}(MO_4^{2-}).$$

Например, для $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ $\Delta G^0_{f,298.15}$ ($[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$) = –256,6 + + (–45,563) + 6·(–838,892) = = –5336 кДж/моль.

Таблица 3.7

Стандартные энергии Гиббса образования $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W)

Анион	$\Delta G^0_{f,298.15}$, кДж/моль
$[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$	–5336
$H_2[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{2-}$	–5397
$H_3[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{-}$	–5435
$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$	–5953
$H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$	–5981
$H_3[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{-}$	–6036

Рассчитанные значения $\Delta G^0_{f,298.15}$ $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W), представленные в табл. 3.7, дополняют существующие данные термодинамических характеристик оксоанионов молибдена (+6) и вольфрама (+6) и могут быть рекомендованы к использованию в качестве справочных данных.

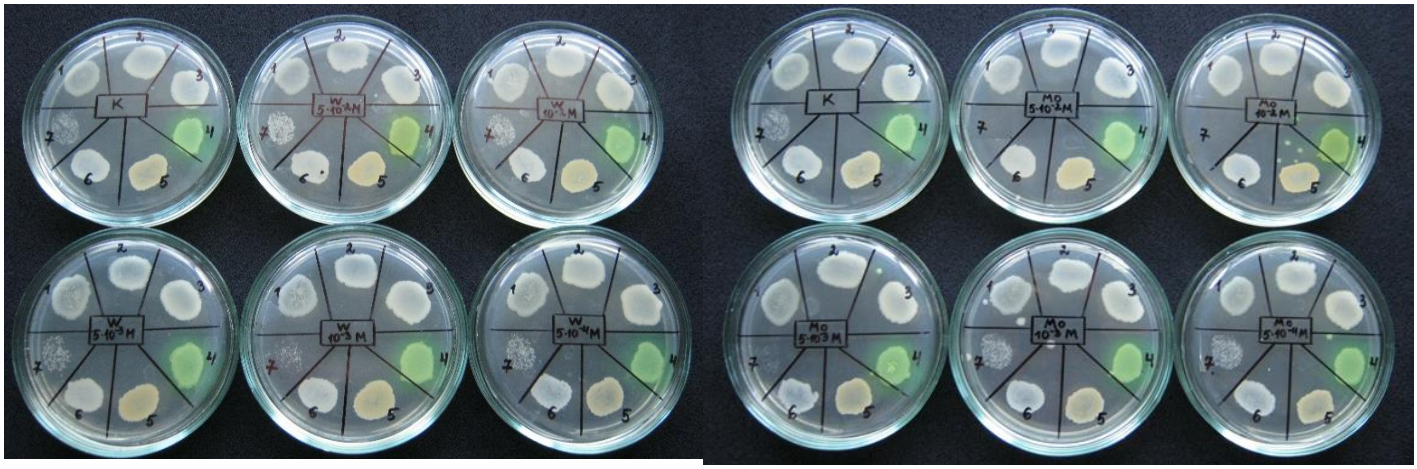
Интересно отметить, что исходя из полученных данных (табл. 3.7) среднее значение ΔG ступенчатого присоединения одного протона к ГПА со структурой Андерсона составляет –33,0 кДж/моль (для $H_x[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{(4-x)-}$ ($x \leq 3$)) и –27,7 кДж/моль в случае $H_x[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{(4-x)-}$ ($x \leq 3$). Такие значения ΔG ступенчатого присоединения протонов наблюдаются и у других полиоксометаллат-анионов, например для ГПА со структурой Пикока–Уикли $H_x[GdW_{10}O_{39}]^{(9-x)-}$ ($x \leq 4$) данная величина составляет –31,0 кДж/моль [165], а для изополивольфрамат-аниона со структурой паравольфрамата Б $H_x[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-x)-}$ ($x \leq 3$) вычисленная по данным [160] ΔG ступенчатого присоединения одного протона составляет –27,0 кДж/моль. Наблюдающаяся близость значений ΔG ступенчатого присоединения протонов в полиоксометаллат-анионах с различным строением может указывать на одинаковые позиции их присоединения в структурах.

3.5. Микробиологические исследования действия растворов $Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W)

Начиная с первого клинического использования $(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]\cdot 14H_2O$ у панциентов со СПИД [166-167], полиоксометаллаты привлекают особое внимание к исследованию их биологической активности, и находят свое применение в противоопухолевых и антивирусных препаратах [168-169]. Учитывая, что гетерополивольфраматы также проявляют ярковыраженую антибактериальное действие [170], были изучены антибактериальные и противогрибковые свойства водных растворов $Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W) с концентрациями $5\cdot10^{-2}$; 10^{-2}; $5\cdot10^{-3}$; 10^{-3}; $5\cdot10^{-4}$ M по отношению к разным видам микроорганизмов. В качестве контрольных использовали референтные штаммы микроорганизмов: Escherichia coli ATCC 25922,

Enterobacter cloacae №487, Klebsiella pneumoniae №247, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853, Staphylococcus aureus ATCC 25923, Staphylococcus epidermidis №235, Candida albicans №2501. Перечисленные микроорганизмы являются представителями разных групп [171-172]: грамотрицательные палочки из семейства Enterobacteriaceae (E. coli, E. cloacae, K. pneumoniae), P. aeruginosa относятся к неферментирующим грамотрицательным бактериям, грамположительные коки S. aureus и S. epidermidis относятся к семейству Micrococcaceae, а дрожжеподобные грибы C. albicans – к семейству Criptococcaceae. Для сравнительного эталона был приготовлен контроль: в чашку Петри с мясо-пептонным агаром (МПА) без добавления растворов ГПВА и ГПМА были сделаны посевы всех исследуемых микроорганизмов, рост которых при условиях проведения эксперимента был однозначно зафиксирован.

Добавление к питательной среде растворов $Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O всех концентраций не влияло на рост указанных бактерий и грибов (рис. 3.13 а).



а) б)

Рис. 3.13. Антибактериальное действие растворов $Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O (а) M = W; б) M = Mo) разных концентраций на референтные штаммы микроорганизмов: 1) Escherichia coli ATCC 25922; 2) Enterobacter cloacae №487; 3) Klebsiella pneumoniae №247; 4) Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853; 5) Staphylococcus aureus ATCC 25923; 6) Staphylococcus epidermidis №235; 7) Candida albicans №2501; К – контрольная чашка Петри с МПА без добавления веществ

Растворы $Ni^{2+} – MoO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O также не проявляют антимикробных свойств по отношению к семеству Enterobacteriaceae, P. aeruginosa, однако, имеют выраженное ингибирующее (существенное, но не полная задержка роста) противогрибковое действие относительно C. albicans при концентрациях: $5·10^{–2}$, $10^{–2}$, $5·10^{–3}$ моль/л (рис. 3.13 б).

Отсутствие анибактериальных свойств у анионов $[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{4–}$ (M = Mo, W) может быть обусловлено их зарядом. Так при исследовании воздействия ГПВА на граммотрицательные Helicobacter pylori [173] показано, что что наибольшее антибактериальное действие оказывают ГПА с большим отрицательным зарядом: $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ и $[KSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$, а анионы структурного типа Кеггина и Пикока-Викли, обладают слабовыраженным действием.

3.6. Выводы к разделу 3

1. Установлено, что в системе $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O протекают гидролиз Co^{2+} и реакции поликонденсации с образованием изополивольфрамат-анионов $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10–}$; $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9–}$; $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8–}$; $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7–}$; $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6–}$ и гетерополианионов $[CoW_{12}O_{40}]^{6–}$. Со временем из раствора кристаллизуется паравольфрамата Б кобальта $Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]·34H_2O$.

2. Показано, что в системах $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W) протекают процессы образования гетерополиметаллоникелат(II)-анионов $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)–}$ (M = Mo, W) и изополианионов (M = Mo – $H[Mo_7O_{24}]^{5–}$; $Mo_8O_{24}^{4–}$; $H[Mo_8O_{24}]^{3–}$; M = W – $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10–}$; $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8–}$; $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7–}$; $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6–}$), а со временем кристаллизуются гетерополиметаллоникелаты(II) натрия $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]·16H_2O$ (M = Mo, W).

3. Для процессов образования изо- и гетерополианионов в растворах систем $Co^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O и $Ni^{2+} – MO_4^{2–} – H^+$(Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W), рассчитаны концентрационные константы образования полианионов и построены диаграммы распределения.

4. Методом Питцера вычисленны логарифмы термодинамических констант $\lg K^0$ реакций образования гетерополианионов со структурой Андерсона и значения стандартных энергий Гиббса их образования $\Delta G^0_{f,298.15}$: $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ ($\Delta G^0_{f,298.15}$ = = –5336 кДж/моль), $H_2[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{2-}$ ($\Delta G^0_{f,298.15}$ = –5397 кДж/моль), $H_3[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{-}$ ($\Delta G^0_{f,298.15}$ = –5435 кДж/моль), $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ ($\Delta G^0_{f,298.15}$ = = –5953 кДж/моль), $H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$ ($\Delta G^0_{f,298.15}$ = –5981 кДж/моль), $H_3[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{-}$ ($\Delta G^0_{f,298.15}$ = –6036 кДж/моль).

РАЗДЕЛ 4
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАМЕТЛЛОНИКЕЛАТОВ(II) S-МЕТАЛЛОВ

Общее уравнение образования изополианионов в подкисленных водных растворах индивидуальных моно-оксоанионов MO_4^{2-} (M = Mo, W) имеет вид:

$$n\ MO_4^{2-} + m\ H^+ \leftrightarrows [H_{m-2k}M_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-} + k\ H_2O.$$

Следует отметить, что состав образующихся в растворе изополичастиц для молибдена и вольфрама при одинаковом мольном отношении $\nu(H^+) : \nu(MO_4^{2-})$ различен [161–162]. Однако, как показали результаты моделирования, добавление Ni^{2+} к подкисленным до Z = 1,00 водным растворам ортомолибдат– и ортовольфрамат–анионов приводит к его взаимодействию как с одинаковыми по составу моно-оксоанионами, так и с образующимися в растворе разными изополианионами, и формированию планарных гетерополианионов $[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$ со структурой Андерсона, отличающихся по строению от индивидуальных ИПА. Последнее было использовано при синтезе кристаллических солей s-металлов с анионом $[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$ (M = Mo, W).

4.1. Синтез и кристаллическая структура $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W)

Как показали результаты моделирования, в растворах систем $Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+ – H_2O$ (M = Mo, W) при кислотности Z = 1,00 происходит образование гетерополигексаметоллоникелат(II)-аниона:

$$Ni^{2+} + 6\ MO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{4-},$$

мольная доля которого в растворе со временем растет, причем, в вольфраматном растворе через 45 дней она достигает 90 мол. %, а в случае молибденовых – только 37 мол. % на 60 день выдерживания. Учитывая последнее, раствор исходных реагентов, взятых в стехиометрическом отношении, при синтезе гетерополигексамолибдоникелата(II) натрия необходимо нагревать при T = 65 °C,

что способствует увеличению скорости реакции. При этом происходит более быстрое образование гетерополисоединения в течение одного месяца, тогда как в растворе без начального термостатирования кристаллический осадок образуется только через 3 месяца после сливания исходных компонентов.

Точные *методики синтеза монокристаллов* $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W):

– Для получения $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ к раствору Na_2WO_4 (C_W = 0,4000 моль/л, V = 25,0 мл) добавляли 60 мл воды и при интенсивном перемешивании приливали по каплям раствор HNO_3 (C = 0,4411 моль/л, V = 23,12 мл). К полученному раствору с Z = 1,02 приливали раствор $Ni(NO_3)_2$ (C = 0,1480 моль/л, V = 2,25 мл) до соотношения C_W:C_{Ni} = 6:1, причем следующую порцию нитрата никеля приливали только после растворения образующегося осадка, и через 1 месяц из раствора вырастали монокристаллы (Выход: 62 %).

– Для синтеза $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ навеску $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ (2,4195 г, 0,01 моль) растворяли в 70,67 мл H_2O, затем по каплям при перемешивании добавляли раствор HNO_3 (C = 0,4411 моль/л, V = 22,67 мл) до значения кислотности $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 1,00$. К полученному раствору при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор $Ni(NO_3)_2$ (C = 0,2504 моль/л, V = 6,66 мл). Раствор зеленого цвета термостатировали при T = 65 °C и перемешивали 30 мин, в результате чего он приобретал голубую окраску. Далее раствор оставляли при комнатной температуре плотно закрытым и через 2 недели наблюдали образование белого ватоподобного осадка и голубого порошка, которые в течение 15 дней полностью превращались в ярко–голубые кристаллы (Выход: 57 %).

Состав голубых кристаллов, выделенных из растворов систем $Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+$(Z = 1,00)– H_2O (M = Mo, W), определенный по результатам химического анализа, представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Результаты химического анализа

	Na_2O	NiO	MO_3	H_2O
Найдено, масс. %	6,3	4,0	71,9	17,6
Рассчитано для $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$, масс. %	6,4	3,9	72,0	17,7
Найдено, мас. %	8,8	5,2	61,9	24,7
Рассчитано для $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$, масс. %	8,8	5,3	61,5	24,4

В составе выделенных солей идентификация и отнесение анионов к структурному типу Андерсона сделаны на основе ИК–спектроскопического анализа (рис. 4.1). В структуре аниона имеется 6 *цис*–MO_2 групп и 6 мостиковых групп M–O–M, а центральный октаэдр занят гетероатомом. При полной симметрии аниона $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$ (X – гетероатом, M – Mo, W) D_{3d} ИК–спектр должен характеризоваться 24 колебаниями активными в ИК-спектре: $\Gamma_{ИК}=9A_{2u}+15E_u$ [173], хотя, многие из них могут не проявляться в спектре вследствие низкой интенсивности или вырождения.

В ИК–спектре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (рис. 4.1 а) колебания концевых связей W=O проявляются в области ~955 см$^{-1}$. Полоса поглощения в области 884 см$^{-1}$, которую иногда необоснованно относят к колебаниям концевых связей W=O [34, 174], а также полосы в области 470–700 см$^{-1}$ соответствуют валентным и деформационным асимметричным и симметричным колебаниям мостиковых фрагментов W–O–W, W–O–Ni. В ИК–спектре $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (рис. 4.1 б) также фиксируются характеристичные колебания при 467, 583, 635, 706, 882, 914 и 931 см$^{-1}$, относящиеся, как и в случае вольфрама, к колебаниям в молибден-кислородном каркасе гетерополианиона. Полосы поглощения при 1620–1660 см$^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям H–O–H и свидетельствуют о наличии в составе соединения различных по прочности связывания молекул воды, а при 3300–3600 см$^{-1}$ – валентным колебаниям связей O–H в молекулах H_2O и в OH–группах структурного фрагмента $Ni(OH)_6$ гетерополианионов. ИК-спектр

$Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ по характеру колебаний молибден-кислородного каркаса совпадает с описанными в [89, 93] ИК-спектрами солей с анионом $[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$, а ИК-спектр $Na_4[Ni(OH)_6Wo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ в области колебаний вольфрам-кислородного каркаса с описанным в [96].

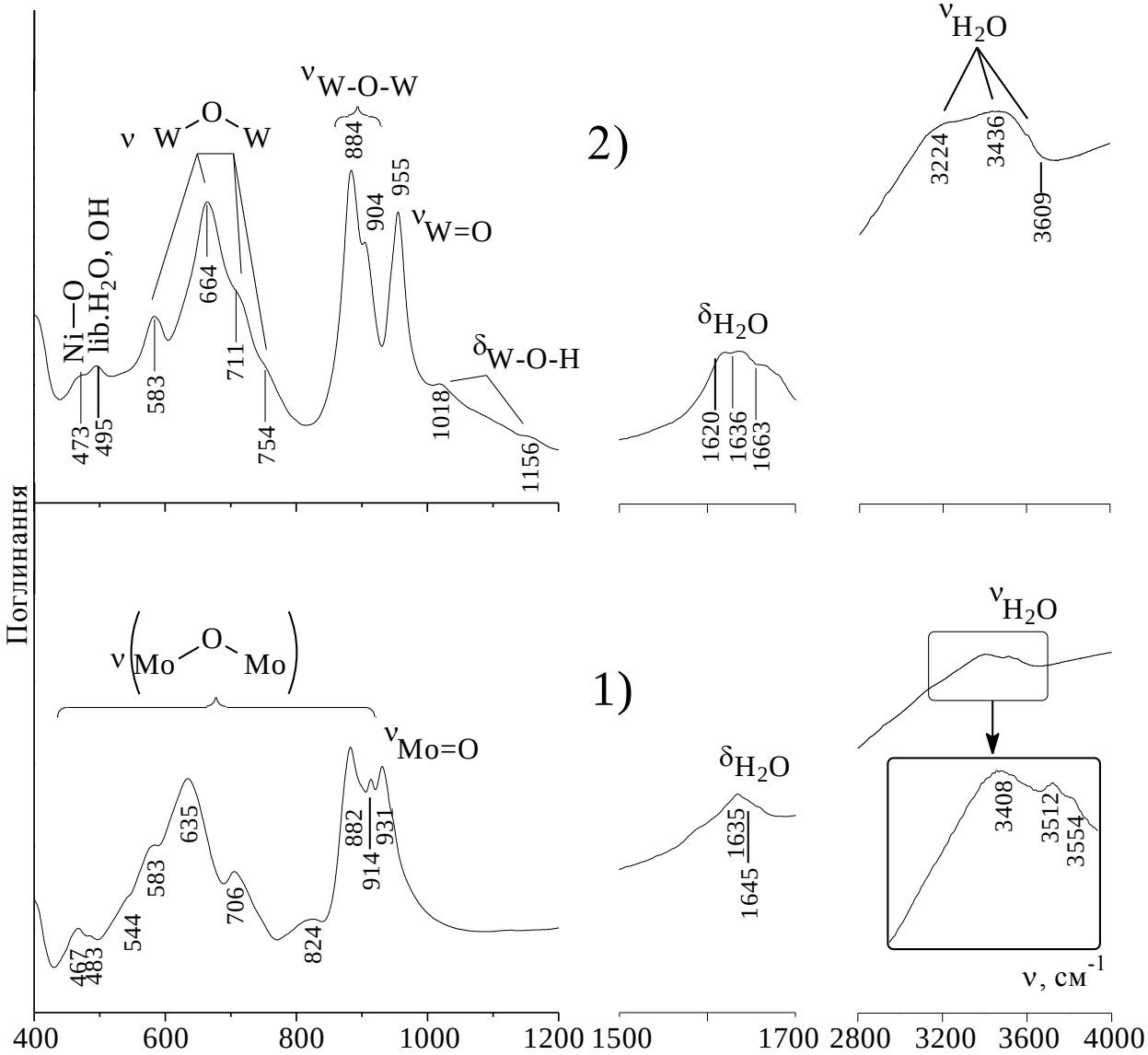


Рис. 4.1. ИК-спектры $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$: 1) M – Mo; 2) M – W

Изучение морфологии поверхности методом SEM показало, что кристаллы $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ имеют гладкую, однородную поверхность (рис. 4.2 а). Большое количество трещин на поверхности, скорее всего, вызвано удалением кристаллогидратной воды во время съемки. Перетирание кристаллов

$Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (15 мин., агатовая ступка) приводит к получению порошка с размерами зерен в пределах 200–400 нм (рис. 4.2 б).

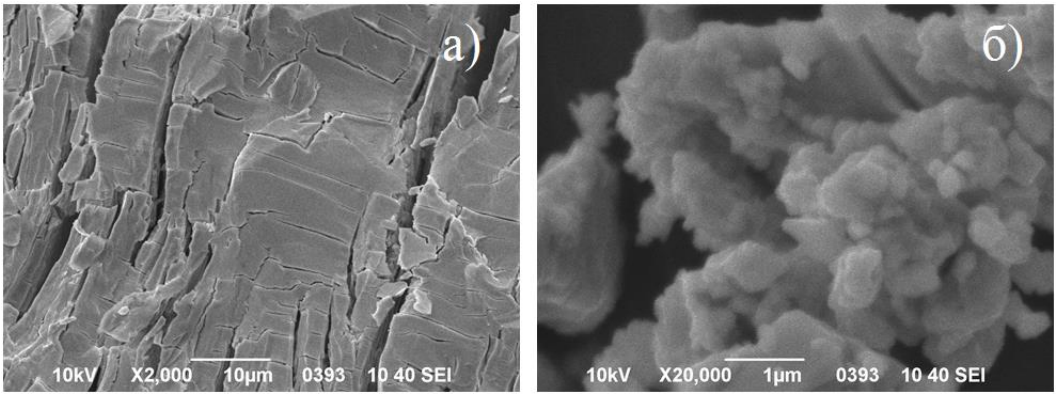


Рис. 4.2. SEM–изображение поверхности $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ а) кристалла, (×2 000 раз); б) порошка (×20 000 раз)

Равномерный контраст поверхности в режиме BEC свидетельствует об однофазности полученной соли (рис. 4.3).

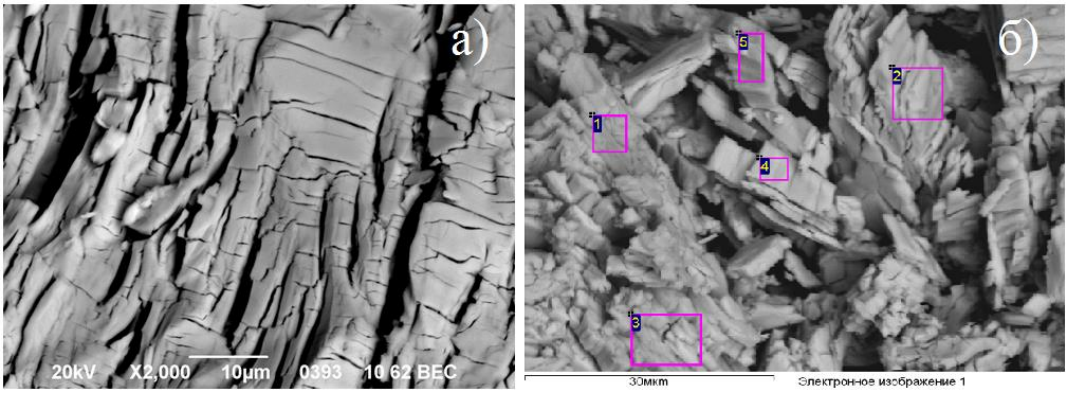


Рис. 4.3. Изображение поверхности порошка $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ а) в режиме BEC; б) с указанием областей, в которых выполнен элементный анализ (табл. 4.2)

Рентгеноспектральный микроанализ был сделан в разных областях поверхности (рис. 4.3б) порошка с различной площадью (от 3,4 × 3,0 до 8,4 × 6,7 мкм). Результаты элементного анализа (табл. 4.2) в достаточной для такого анализа мере идентичны с результатами классического химического анализа и дают для гетерополисоли $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ мольное соотношение элементов Na : Ni : W = 3,94:1,00 : 5,97, (вычисленное Na : N i : W = 4 : 1,00 : 6,00).

Таблица 4.2

Мольное соотношение* элементов Na : Ni : W в разных областях поверхности порошка $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

	ν(Ni)	ν(Na)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	4	6,00
Область 1	1	3,86	5,90
Область 2	1	3,95	5,89
Область 3	1	4,09	5,94
Область 4	1	3,94	6,11
Область 5	1	3,87	5,99
Среднее значение		3,94	5,97
Стандартное отклонение, S		0,092	0,090

* – соотношение пересчитано на 1 моль атомов Ni для упрощения

На микрофотографиях порошка $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Na Kα1–2, Ni Kα1, W Mα1, O Kα1) отсутствуют области с разной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Ni, Na, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов (рис. 4.4.).

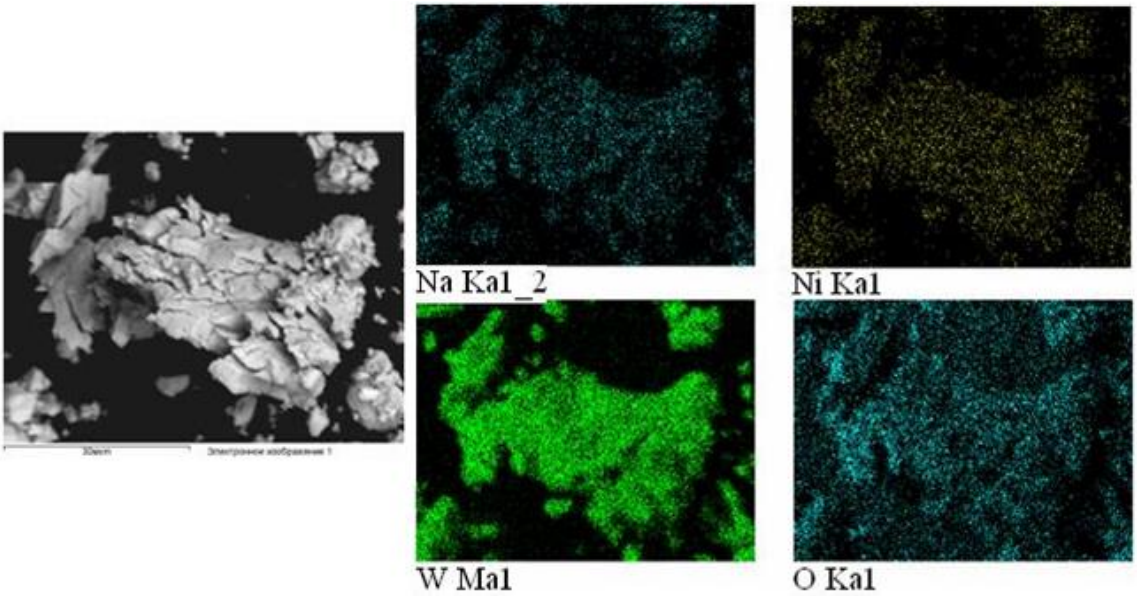


Рис. 4.4. Поверхность $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Na Kα1–2, Ni Kα1, W Mα1, O Kα1)

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединения $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W) являются изоструктурными. Основные кристаллографические данные представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Кристаллографические данные $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W)

Соединение	M = Mo	M = W
Формула	$H_{38}Mo_6Na_4O_{40}Ni$	$H_{38}Na_4NiO_{40}W_6$
Молекулярная масса M_r	1404,61	1932,07
Симметрия	триклинная	триклинная
Простр. группа симметрии	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
T, K	293	293
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	1
$\rho_{выч}$, г/см^3	2,559	3,510
μ(MoKα), мм$^{-1}$	2,672	19,470
F(000)	682	874
Пределы сканирования, °	3,41° ≤ θ ≤ 31,82	2,69° ≤ θ ≤ 45,71
Пределы индексов	$-11 \le h \le 11$, $-15 \le k \le 14$, $-17 \le l \le 17$	$-16 \le h \le 16$, $-21 \le k \le 21$, $-24 \le l \le 24$
Отражений измер./независ./набл. с I>2σ(I)	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)

Структура $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении [175]. Атомы водорода найдены в разностном синтезе и уточнены в изотропном приближении с наложением геометрических ограничений.

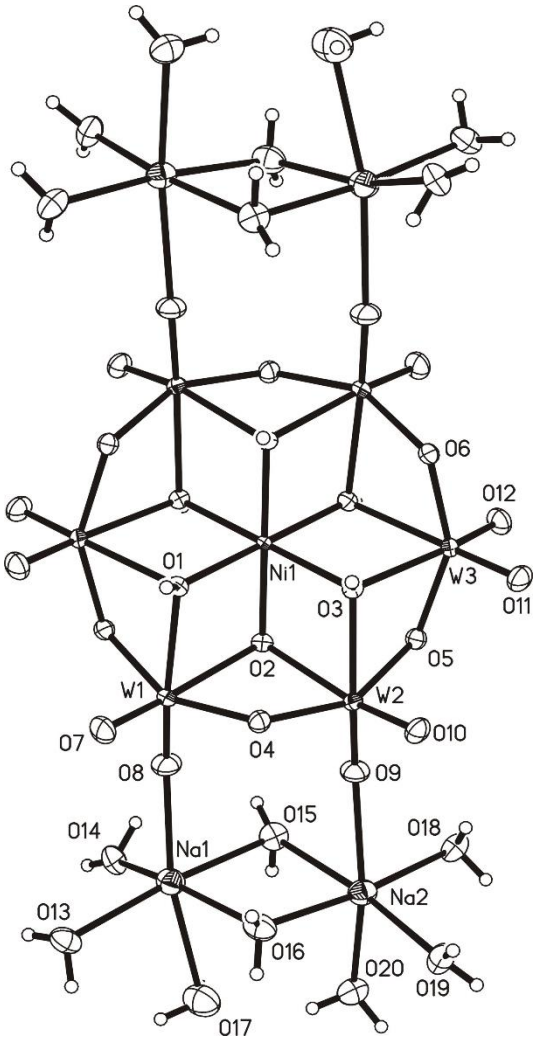


Рис. 4.5. Строение аниона и координация Na в $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot16H_2O$ (M = Mo, W). Нумерация только для симметрически независимых атомов

Структура $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot16H_2O$ так же решена прямым методом, для ее уточнения по методу наименьших квадратов была использована ранее полученная модель вольфрамового аналога, включая координаты атомов водорода. Координаты атомов, основные геометрические характеристики структуры и характеристики водородных связей приведены в Приложениях В и Г. На рис. 4.5 показана схема нумерации и эллипсоиды тепловых колебаний в $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot16H_2O$ (M = Mo, W), а кристаллическая упаковка показана на рис. 4.6. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованной структуре были депонированы в ICSD Database для M = Mo под номером CSD–427508 и для M = W под номером CSD–419883, откуда могут быть получены по запросу на следующем интернет-сайте: http://www.fiz–karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

В структурах $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot16H_2O$ (M = Mo, W) все атомы металлов находятся в октаэдрическом окружении. При этом координационная сфера Ni состоит только из OH–групп, атомов M — из атомов O и тех же OH–групп; атомы Na соединены с гетерополианионом через терминальные атомы O полианиона (O8, O9) и окружены молекулами H_2O, так что октаэдры NaO_6 соединяются в пары посредством общего ребра. При упаковке в кристалл гетерополианионы $[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$ располагаются в плоскостях, параллельных $(1\,\bar{1}\,0)$, и слои полианионов чередуются со слоями из сдвоенных октаэдров $[Na_2(\mu–H_2O)_2(H_2O)_6(O)_2]$ в направлении оси *y*.

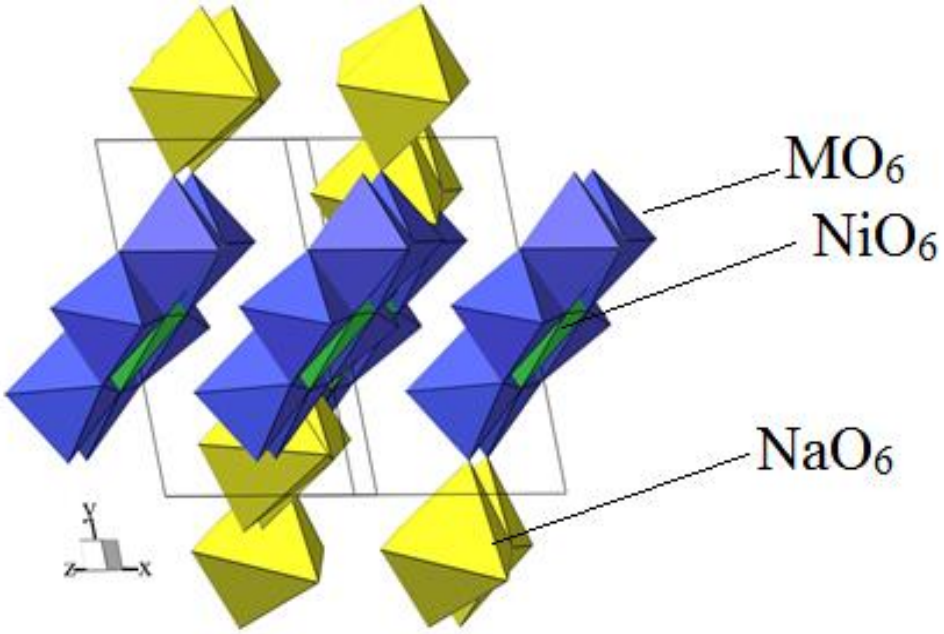


Рис. 4.6. Кристаллическая упаковка в $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W)

Все атомы O, за исключением O8 и O9, входящих в координационную сферу атомов M и Na, участвуют в образовании трехмерной системы водородных связей в структуре (рис. 4.7, Приложения В и Г).

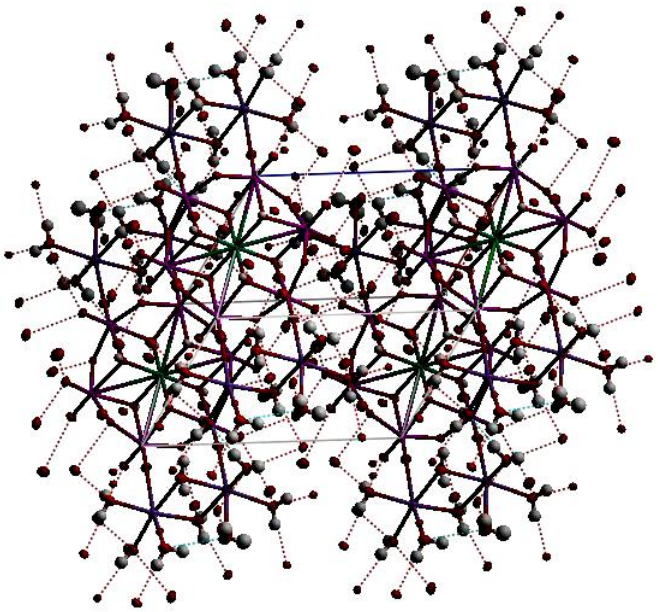


Рис. 4.7. Трехмерная система водородных связей в структуре $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W)

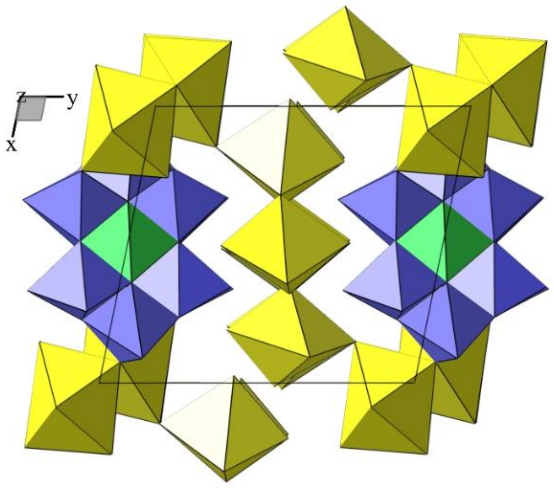


Рис. 4.8. Кристаллическая упаковка в $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 13H_2O$ [96]: NaO_6 желтые, WO_6 – синие, $Ni(OH)_6$ – зеленые

Данные о структуре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ интересно сравнить с недавно опубликованной структурой $Na_4[H_6NiW_6O_{24}]\cdot 13H_2O$ [96] (рис. 4.8). Кроме различия в количестве кристаллизационной воды, имеются и заметные отличия в строении соли. Так в $Na_4[H_6NiW_6O_{24}]\cdot 13H_2O$ полианион находится в общем положении, а два атома натрия занимают центры симметрии в триклинной ячейке, образуя тройки натриевых октаэдров, попарно имеющих общие ребра. В целом, в структуре [96] натриевые октаэдры располагаются пересекающимися слоями в плоскостях (100) и (010), а полианионы занимают пустоты между слоями. Некоторые различия наблюдаются и в длинах связей в полианионе. Такие различия в значениях длин связей, а также и валентных углов можно в первую очередь объяснить большим разбросом их абсолютных значений в нецентросимметричном полианионе в случае $Na_4[H_6NiW_6O_{24}]\cdot 13H_2O$ (2,111–2,305, 1,924–1,988 и 1,707–1,788 Å), в отличие от не сильно отличающихся значений (2,2297–2,2432, 1,9152–1,9587 и 1,7236–1,7443 Å) в симметричном $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$. Вполне естественно, что в этом случае наблюдается укорочение расстояний между атомами вольфрама и мостиковыми атомами кислорода в случае $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$.

Сопоставление некоторых структурных параметров для изоструктурных гетерополисоединений $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo и W) приведено в табл. 4.4. Анализ показывает, что "теоретически прямые" углы в октаэдрах MO_6 лежат в пределах 71,58° – 104,62° (M = Mo) и 71,13° – 104,04° (M = W), что свидетельствует о значительном искажении этих октаэдров в планарном гетерополианионе со структурой Андерсона.

Таблица 4.4

Длины связей и валентные углы в $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W)

	M = Mo	M = W
Длины связей, Å		
M—O_c (O_c = O1 – O3) M—O_b (O_b = O4 – O6) M—O_t (O_t = O7 – O12)	2,2230 – 2,2388 1,9115 – 1,9724 1,7087 – 1,7260	2,2297 – 2,2432 1,9152 – 1,9587 1,7236 – 1,7443
Валентные углы, град.		
цис–O—M—O (среднее)	71,58 – 104,62 (89,25)	71,13 – 104,04 (89,25)
транс–O—M—O (среднее)	151,37 – 164,02 (158,42)	150,48 – 164,43 (158,25)
цис–O—Na—O (среднее)	74,39 – 106,87 (89,87)	74,84 – 105,64 (89,84)
транс–O—Na—O (среднее)	161,49 – 174,57 (168,47)	160,12 – 174,71 (168,39)
O—Ni—O (среднее)	82,40 – 97,60 (89,34)	82,40 – 97,60 (90,0)

4.2. Термические превращения $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

На дериватограмме $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (рис. 4.9) фиксируется несколько температурных областей потери массы: 55-100-115°C; 115-138-155°C; 160-215-225ºC; 270-445ºC. На кривой ДТА наблюдаются экстремумы для эндо-эффектов при T = 70, 105, 140, 215, 270-445ºC (широкий) и экзо-эффекты при T = 455, 515 и 540ºC. Эндо-эффекты сопровождаются потерями массы, которые вызваны дегидратаций соединения.

Для уточнения достаточно широких температурных интервалов эндо-эффектов, полученных при нагревании гетерополисоли в динамическом режиме, было проведено точечное прокаливание в стационарном режиме. Прокаливание

соли при температуре 70ºС сопровождается потерей первых 9 молекул H_2O (табл. 4.5, рис. 4.10).

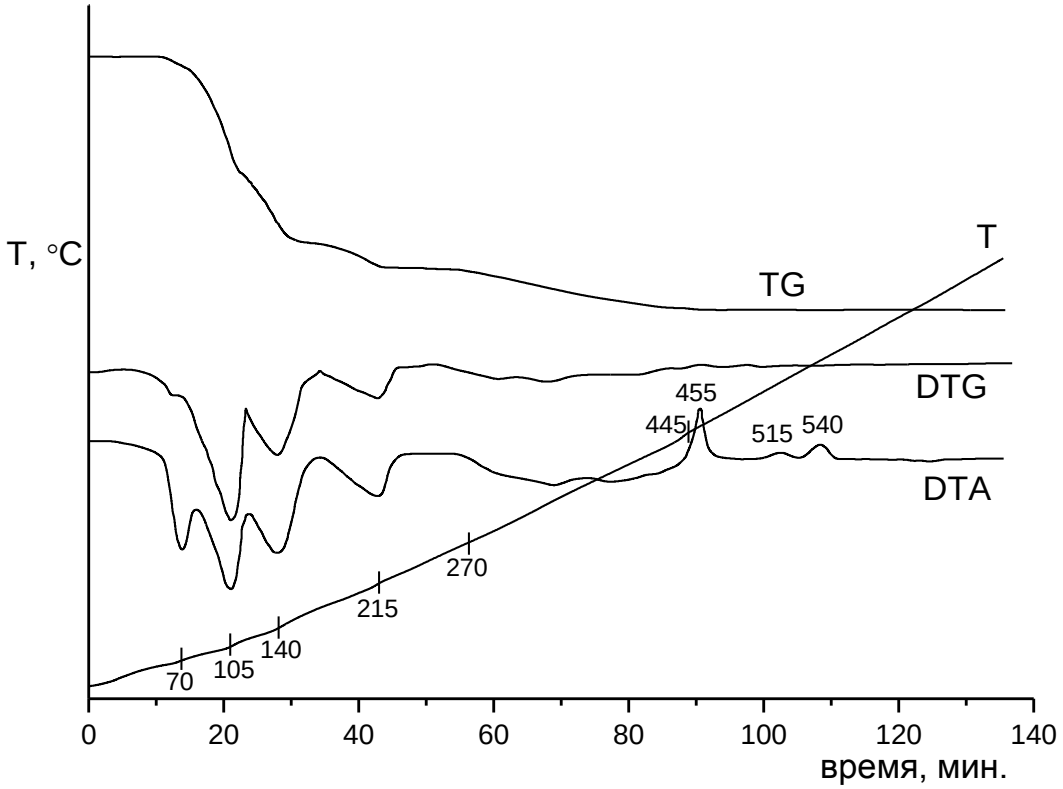


Рис 4.9. Дериватограмма $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

Таблица 4.5

Результаты термического анализа $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

Температура прокаливания, °С	Потеря воды, масс. %	Число моль H_2O на 1 моль $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$
70	8,42	9
150	13,23	14
200	14,26	15
300	17,49	19
500	17,55	19

(а) (б) (в)

Рис. 4.10. Фотографии $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$, прокаленных при: а) 100 ^oC; б) 300 ^oC; в) 600 ^oC

Это приводит к образованию кристаллогидрата $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 7H_2O$, в пользу такого предположения говорит то, что ИК-спектр полученной соли в областях 650-670 и 880-960 $см^{-1}$ сохраняет интенсивные колебания, характерные для гетерополианиона со структурой Андерсона (рис. 4.11 (2)). Незначительное смещение максимумов поглощения и различие в интенсивности может быть объяснено изменением как числа молекул воды в структуре соли, так и степенью их участия в образовании водородных связей, что ранее наблюдалось для различных кристаллогидратов изополисолей $Na_6W_7O_{24}\cdot 14H_2O$ [176] и $Na_6W_7O_{24}\cdot 21H_2O$ [177].

Удаление достаточно большого количества воды понижает число водородных связей в структуре, что позволяет более точно зафиксировать валентные колебания ОН–групп в составе аниона которые проявляются в виде узкой полосы при 3507 $см^{-1}$ (рис. 4.12 (2)). Аналогичные валентные колебания ОН–групп фиксируются в ИК-спектрах гидроксиапатита кальция [178] и гидроксида никеля [179].

Удаление следующих 5 молекул воды происходит при температуре 150ºС. Дифрактограмма полученного образца отличается от семиводного кристаллогидрата, полученного при 70ºС (рис. 4.13 (1,2)), тогда как ИК-спектр остается подобным ИК-спектру непрокаленной соли. Данные изменения могут указывать на то, что образуется новый кристаллогидрат $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 2H_2O$, а при дегидратации удалились пять молекул кристаллогидратной воды.

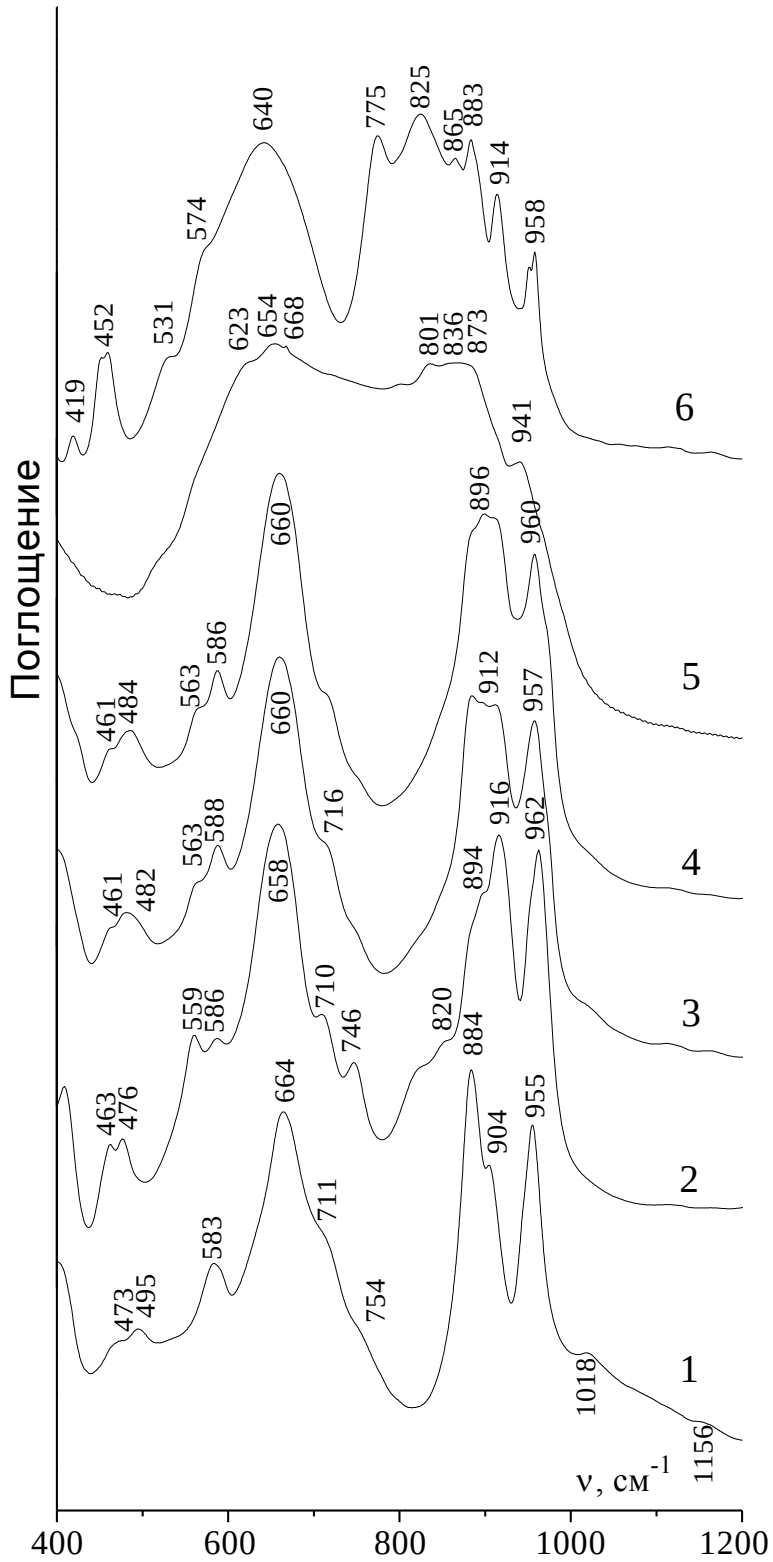


Рис. 4.11. ИК-спектры $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$: 1) воздушно–сухой образец; образец, прокаленный при 2) 70ºС; 3) 150ºС; 4) 200ºС; 5) 300ºС; 6) 500ºС

Потеря еще одной молекулы воды при 200ºС сопровождается образованием нового кристаллогидрата с анионом структуры Андерсона, о чем свидетельствует

характеристичный ИК-спектр образца (рис. 4.11 (4)), и новый набор пиков на его дифрактограмме, который разнится с предыдущими (рис. 4.13 (3)). Полное обезвоживание $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ при 300ºС сопровождается удалением ОН–групп, входящих в координационную сферу никеля, что приводит к разрушению аниона. Дальнейшее повышение температуры не сопровождается потерей массы.

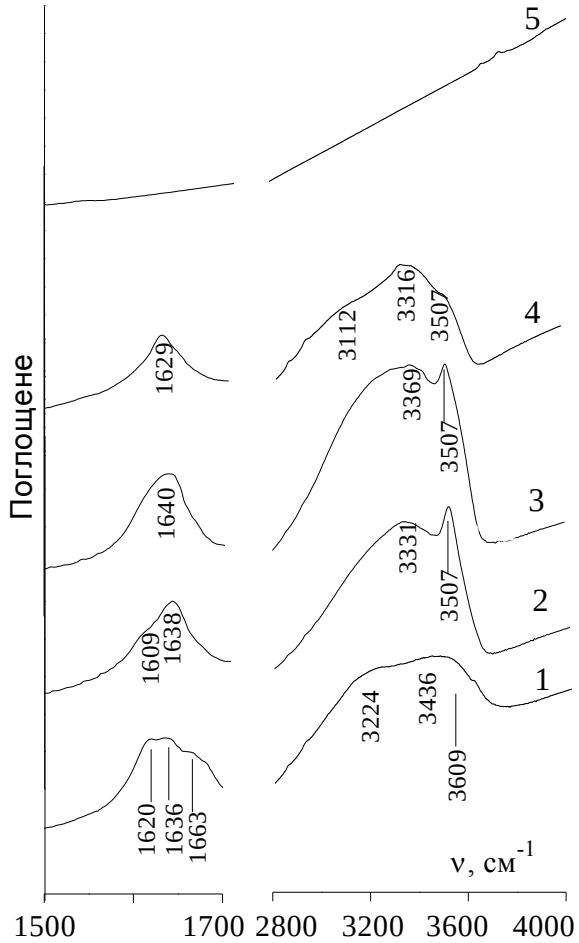


Рис. 4.12. Колебания ОН–групп в ИК-спектре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$: 1) воздушно–сухой образец; соль, прокаленная при 2) 70 ºС; 3) 150 ºС; 4) 200 ºС; 5) 300 ºС

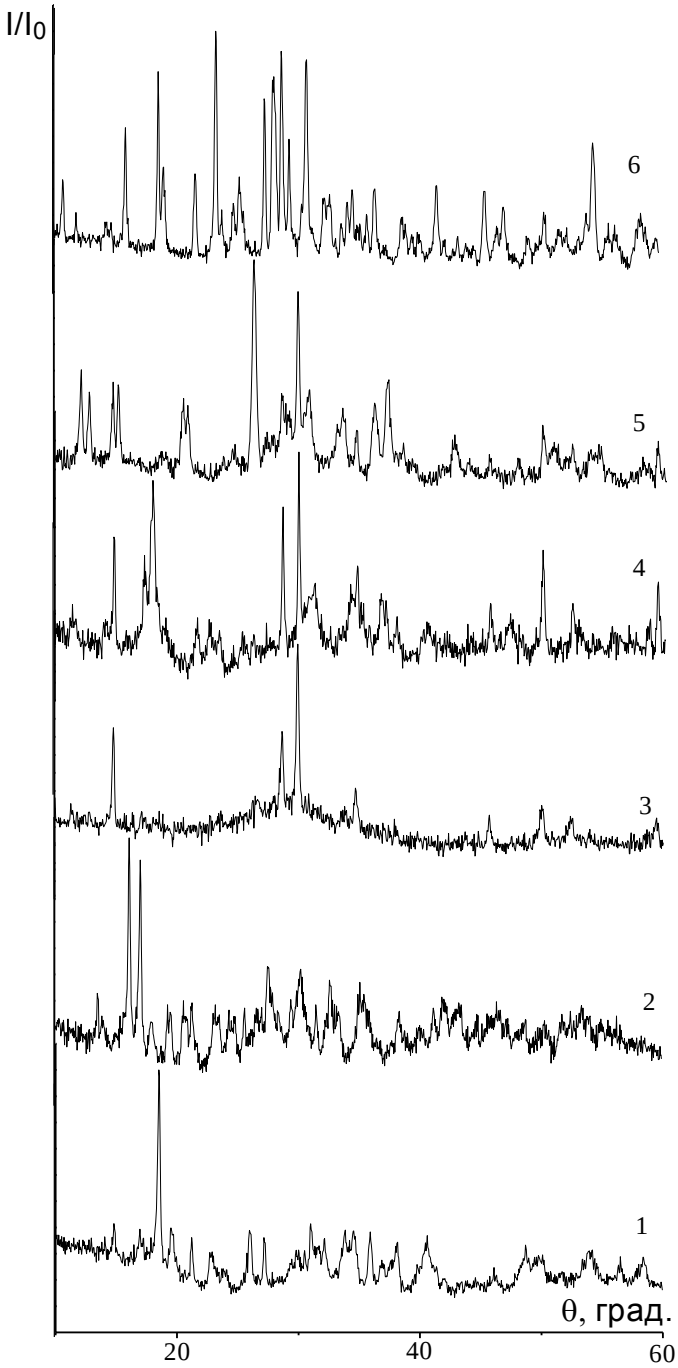


Рис. 4.13. Порошковые дифрактограммы $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$, прокаленного при: 1) 70 ºС; 2) 150 ºС; 3) 200ºС; 4) 300 ºС; 5) 400 ºС; 6) 550 ºС

Сопоставление рентгенограммы образца, прокаленного при 700ºС, с данными [180] показывает, что конечными продуктами термолиза являются дивольфрамат натрия (ICDD PDF № 00-032-1185), тетравольфрамат натрия (ICDD PDF № 00-027-1425) и ортовольфрамат никеля (ICDD PDF № 00-015-755) (рис. 4.14).

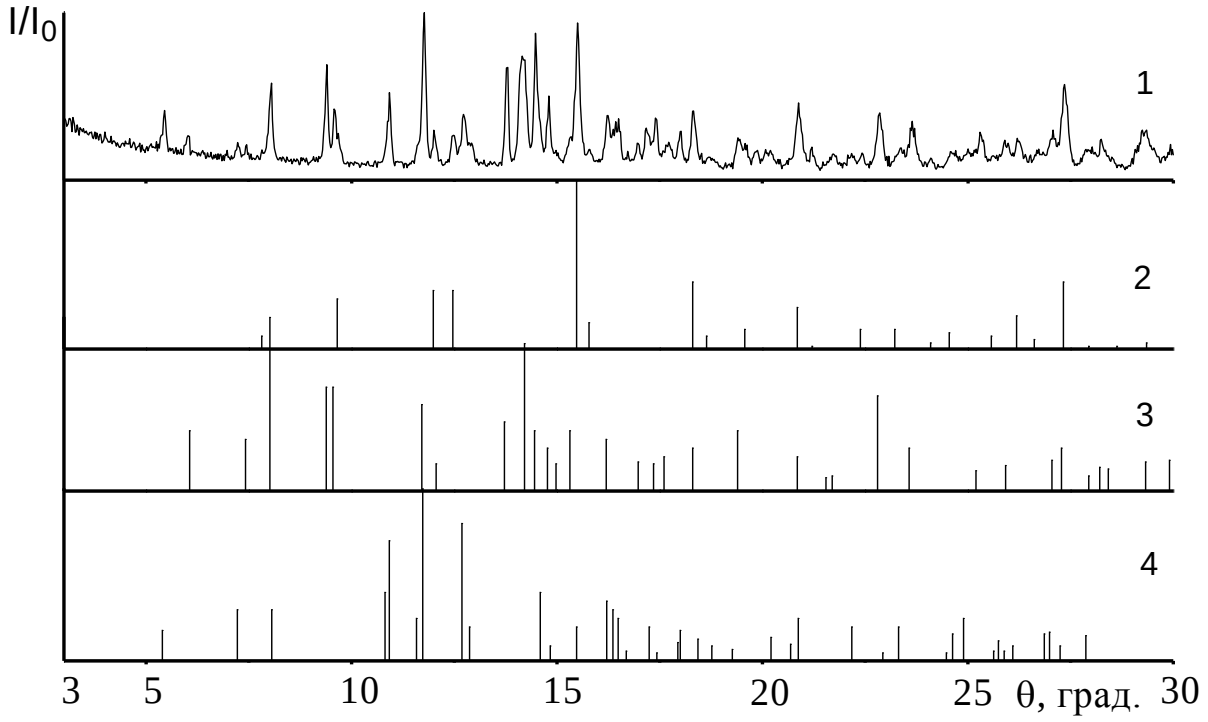


Рис. 4.14. Дифрактограммы: 1) продукты термолиза $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (700ºС); 2) $NiWO_4$; 3) $Na_2W_2O_7$; 4) $Na_2W_4O_{13}$

Рентгенограммы образцов, прокаленных при 500—700ºС, содержат одинаковые рефлексы, что свидетельствует об их идентичности. Кроме того, положение рефлексов на рентгенограмме (рис. 4.13) указывает на то, что в процессе термолиза не удается получить фазу $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 13H_2O$, описанную в [96], а образуются гидраты $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 7H_2O$, $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 2H_2O$, $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot H_2O$.

Максимумы частот поглощения в ИК-спектре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ прокаленного при 550ºС (табл. 4.6) совпадают с частотами колебаний $Na_2W_4O_{13}$, $Na_2W_2O_7$ [181] и $NiWO_4$, причем последний был специально синтезирован в настоящей работе из раствора по реакции: $Ni(NO_3)_2 + Na_2WO_4 \rightarrow NiWO_4 + 2\ NaNO_3$ и прокалён 2 часа при 550ºС.

Таблица 4.6

Частоты максимумов полос поглощения (см$^{-1}$) в ИК-спектре продуктов термолиза $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot16H_2O$

Продукты термолиза (550 ºС) $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot16H_2O$	$NiWO_4$ (прокаленный при 550ºС)	$Na_2W_4O_{13}$ [179]	$Na_2W_2O_7$ [179]
419 ср		418 ср	420 сл
452 пл	452 ср	450 сл	458 ср
460 ср	472 ср	460 сл	
536 пл	538 с		
581 пл		578 ср	
637 с	644 с	620 с	640 с
776 с	706 с	775 с	770 с
827 с	826 с	830 с	820 с
868 ср	876 с		865 ср
884 с		882 с	882 с
915 с			911 ср
951 ср		950 с	949 ср
958 ср			957 ср

По результатам вычисленной потери массы при прокаливании, данных ИК–спектроскопии и РФА предлагается следующая схема термических превращений гетерополисоли $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot16H_2O$ [182]:

$$Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot16H_2O \xrightarrow[-9H_2O]{70^0C} Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot7H_2O \xrightarrow[-5H_2O]{150^0C} Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot2H_2O \xrightarrow[-1H_2O]{200^0C}$$

$$\longrightarrow Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot H_2O \xrightarrow[-4H_2O]{300^0C} \text{Фаза A} \xrightarrow{500^0C} Na_2W_2O_7 + Na_2W_4O_{13} + NiWO_4$$

Схема 4.1.Схема термических превращений $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot16H_2O$.

4.3. Термические превращения $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot16H_2O$

В процессе термолиза $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot16H_2O$ на термограмме (рис. 4.15) фиксируется несколько областей потери массы, обусловленных процессом

дегидратации соединения: 35–65 ºС, 65–115 ºС, 115–150 ºС, 150–250 ºС. На кривой DTA наблюдаются эндо–эффекты при T = 55, 80, 135, 200, 470 ºС и экзо–эффект при T = 270 ºС. Из кривых TG и DTG можно видеть, что потеря массы наблюдается до температуры 250 °С, дальнейшее нагревание приводит к появлению экзо–эффекта при 270 °С, который соответствует кристаллизации продуктов термолиза, а дальнейшее нагревание приводит к появлению эндо–эффекта при 470 °С, не сопровождающегося потерей массы и обусловленного плавлением эвтетктической смеси из продуктов разложения гетерополисоли.

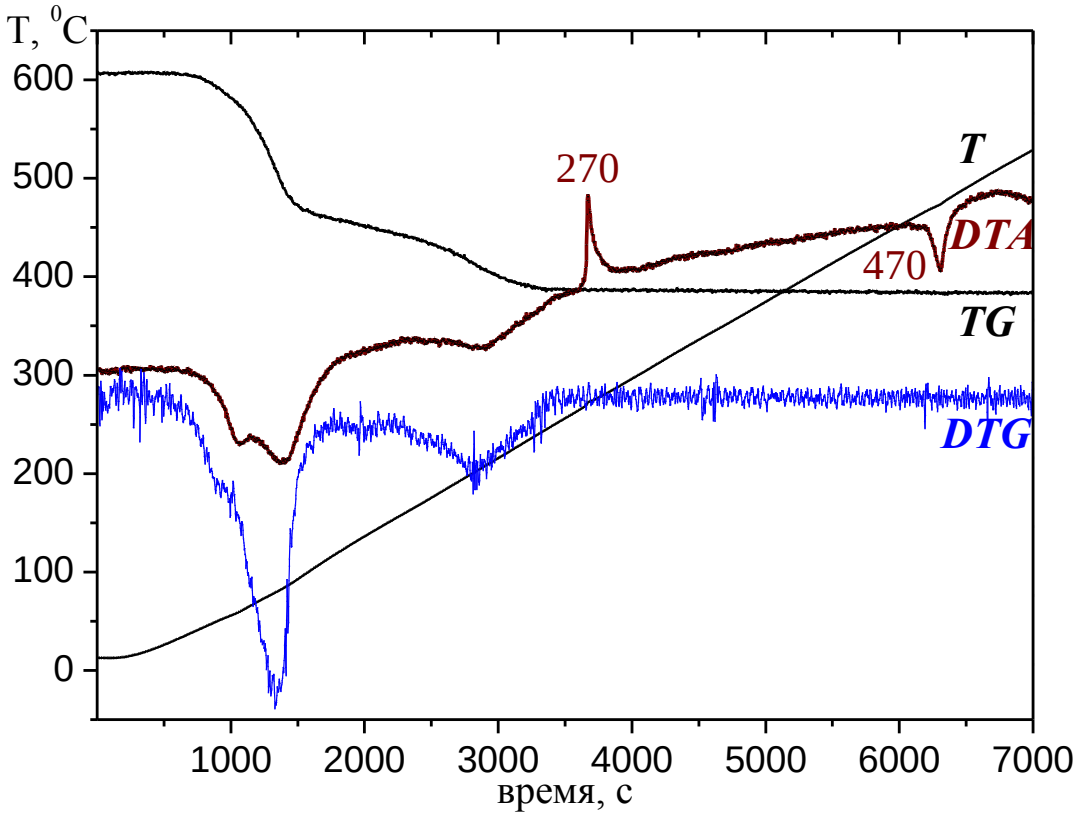


Рис. 4.15. Дериватограмма $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

Для уточнения достаточно широких температурных интервалов эндо-эффектов, полученных при нагревании гетерополисоли в динамическом режиме, как и в случае вольфрамовой соли, было проведено точечное прокаливание в стационарном режиме.

Прокаливание $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ при 50ºС сопровождается потерей 3 молекул воды (табл. 4.7, рис. 4.16) и образованием кристаллогидрата $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 13H_2O$, в пользу чего говорит его ИК-спектр, в котором в области колебаний гетерополианиона наблюдаются полосы идентичные полосам ИК-спектра воздушно-сухого образца (рис. 4.17 (2)).

(а) (б) (в)

Рис. 4.16. Фотографии $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ прокаленного при: а) 80 °С; б) 200 °С; в) 500 °С

Таблица 4.7

Результаты термического анализа $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

Температура прокаливания, °С	Потеря воды, %	Количество молекул H_2O, моль/1 моль $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$
50	3,84	3
80	16,65	13
135	19,21	15
250	24,32	19
300	24,36	19

Как и в случае вольфрамовой соли, с потерей первых 3 молекул воды уменьшается число водородных связей и удается более точно зафиксировать

валентные колебания ОН–груп при 3535 см$^{-1}$ (рис. 4.18 (2)), а удалившуюся воду отнести к слабосвязанной.

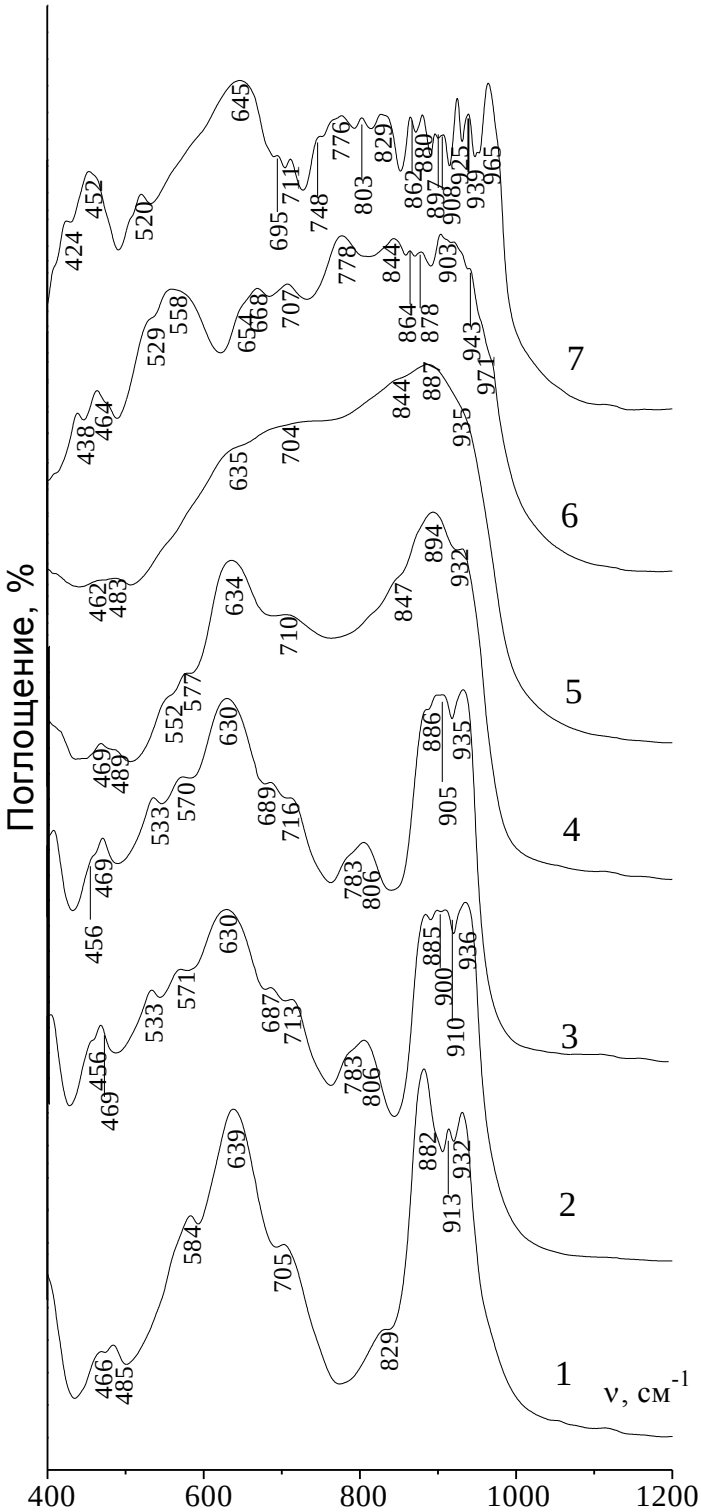


Рис. 4.17. ИК-спектры $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$: 1) воздушно-сухой; прокаленные при 2) 50ºС; 3) 135ºС; 4) 225ºС; 5) 275ºС; 6) 300ºС; 7) 500ºС

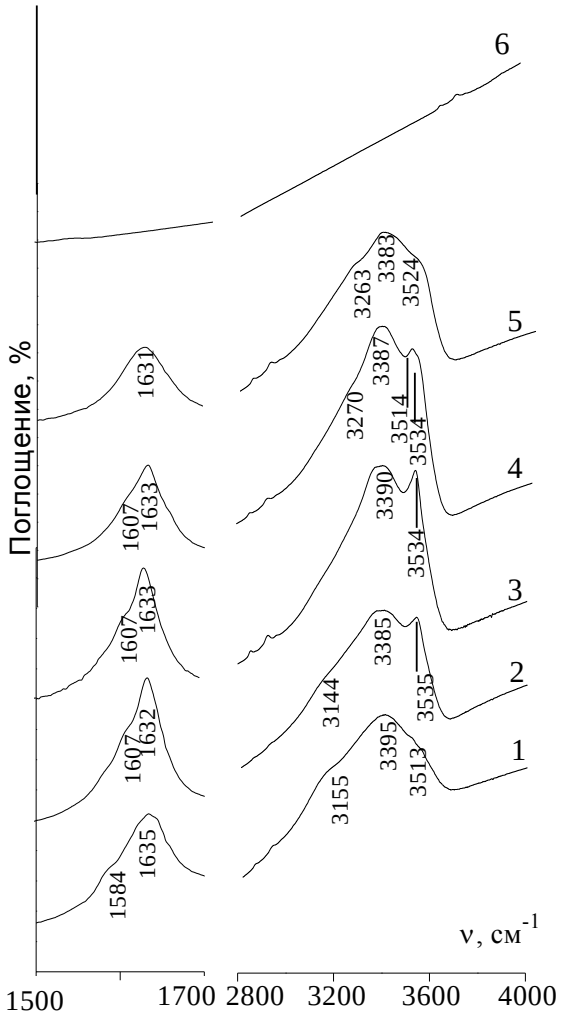


Рис. 4.18. Колебания ОН–групп в ИК-спектрах $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$: 1) воздушно-сухой; прокаленный при 2) 50ºС; 3) 135ºС; 4) 225ºС; 5) 250ºС; 6) 300ºС

Прокаливание гетерополисоли при 80ºС сопровождается потерей следующих 10 молекул води, чему соответствует второй эндо-эффект на кривой ДТА (рис. 4.15).

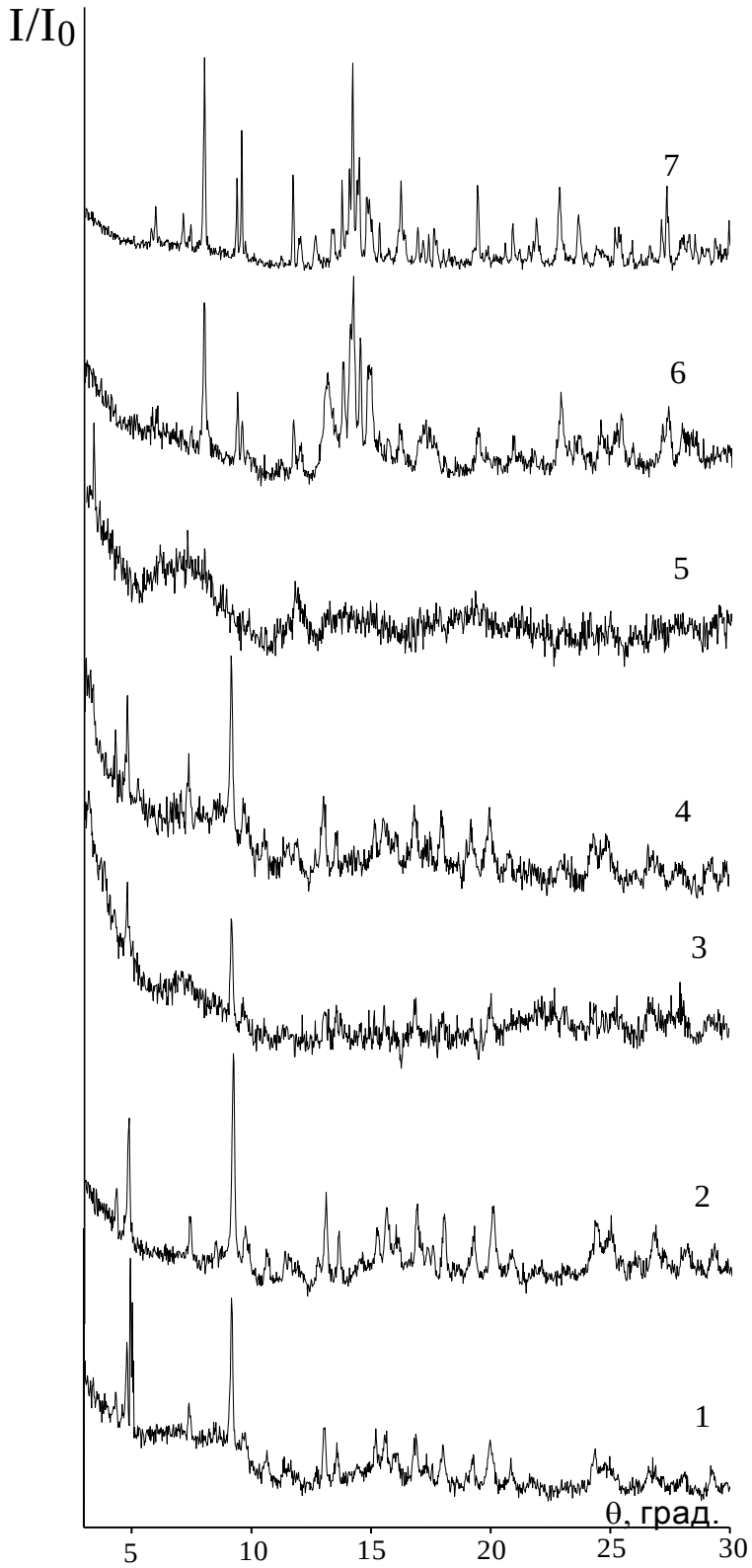


Рис. 4.19. Порошковые дифрактограммы $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ 1) 50ºC; 2) 80ºC; 3) 135ºC; 4) 225ºC; 5) 250ºC; 6) 300ºC, 7) 500ºC

Дифрактограмма полученного образца незначительно, но все же отличается от дифрактограммы $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 13H_2O$, полученного при 50 ºC (рис.4.19 (2)).

ИК-спектр образца, полученного при 80ºС остается таким же как у непрокаленной соли. Такие изменения свидетельствуют об образовании нового кристаллогидрата $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$.

Прокаливание $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ при 135ºС приводит к удалению еще двух молекул воды и сопровождается образованием одноводного кристаллогидрата с анионом структуры Андерсона, на что указывает его ИК-спектр (рис. 4.17 (3)) и набор рефлексов на рентгенограмме, отличающийся от набора рефлексов трехводной соли (рис. 4.19 (3)).

Полное обезвоживание $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ при 250ºС приводит к разрушению гетерополианиона, так как происходит удаление воды из ОН–групп, входящих в координационную сферу никеля. Прокаливание при более высоких температурах (до 500°С) не сопровождается потерей массы. Сравнение рентгенограммы образца, прокаленного при 350ºС, с данными [180] показало, что конечными продуктами термолиза являются димолибдат натрия (ICDD PDF № 01-073-1797), тетрамолибдат натрия (ICDD PDF № 00-028-1112) и ортомолибдат никеля (ICDD PDF № 00-009-0175) (рис. 4.20). Дальнейшее нагревание ведет появлению эндо-эффекта к на кривой DTA при 470 °С, который не сопровождается потерей массы и вызван плавлением продуктов термолиза.

По результатам изучения потери массы при прокаливании, по данным ИК–спектроскопии и РФА предлагается следующая схема термических превращений $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$:

$$Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O \xrightarrow[-3H_2O]{50^0C} Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 13H_2O \xrightarrow[-10H_2O]{80^0C} Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 3H_2O$$

$$\xrightarrow[-2H_2O]{135^0C} Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot H_2O \xrightarrow[-4H_2O]{250^0C} \text{Фаза А} \xrightarrow{350^0C} Na_2Mo_2O_7 + Na_2Mo_4O_{13} + NiMoO_4$$

Схема 4.2.Схема термических превращений $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

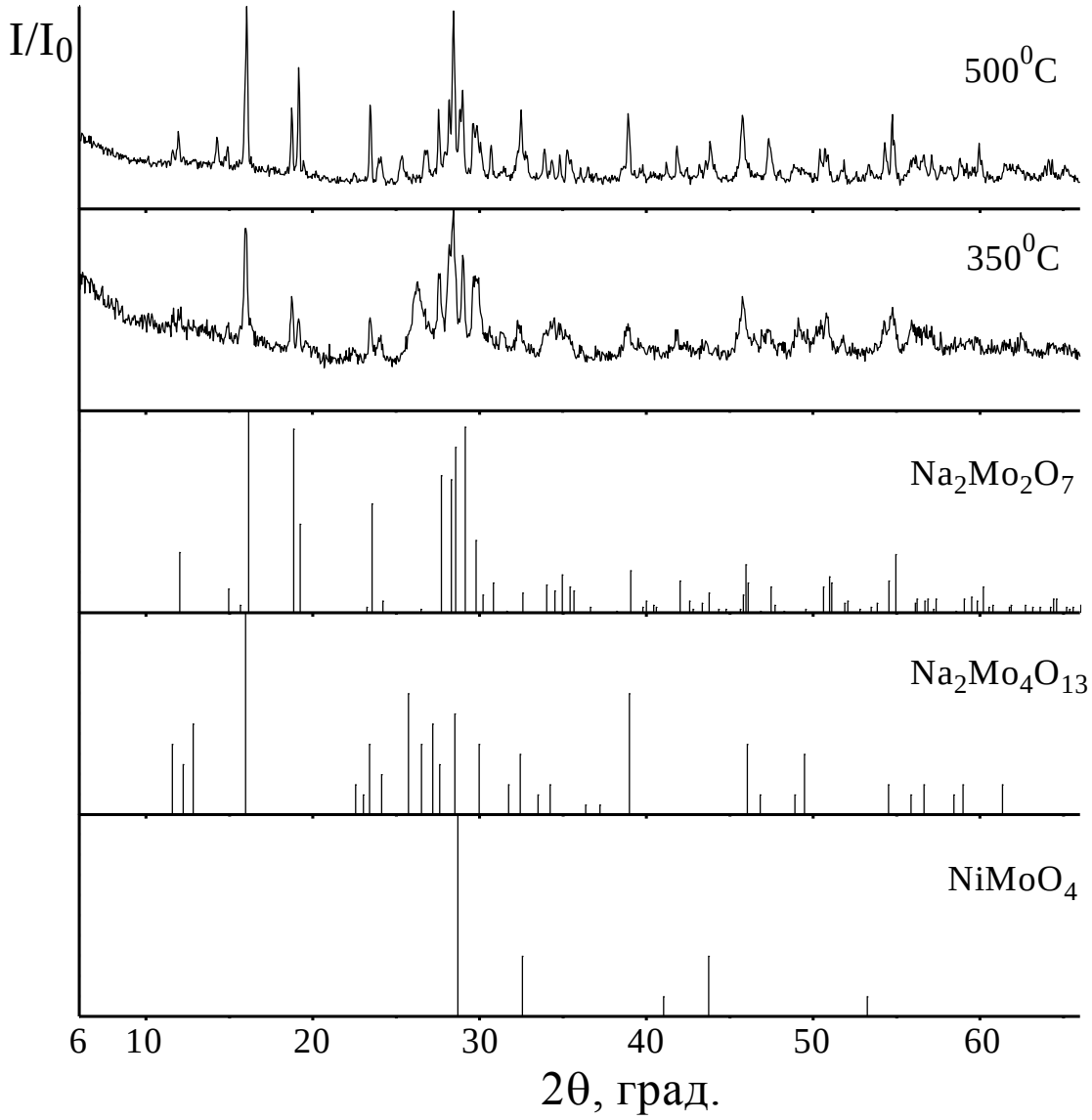


Рис. 4.20. Рентгенограмма продуктов термолиза $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

4.4. Фазообразование в системе $Ni^{2+} – K_2WO_4 – H^+$(Z = 1,00) – H_2O

В процессе синтеза $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ после сливания стехиометрических количеств Na_2WO_4, HNO_3 и $Ni(NO_3)_2$ система сохранялась гомогенной, скорее всего благодаря большей растворимости натриевых солей, и только через 1 месяц наблюдалась кристаллизация гетерополисоли. При использовании K_2WO_4 вместо Na_2WO_4 только при концентрации $C_w < 0,06$ моль/л удается получить гомогенный раствор после добавления $Ni(NO_3)_2$ к подкисленному раствору вольфрамата калия. В растворах систем $Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O$ с

концентрацией $C(K_2WO_4)$ = 0,03 моль/л наблюдается образование голубого мелкокристаллического порошка соли $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ с анионом Андерсона (табл. 4.8), идентифицированным ИК-спектроскопией (рис. 4.18(3)), кристаллы которого имеют слишком маленький размер для проведения рентгеноструктурного анализа. В то же время в растворе с концентрацией K_2WO_4 C_w = 0,01 моль/л спустя две недели после сливания наблюдается образование зеленоватого осадка соли с паравольфрамат Б-анионом, идентификацию которого проводили методом ИК-спектроскопии, а еще через 2 месяца происходит сокристаллизация легко разделяющихся зеленых кристаллов $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и голубых кристаллов $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$, состав которых определяли химическим анализом (табл. 4.8). Такая сокристаллизация подтверждает результаты моделирования, которые указывают на то, что при кислотности Z = 1,00 в растворе присутствует как $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$, так и $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, однако содержание последнего в первые дни после приготовления в 2 раза меньше (рис. 3.4 д), что и приводит к кристаллизации паравольфрамата Б никеля через 2 недели.

Подробная ***методика синтеза*** $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$, монокристаллов $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$:

– Для синтеза $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ 29,56 мл раствора K_2WO_4 (C = 0,2030 моль/л) разбавляли дистиллированной водой (152,07 мл) и подкисляли раствором HNO_3 (C = 0.5166 моль/л, V = 11.61 мл). После этого при интенсивном перемешивании добавляли раствор $Ni(NO_3)_2$ (C = 0,1480 моль/л, V = 6,76 мл). Приблизительно через 2 недели после сливания происходила кристаллизация голубых кристаллов (Выход: 91 %).

– Для синтеза $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ 9,85 мл K_2WO_4 (C = 0,2030 моль/л) разбавляли дистиллированной водой (184,03 мл) и подкисляли раствором HNO_3 (C = 0,5166 моль/л, V = 3,87 мл) до значения кислотности $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 1,00$. Далее по каплям при перемешивании добавляли раствор $Ni(NO_3)_2$ (C = 0,1480 моль/л, V = 2,25 мл). Приблизительно через две недели после сливания наблюдали образование мелкокристаллического осадка

зеленого цвета. В полученном маточном растворе еще через 2 месяца образовывались зеленые и голубые кристаллы $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ (Выход: 15 %) и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ (Выход: 72 %).

Таблица 4.8

Результаты химического анализа

	K_2O	NiO	WO_3	H_2O
Найдено, масс. %	10,0	4,3	77,9	7,0
Рассчитано для $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$, масс. %	10,4	4,2	78,1	7,1
Найдено, масс. %	7,5	4,2	76,1	24,0
Рассчитано для $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$, масс. %	7,8	4,1	76,7	24,4
Найдено, мас. %	7,2	5,2	71,8	13,9
Рассчитано для $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$, масс. %	7,4	5,8	72,7	14,1

Следует отметить, что задаваемое соотношение $\nu(Ni^{2+}) : \nu(WO_4^{2-}) = 1 : 6$, необходимое для образования гексавольфрамоникелата, сохраняется только в минорном продукте $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$, тогда как кристаллы $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ с соотношением $\nu(Ni^{2+}) : \nu(WO_4^{2-}) = 1 : 4$ образуются в значительно большем количестве (95 % от общего количества кристаллической фазы) и имеют больший размер. Подобный случай сокристаллизации побочных продуктов $Na_{12}H[(W_5O_{18})Ln(H_2W_{11}O_{39})]\cdot 42H_2O$ (Ln = Gd, Tb) и $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot xH_2O$ при попытке целенаправленного синтеза гетерополисоединений $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2]\cdot xH_2O$ (Ln = Gd, Tb) ранее уже отмечался и описан в [183]. Однако эти кристаллы имели похожую форму, размер и цвет, что затрудняло их разделение.

ИК-спектр $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ (рис. 4.21 (1)) по характеру колебаний вольфрам-кислородного каркаса совпадает с описанным в [184] ИК-спектром

паравольфрамата Б натрия $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 26H_2O$ и паравольфрамата Б никеля $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 37H_2O$ [185].

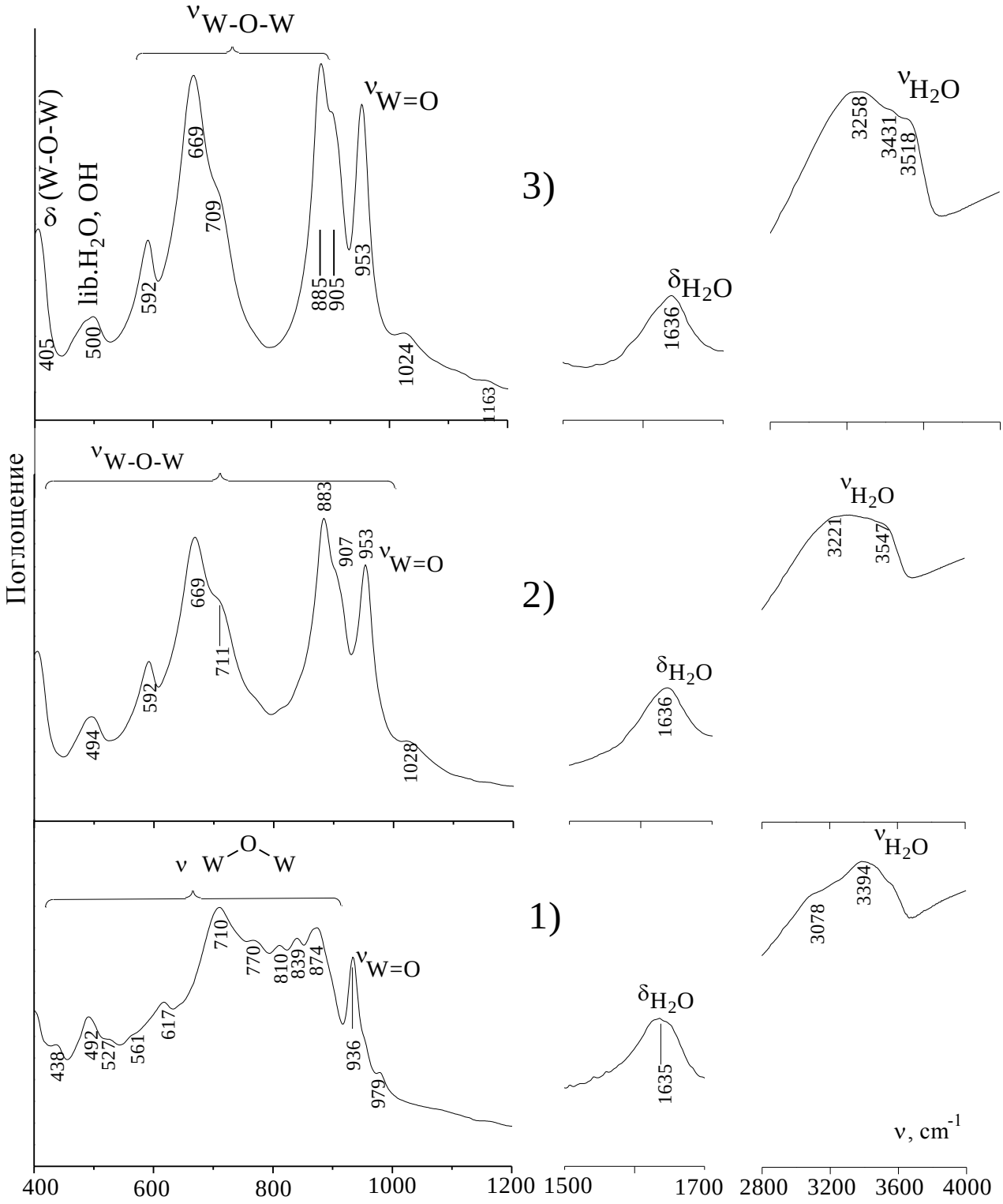


Рис. 4.21. ИК-спектры: 1) $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$; 2) $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$, 3) $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$

В ИК-спектре $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ наблюдаются характеристичные полосы поглощения для W–O–W в области 430-874 $см^{-1}$, соответствующие валентным и деформационным колебаниям вольфрам-кислородного каркаса и полоса поглощения при 936 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям концевых связей W=O. ИК-спектры $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ и $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ (рис. 4.21 (2,3)) аналогичны ИК-спектру $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ [175] (рис. 4.1 а), в них фиксируются характеристичные валентные и деформационные колебания W–O–W, W–O–Ni при 660–670 и 880–910 $см^{-1}$ и полоса поглощения валентных колебаний концевых связей W=O при 953 $см^{-1}$ характерных для гетерополианиона со структурой Андерсона. Колебания в области 1620–1650 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям H—O—H, а 3300-3600 $см^{-1}$ – к валентным колебаниям связей O—H в молекулах H_2O и в октаэдре $Ni(OH)_6$.

4.5. Термолиз $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$

Исследование продуктов термолиза $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$, полученных при прокаливании гетерополисоли при 500 и 800^0C, проведено методами ИК-спектроскопии, РФА (рис. 4.22-4.23) и SEM.

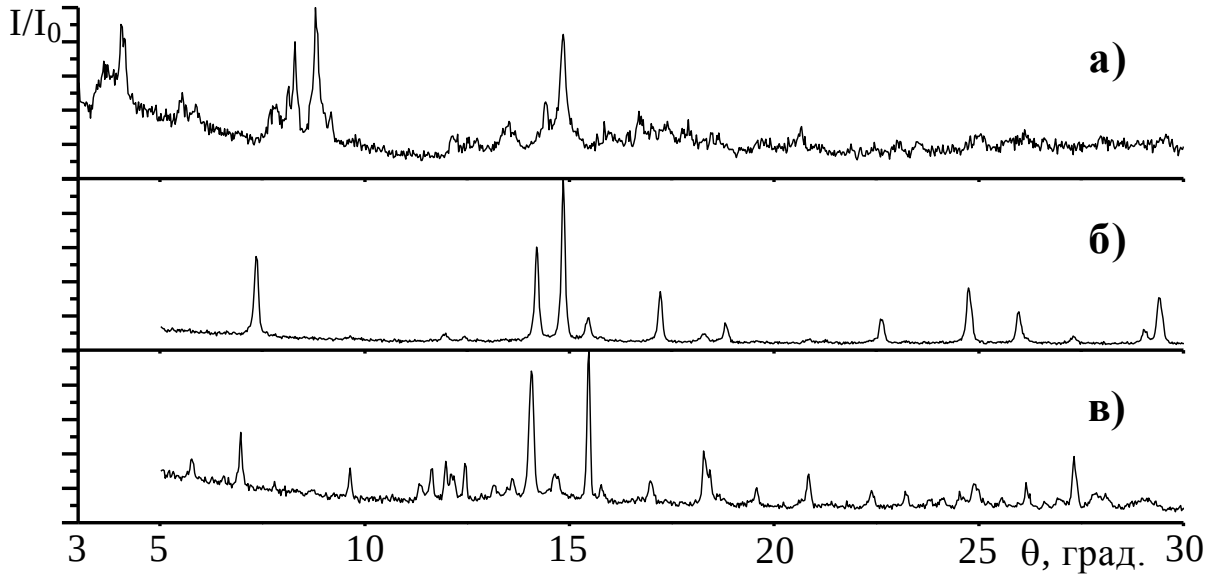


Рис. 4.22. Порошковые дифрактограммы $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$: а) воздушно-сухой; прокаденный 2 часа при б) 500; в) 800ºC

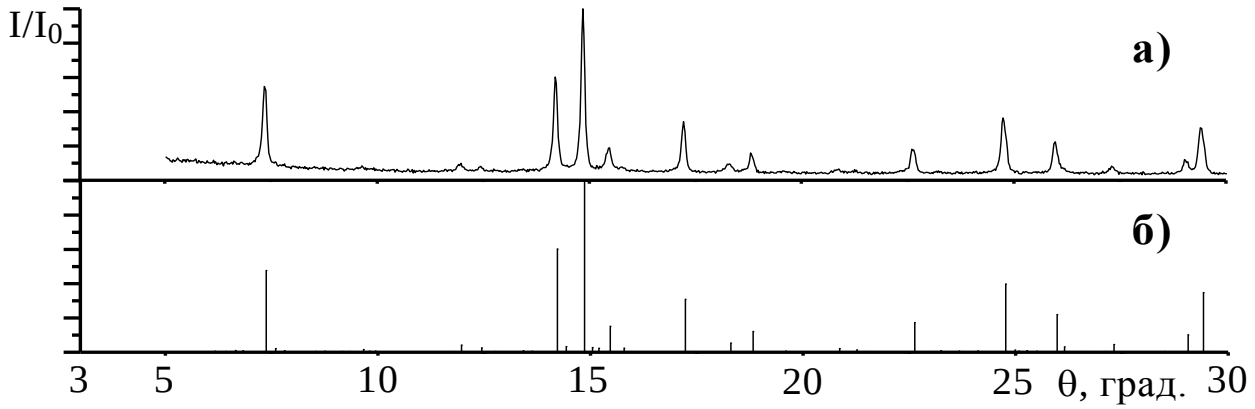


Рис. 4.23. Сопоставление порошковых дифрактограмм: а) продукты термолиза $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ при 500^0C; б) $K_4NiW_6O_{21}$ (ICDD PDF № 00-033-1029) [178]

Анализ результатов РФА (рис. 4.22-4.23) показывает, что после прокаливания $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ при 500^0C происходит полное обезвоживание с образованием только одной фазы $K_4NiW_6O_{21}$ (ICDD PDF № 00-033-1029 [180]) с кубической гранецентрированной структурой типа пирохлора $K_{8/7}Ni_{2/7}W_{12/7}O_6$.

Подтверждением того, что прокаливание при 500°C сопровождается разрушением гетерополианиона является ИК-спектр продуктов термолиза (рис. 4.24 а), который по характеру колебаний не отвечает соединениям с анионом со структурой Андерсона.

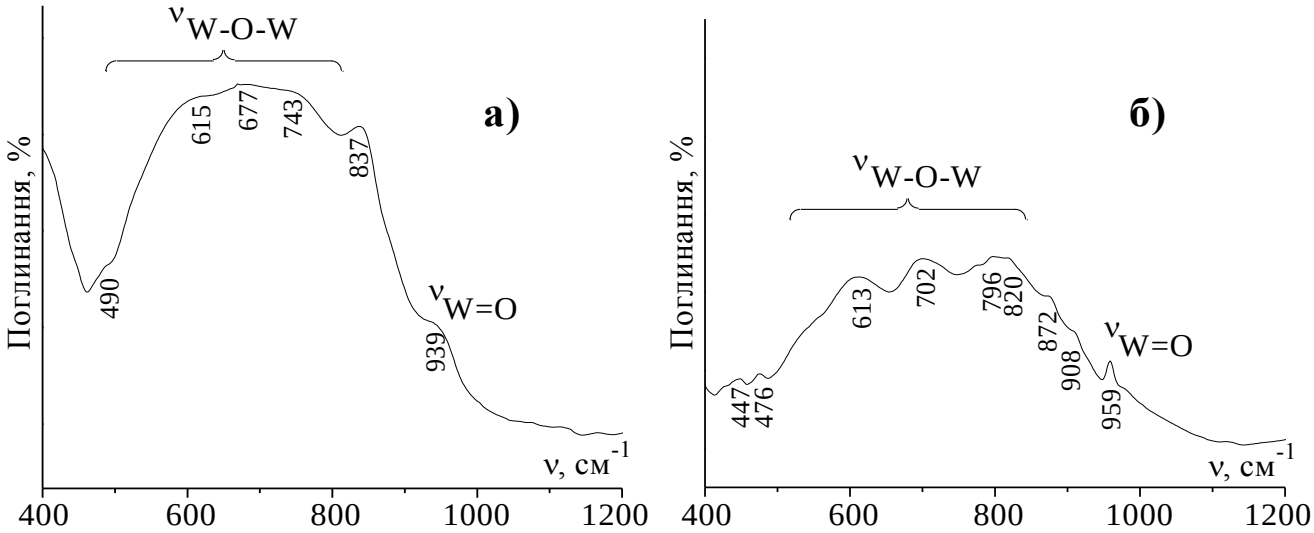


Рис. 4.24. ИК-спектры $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$, прокаленного при: а) 500°C; б) 800°C

Однофазность образца, полученного при 500°С, также подтверждается отсутствием областей с разной морфологией поверхности и равномерное распределение Ni, K, W, O на микрофотографиях порошка $K_4NiW_6O_{21}$ в характеристическом рентгеновском излучении (K Kα1–2, Ni Kα1, W Mα1, O Kα1) (рис. 4.25).

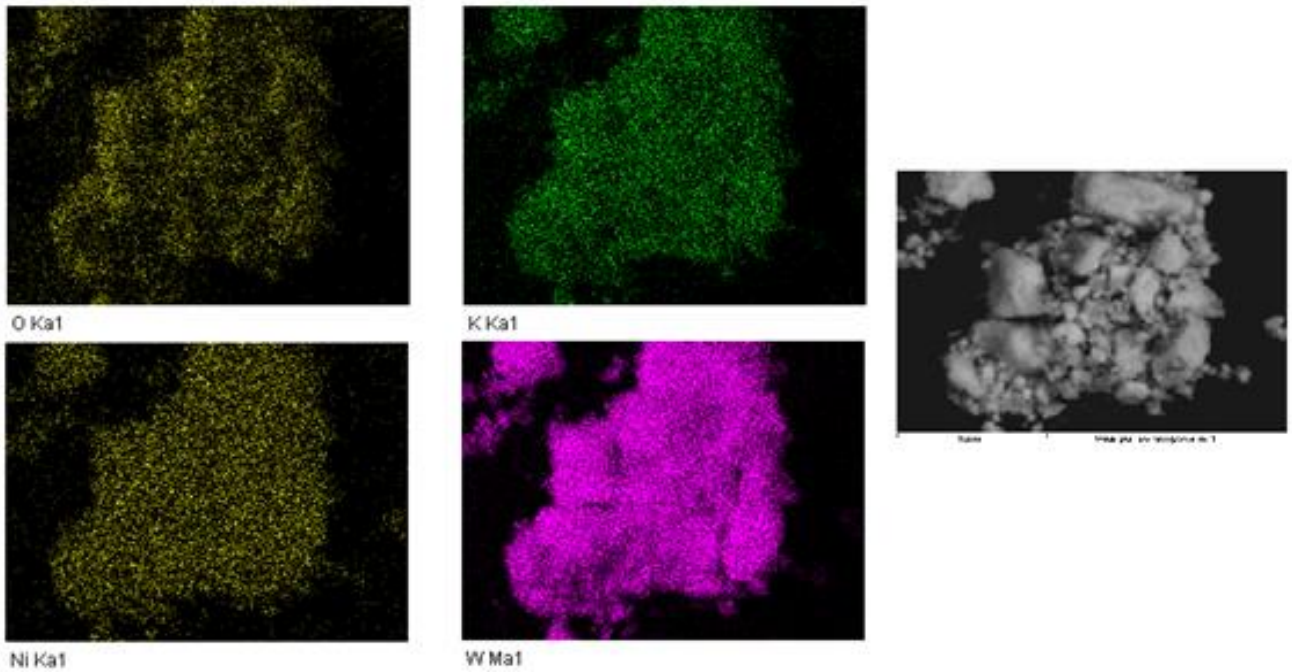


Рис. 4.25. Поверхность порошка $K_4NiW_6O_{21}$ в характеристическом рентгеновском излучении (K Kα1–2, Ni Kα1, W Mα1, O Kα1)

Дальнейшее прокаливание при температуре 800°С сопровождается разрушением фазы $K_4NiW_6O_{21}$ с образованием $NiWO_4$, $K_2W_6O_{19}$ и $K_{0.333}W_{0.944}O_3$ на что указывает анализ дифрактограммы продуктов термолиза (рис. 4.26).

Отличие ИК-спектров продуктов термолиза $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ при 500^0С и 800^0С также подтверждает разрушение фазы $K_4NiW_6O_{21}$ (рис. 4.24).

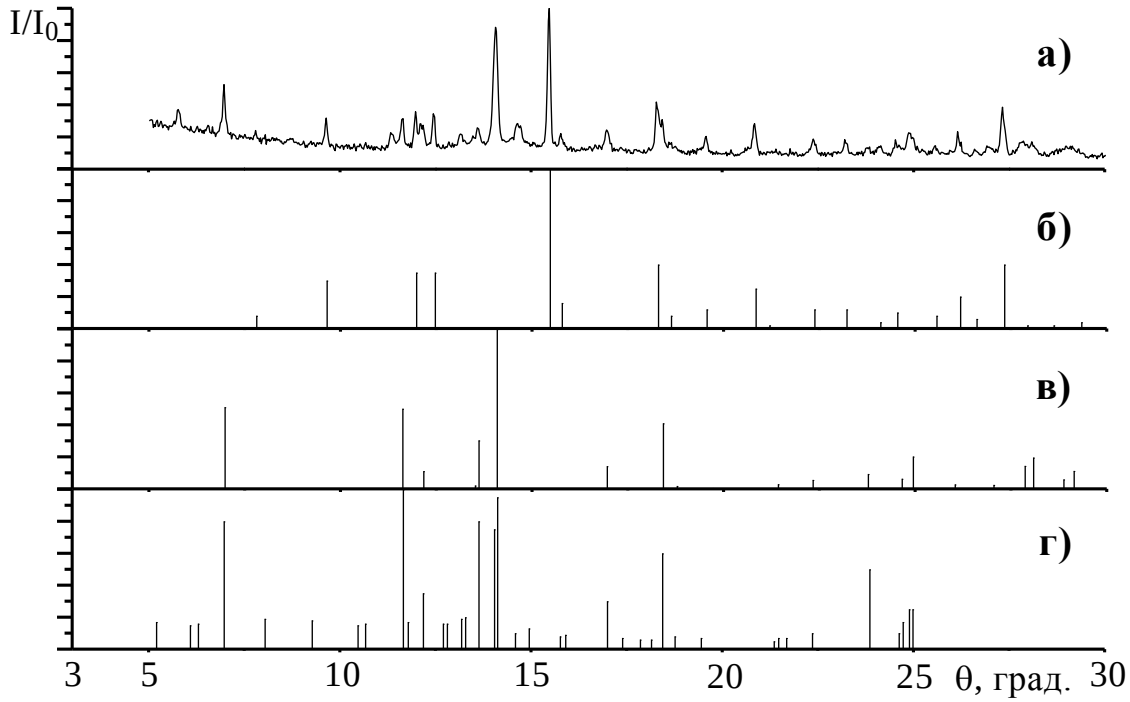


Рис. 4.26. Сопоставление порошковых дифрактограмм: а) продукты термолиза $K_4NiW_6O_{21}$ при 800^0C; б) $NiWO_4$ (ICDD PDF № 00-015-755), в) $K_{0.333}W_{0.944}O_3$ (ICDD PDF № 00-081-005), г) $K_2W_6O_{19}$ (ICDD PDF № 00-031-1115) [178]

4.5. Кристаллические структуры $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ и $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$

Структуры $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ расшифрованы методом тяжелого атома и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении, атомы водорода не найдены. Основные кристаллографические данные представлены в табл. 4.9 [186].

Координаты атомов, основные геометрические характеристики структуры и характеристики водородных связей приведены в Приложениях Д и Е. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам были депонированы в ICSD Database для $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ под номером CSD–428193 и для $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ под номером CSD–428194, откуда могут быть получены по запросу на следующем интернет-сайте: http://www.fiz–karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

Таблица 4.9

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

Соединение	$K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$	$K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$
Формула	$H_{46}K_6Ni_2O_{64}W_{12}$	$H_{30}K_3Ni_{1.5}O_{36}W_6$
Молекулярная масса M_r	3628.59	1914.71
Симметрия	триклинная	моноклинная
Простр. группа симметрии	$\bar{P}$	$P2_1/n$
T, K	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
$\rho_{выч}$, г/см^3	4.310	3.833
μ(MoKα), мм$^{-1}$	25.805	22.037
F(000)	1616	3444
Размеры кристалла, мм	0.04×0.04×0.02	0.20×0.15×0.10
Пределы сканирования, °	2.98≤θ≤35.00	2.97≤θ≤36.47
Пределы индексов	$-17\le h\le 16$, $-19\le k\le 15$, $-21\le l\le 11$	$-10\le h\le 18$, $-18\le k\le 18$, $-43\le l\le 43$
Отражений измер./независ./набл. с I>2σ(I)	21912 / 12015 / 6661	33717 / 14839 / 8498
Полнота охвата 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)
Δρ(max)/Δρ(min), эл./Å^3	4.343 / –2.439	2.241 / –3.038

Паравольфрамат Б – анион $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, найденный в структуре $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$, является центросимметричным и занимает центр [[1/2,0,1/2]] (рис. 4.27).

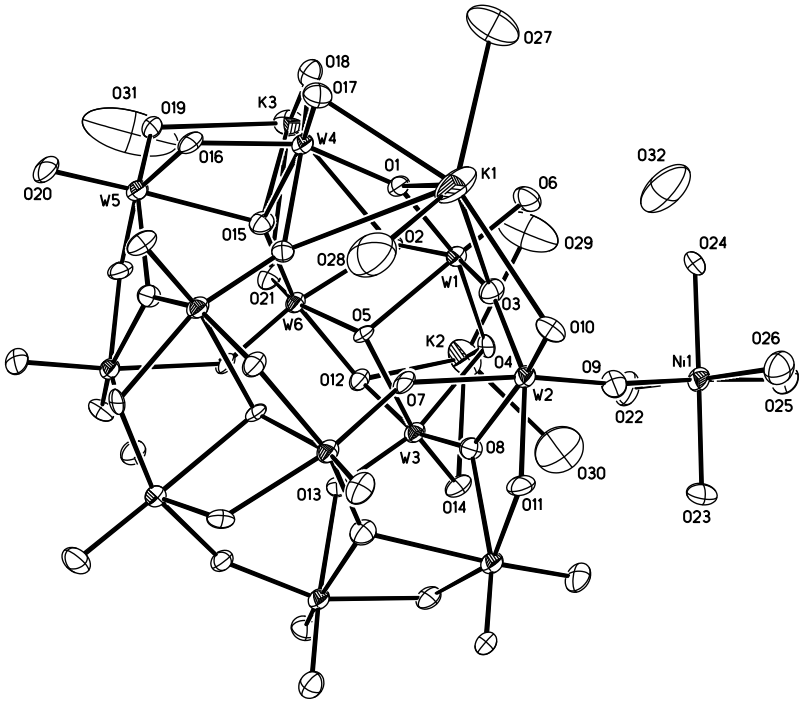


Рис. 4.27. Шаростержневое представление $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$

В плоскости $z = 1/2$ наблюдаются слои, образованные изополианионами и полиэдрами KO_n (n=8, 10). Октаэдры NiO_6 и молекулы некоординированной воды находятся в плоскостях (001), при этом октаэдры имеют общие вершины с полианионами и полиэдрами KO_n (n=8, 10), находящимися в соседних слоях (рис. 4.28). Длины связей W—O в октаэдрах WO_6 варьируются в пределах 1,719(6)–2,340(6) Å, теоретически прямые валентные углы O—W—O – в пределах 71,1(2)–104,3(3)°, а углы в теоретически линейных фрагментах – в пределах 151,2(3)–178,5(3)°, что свидетельствует о значительном искажении этих октаэдров.

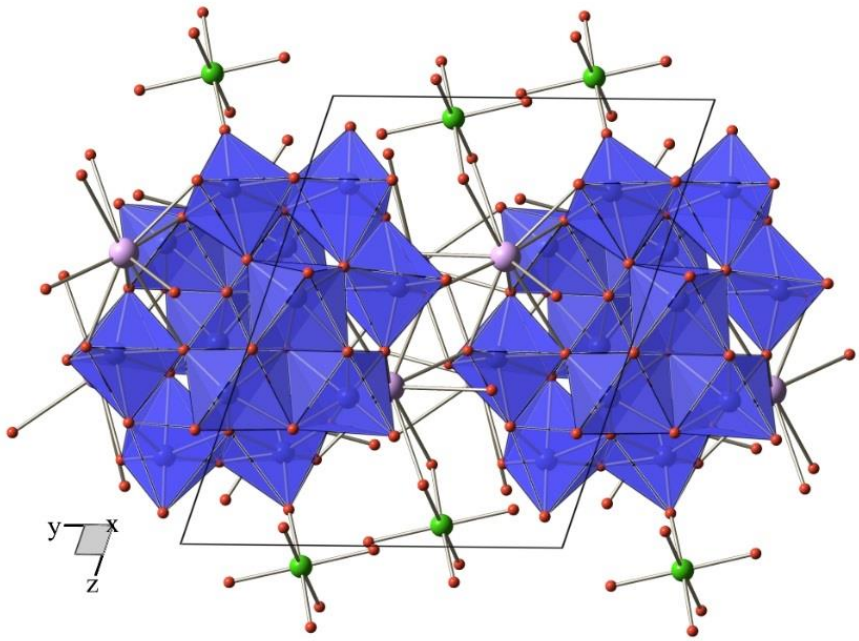


Рис. 4.28. Полиэдрическое представление $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ (октаэдры WO_6 – синим; атомы K – фиолетовым; Ni – зеленым; O – красным)

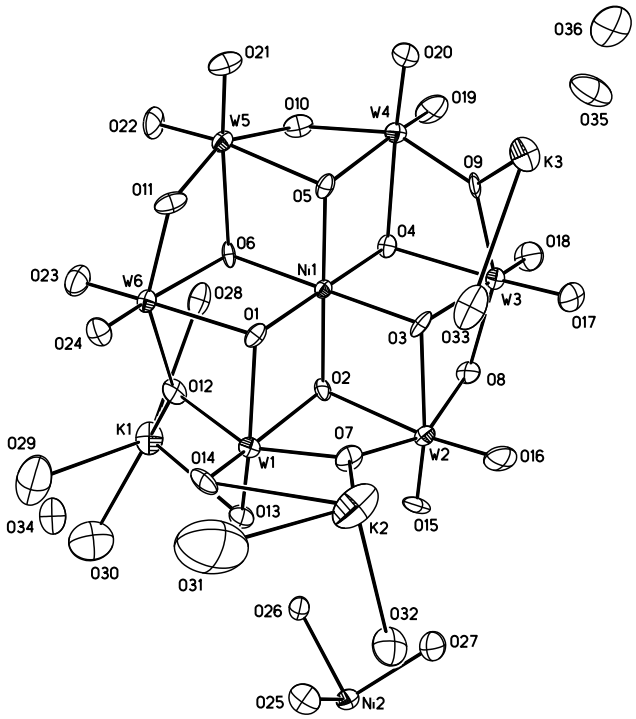


Рис. 4.29. Шаростержневое представление $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$

Структура $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ построена из анионов $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$, катионных полиэдров NiO_6, KO_8 и молекул воды. Гетерополианионы со структурой Андерсона, находятся в общем положении, в отличие от таких анионов в структуре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$, и укладываются «паркетным» способом в плоскостях $z = 1/4$. Полианионы вместе с полиэдрами KO_8, с которыми они соединены за счет общих вершин и ребер, образуют двумерные слои в

структуре. Соседние слои соединены центросимметричными октаэдрами NiO_6 и водородными связями молекул воды, не входящих в координационную сферу катионов (рис. 4.29-4.30). Октаэдры WO_6, как и в случае $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$, искажены, на что указывают как валентные углы – теоретически прямые валентные углы O—W—O варьируются в пределах 71,1(2)–104,0(3)°, а углы в теоретически линейных фрагментах – в пределах 151,2(3)–164,1(3)°, так и длины связей – связи W—O в фрагментах W—O—Ni варьируются в пределах 2,201(5)–2,251(6) Å, остальные связи W—O – 1,718(7)–1,969(7) Å.

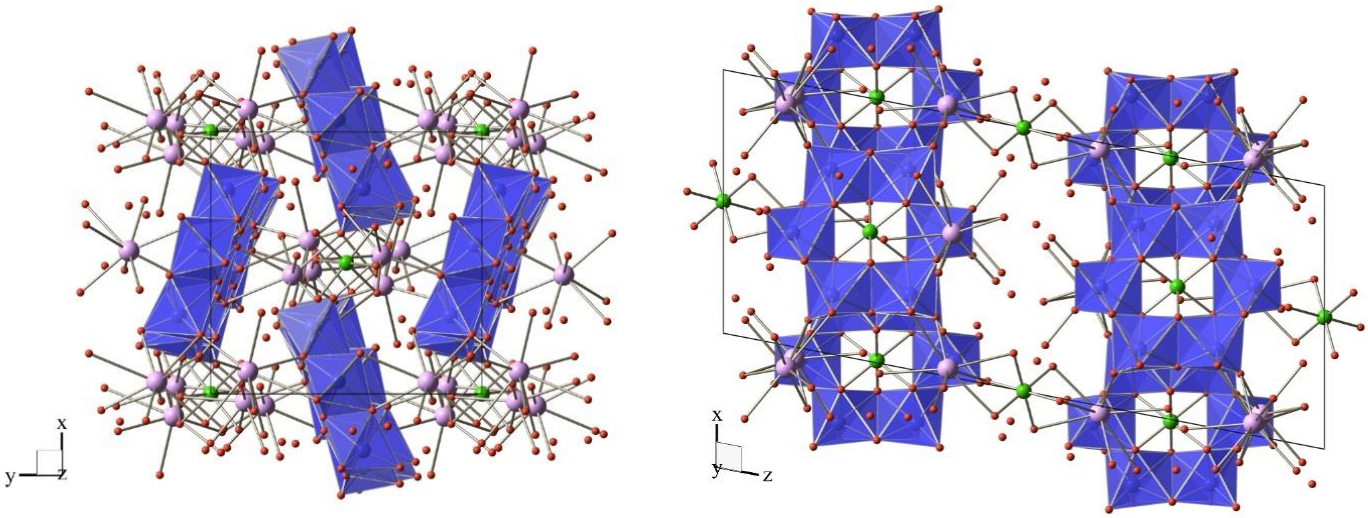


Рис. 4.30. Полиэдрическое представление $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ (октаэдры WO_6 – синим; атомы K – фиолетовым; Ni – зеленым; O – красным)

Длины связей в октаэдрах NiO_6 в $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$, а также в октаэдре $Ni(OH)_6$ в гетерополианионе находятся в пределах 1,996(6)–2,106(7) (табл. 4.10).

Близкие значение длин связей Ni—O в октаэдре $Ni(OH)_6$ и меньшее отклонение от теоретических значений валентных углов, которые лежат в пределах 82,0(2)–99,0(2)° и 175,8(3)–179,5(3)°, указывают на меньшее искажение этих октаэдров по сравнению с октаэдрами NiO_6, не в ходящих в состав аниона. Длины связей K—O в полиэдрах KO_n (n = 8, 10) лежат в пределах 2.662(6)–3.41(2) (табл. 4.11).

Таблица 4.10

Длины связей (Å) Ni—O в октаэдрах NiO_6 и $Ni(OH)_6$ в структурах $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ (**1**) и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ (**2**)

l(Ni—O) в NiO_6 (**1**), Å	*l*(Ni—O) в NiO_6 (**2**), Å	*l*(Ni—O) в $Ni(OH)_6$ (**2**), Å
1.996(6)	2.034(7)	2.029(6)
2.029(6)	2.063(6)	2.040(5)
2.048(6)	2.086(6)	2.045(5)
2.073(7)		2.054(5)
2.091(6)		2.056(6)
2.106(7)		2.057(5)

Таблица 4.11

Длины связей (Å) в полиэдрах KO_n (n = 8, 10) в структурах $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ (**1**) и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ (**2**)

l(K—O) в $K(1)O_{10}$ (**1**)	*l*(K—O) в $K(3)O_{10}$ (**1**)	*l*(K—O) в $K(2)O_8$ (**1**)	*l*(K—O) в $K(1)O_8$ (**2**)	*l*(K—O) в $K(2)O_8$ (**2**)	*l*(K—O) в $K(3)O_8$ (**2**)
2.760(7)	2.762(9)	2.735(13)	2.683(6)	2.695(13)	2.662(6)
2.783(9)	2.793(7)	2.777(10)	2.716(6)	2.717(6)	2.722(6)
2.789(6)	2.863(6)	2.803(10)	2.771(10)	2.781(10)	2.819(6)
2.864(6)	2.890(7)	2.816(6)	2.862(7)	2.801(7)	2.847(7)
2.896(7)	2.902(6)	2.901(6)	2.914(10)	2.878(6)	2.896(7)
2.905(7)	2.983(6)	3.033(6)	2.961(7)	2.889(6)	2.919(8)
2.912(7)	3.001(6)	3.052(6)	2.988(7)	3.119(6)	3.009(7)
3.087(9)	3.013(6)	3.291(6)	3.173(6)	3.237(7)	3.265(7)
3.123(7)	3.169(6)				
3.379(6)	3.41(2)				

Атомы кислорода молекул H_2O, находящихся в пустотах структур $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$, молекул воды, входящих в координационную сферу K и Ni, а также терминальные атомы O полианионов принимают участие в образовании трехмерной структуры водородных связей. Длины водородных связей O···O представлены в табл. 4.12-4.13.

Таблица 4.12

Длина водородных связей O···O (Å) в $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$

D···A	*l*(D···A)	D···A	*l*(D···A)
O21···O28	3.006	O23···O14	2.739
O24···O10	2.720	O23···O20	2.724
O24···O26	2.962	O31···O23	3.029
O27···O14	2.958	O31···O26	2.790
O28···O21	3.006	O31···O30	2.816
O28···O12	2.997	O32···O19	2.910

Таблица 4.13

Длина водородных связей O···O (Å) в $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$

D···A	*l*(D···A)	D···A	*l*(D···A)
O1···O22	2.687	O32···O20	2.988
O2···O17	2.818	O32···O25	2.765
O3···O33	2.655	O35···O19	2.830
O34···O13	2.923	O35···O30	2.853
O34···O25	3.685	O36···O10	2.696
O32···O19	2.935	O36···O31	2.940

4.6. Выводы к Разделу 4

1. Определены условия синтеза и впервые синтезированы гетерополисоединения $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W) из водных растворов систем Na_2MO_4 – HNO_3 (Z = 1,00)– $Ni(NO_3)_2$ – H_2O (M = Mo, W).

2. Методом РСА установлена изоструктурность гетерополигексамолибдоникелата(II) и гетерополигексавольфрамоникелата(II) натрия $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ и $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$.

3. Методами ДТА, ИК-спектроскопии и РФА показано, что прокаливание $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ до температуры 250°C, а $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ – до 300°C приводит к полной дегидратации и разрушению аниона со структурой

Андерсона. Конечными продуктами термолиза (550 °C) $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ являются фазы $Na_2M_4O_{13}$, $Na_2M_2O_7$ и $NiMO_4$ (M = Mo, W).

4. Показано, что на состав осадков, полученных из растворов системы $Ni(NO_3)_2 – K_2WO_4 – HNO_3$ (Z = 1,00) – H_2O влияет исходная концентрация K_2WO_4. Установлен факт сокристаллизации двух новых соединений $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ при C (K_2WO_4) = 0,01 моль/л, что подтверждает предложенную в Разделе 3 гипотезу одновременного присутствия гетерополи- и изополивольфрамат-анионов в растворе.

5. Впервые изучена струткура двойных солей $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ и $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$.

6. Методом РФА и SEM установлено, что при прокаливании при 500^0C $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$, образуется одна фаза состава $K_4NiW_6O_{21}$ с кубической гранецентрованой структурой типа пирохлора $K_{8/7}Ni_{2/7}W_{12/7}O_6$, прокаливание которой при 800^0C приводит к ее разрушению и образованию фаз $NiWO_4$, $K_2W_6O_{19}$ и $K_{0.333}W_{0.944}O_3$.

РАЗДЕЛ 5
СИНТЕЗ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАМЕТЛЛОНИКЕЛАТОВ(II) F-МЕТАЛЛОВ

Изучение условий образования и поведения в растворе никельсодержащих гетерополианионов со структурой Андерсона позволили получить не только растворимую в воде соль $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$, методика синтеза которой описана в Разделе 4, но и были взяты за основу для разработки условий синтеза ранее неописанных полиоксовольфраматов с катионами f-металлов – $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$.

5.1. Синтез и ИК-спектроскопия $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Для синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов(II) ланатанидов были использованы два подхода. В первом случае (*Способ 1*) соли получали взаимодействием стехиометрических количеств $Ln(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_2$, Na_2WO_4 и HNO_3 при Z = 1,00 по реакции:

$$1{,}33Ln^{3+} + Ni^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ + nH_2O \rightarrow Ln_{1.33}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot nH_2O\downarrow \qquad (5.1).$$

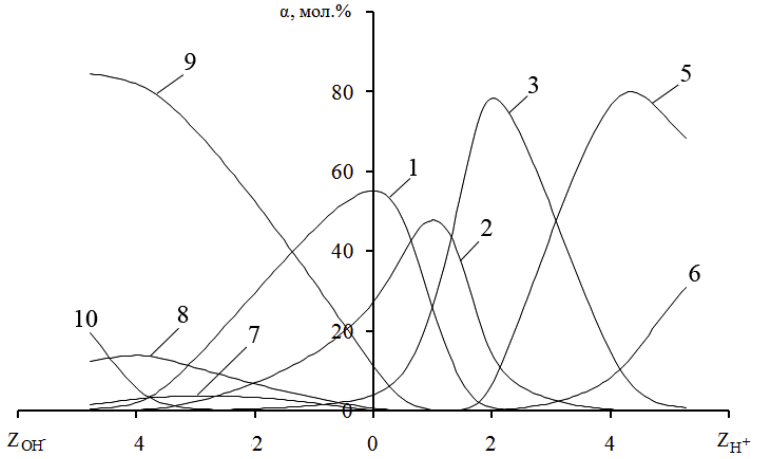


Рис. 5.1. Диаграмма распределения ионов в растворе $NdW_{10}O_{36}^{9-}$ [183]: 1 – $NdW_{10}O_{36}^{9-}$; 2 – $HNdW_{10}O_{36}^{8-}$; 3 – $H_2NdW_{10}O_{36}^{7-}$; 4 – $H_3NdW_{10}O_{36}^{6-}$; 5 – $H_4NdW_{10}O_{36}^{5-}$; 6 – $H_5NdW_{10}O_{36}^{4-}$; 7 – $H_2NdW_5O_{18}^{-}$;8 – $NdW_5O_{18}^{3-}$; 9 – WO_4^{2-}; 10 – Nd^{3+}

При этом следует отметить, что в интервале кислотности Z = 0,80 – 1,10 при смешивании растворов $Ln(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_2$, Na_2WO_4 и HNO_3 могут протекать конкурирующие реакции образования гетерополианионов со струткурой Пикока-Викли [187], мольное содержание которых в соответствии с диаграммой (рис. 5.1) может оказаться

достаточно высоким. Речь идет как о возможном образовании как средних, так и кислых солей по общей реакции:

$$Ln^{3+} + 10WO_4^{2-} + (8\text{-}n)\ H^+ \leftrightarrows H_n[LnW_{10}O_{36}]^{(9\text{-}n)-} + 4H_2O \qquad (5.2).$$

Исходя из термодинамических характеристик реакций, по следствию из закона Гесса была оценена термодинамическая вероятность возможного перехода гетерополигексавольфрамоникелат(II)-анионов в декавольфрамолантаноидат (III)-анионы на примере гетерополисоединений Nd по следующему алгоритму:

$$\begin{array}{r|ll} -5 & Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} & lgK_1^0 = 55{,}93 \\ +3 & Nd^{3+} + 10\ WO_4^{2-} + 8H^+ \leftrightarrows NdW_{10}O_{36}^{9-} + 4H_2O & lgK_2^0 = 164{,}28\ [183] \\ \hline \end{array}$$

$$5\ [Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-} + 3\ Nd^{3+} \leftrightarrows 3\ [NdW_{10}O_{36}]^{9-} + 5\ Ni^{2+} + 6H^+ + 12\ H_2O \qquad lgK^0$$

$lgK^0 = 3\ lgK_2^0 - 5\ lgK_1^0 = 3\cdot 164{,}28 - 5\cdot 55{,}93 = 209{,}08;$

$\Delta G^0_1 = -R\cdot T\cdot lnK = — 2{,}303\cdot 10^{-3}\ R\cdot T\cdot lgK^0 = -1193{,}0$ кДж/моль.

Оказалось, что вероятность такого перехода в растворе достаточно высока, в случае низкого содержания в растворе Ln^{3+}. При повышении концентрации последнего равновесие может сдвигаться в ту или иную сторону в зависимости от растворимости гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов. Оценить количественно такую возможность не представлялось возможным, так как в литературе отсутствуют данные о произведении растворимости таких солей.

Поэтому в качестве альтернативного способа синтеза был предложен *Способ 2*, в котором синтез осуществляли по обменной реакции между предварительно синтезированной гетерополисолью $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ и $Ln(NO_3)_3$:

$$1{,}33Ln^{3+} + Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Ln_{1.33}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot nH_2O\downarrow + 4Na^+ + (16 - n)\ H_2O \qquad (5.3).$$

В *Способе 1* к выдержанному 2 недели голубому раствору $Ni^{2+} – WO_4^{2–} – H^+$ (Z = 1,00) – H_2O по каплям приливали Ln^{3+}, что приводило к образованию осадка, если соотношение ν ($WO_4^{2–}$) : ν (Ln^{3+}) < 60. При меньшем содержании Ln^{3+}, раствор оставался гомогенным, а через несколько дней образовывался мелкокристаллический осадок $Ln_{1.33}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]·nH_2O$, после отделения которого в маточном растворе происходила кристаллизация $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]·16H_2O$. Поэтому в качестве рабочего было выбрано стехиометрическое соотношение ν ($WO_4^{2–}$) : ν (Ln^{3+}) = 4,5. Для синтеза по *Способу 2* навеску $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]·16H_2O$ растворяли в воде при 60 °С и добавляли по каплям при перемешивании стехиометрическое количество Ln^{3+}: ν ($WO_4^{2–}$) : ν (Ln^{3+}) = 4,5.

Точные ***методики синтеза*** солей лантанидов:

– *Способ 1*. Для получения солей $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]·nH_2O$ по прямой реакции к раствору Na_2WO_4 (C_W = 0,4000 моль/л, V = 25,0 мл) добавляли 60 мл воды и при интенсивном перемешивании приливали по каплям раствор HNO_3 (С = 0,5000 моль/, V = 20,4 мл), а затем приливали раствор $Ni(NO_3)_2$ (С = 0,1480 моль/л, V = 2,25 мл) до соотношения C_W:C_{Ni} = 6:1. Полученный раствор оставляли на 2 недели и после добавляли раствора $Ln(NO_3)_3$ (С = 0,2500 моль/л, V = 8,87 мл) (Выход: 93 %).

– *Способ 2*. Для синтеза $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]·nH_2O$ по обменной реакции навеску гетерополигексовольфрамоникелата(II) натрия $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]·16H_2O$ (0,5000 г), предварительно синтезированного по описанной выше методике, растворяли в 200 мл нагретой до 60^0С дистиллированной воде. После полного растворения соли к полученному раствору при перемешивании добавляли стехиометрическое количество $Ln(NO_3)_3$ (С = 0,0250 моль/л, V = 13,77 мл) (Выход: 88 %).

Независимо от способа гетерогенные смеси выдерживались 3 недели, затем рентгеноаморфные осадки пастоподобной консистенции отделяли от маточного раствора и промывали холодной водой. В случае лантанидов с окрашенными аквакомплексами, осадки имели такой же цвет, что и водные растворы Ln^{3+}, а в остальных случаях были получены соли голубоватых оттенков. Высушенные на

воздухе образцы становились стеклообразными, а их окраска становилась более интенсивной. Химический анализ полученных солей на содержание основных компонентов приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Результаты химического анализа

	Результаты химического анализа	Ln_2O_3	NiO	WO_3	H_2O
	1	2	3	4	5
La	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	11,0	3,2	70,3	15,3
	Вычислено для $La_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$, масс. %	10,9	3,8	69,9	15,4
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	10,7	3,3	67,5	18,0
	Вычислено для $La_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 53H_2O$, масс. %	10,6	3,7	67,6	18,1
Ce	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	10,4	3,6	69,7	16,3
	Вычислено для $Ce_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 46H_2O$, масс. %	10,9	3,7	69,0	16,4
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	10,5	3,2	69,4	15,5
	Вычислено для $Ce_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$, масс. %	11,0	3,7	69,7	15,6
Pr	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	11,3	3,5	69,3	15,8
	Вычислено для $Pr_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 44H_2O$, масс. %	11,0	3,7	69,4	15,9
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	11,2	3,2	67,5	17,3
	Вычислено для $Pr_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 51H_2O$, масс. %	10,8	3,6	68,0	17,6
Nd	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	11,4	3,1	67,5	17,1
	Вычислено для $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$, масс. %	11,0	3,7	68,0	17,3
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	10,9	3,9	68,5	15,8
	Вычислено для $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$, масс. %	11,1	3,7	69,1	16,1
Sm	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	11,2	3,3	69,1	15,0
	Вычислено для $Sm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$, масс. %	11,6	3,7	69,4	15,3
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	11,8	3,2	68,1	15,7
	Вычислено для $Sm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$, масс. %	11,5	3,7	68,8	16,0
Eu	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	12,1	3,5	69,0	14,9
	Вычислено для $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$, масс. %	11,7	3,7	69,5	15,0
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	12,3	3,3	69,3	14,1
	Вычислено для $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$, масс. %	11,8	3,8	69,9	14,5
Gd	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	11,8	3,7	68,2	16,1
	Вычислено для $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$, масс. %	11,9	3,7	68,5	16,0
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	12,3	3,8	68,9	15,2
	Вычислено для $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$, масс. %	12,0	3,7	69,1	15,2

Продолжение *Таблицы 5.1*

1		2	3	4	5
Tb	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	11,4	3,2	68,9	15,6
	Вычислено для $Tb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 44H_2O$, масс. %	12,0	3,7	68,6	15,7
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	12,7	3,9	70,7	12,3
	Вычислено для $Tb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 32H_2O$, масс. %	12,5	3,8	71,1	12,6
Dy	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	12,8	3,1	67,9	15,3
	Вычислено для $Dy_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 44H_2O$, масс. %	12,2	3,7	68,4	15,7
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	12,3	3,0	67,3	16,4
	Вычислено для $Dy_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 46H_2O$, масс. %	12,2	3,6	68,0	16,2
Ho	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	12,2	3,2	68,4	15,3
	Вычислено для $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$, масс. %	12,4	3,7	68,5	15,4
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	11,9	3,3	68,2	15,6
	Вычислено для $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$, масс. %	12,4	3,7	68,5	15,4
Er	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	12,7	3,3	68,0	15,1
	Вычислено для $Er_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$, масс. %	12,6	3,7	68,6	15,1
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	13,0	3,2	68,6	14,1
	Вычислено для $Er_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 40H_2O$, масс. %	12,7	3,7	69,0	14,6
Tm	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	12,2	3,4	68,1	14,7
	Вычислено для $Tm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$, масс. %	12,7	3,7	68,8	14,8
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	12,2	3,5	68,5	15,2
	Вычислено для $Tm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$, масс. %	12,6	3,7	68,6	15,1
Yb	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	13,3	3,8	72,3	9,6
	Вычислено для $Yb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 22H_2O$, масс. %	13,7	3,9	72,7	9,7
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	13,4	3,6	71,2	10,9
	Вычислено для $Yb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 27H_2O$, масс. %	13,6	3,8	71,5	11,1
Lu	Найдено для соли, полученной по Способу 1, масс. %	12,6	3,8	67,7	14,9
	Вычислено для $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$, масс. %	13,1	3,7	68,7	14,5
	Найдено для соли, полученной по Способу 2, масс. %	12,5	3,9	68,4	14,8
	Вычислено для $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$, масс. %	13,1	3,7	68,9	14,3

ИК-спектры полученных как по *Способу 1* (рис. 5.1 а), так и *Способу 2* (рис. 5.1 б) солей у всех лантанидов в области вольфрам-кислородных колебаний имеют одинаковый вид и с незначительными отклонениями практически совпадают с ИК-спектром $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ [175] (рис. 5.1 в), что указывает на идентичность анионов в этих солях и принадлежность их к структуре гетерополианиона Андерсона. Колебания 950-960 см$^{-1}$ соответствуют валентным

колебаниям концевых связей W=O, 470-900 см$^{-1}$ – валентным и деформационным колебаниям связей в группах W–O–W и W–O–Ni, 1620-1630 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям H–O–H, 3300-3500 см$^{-1}$ – валентным колебаниям связей O–H в молекулах H_2O и OH-группах в структурном фрагменте $Ni(OH)_6$ гетерополианиона.

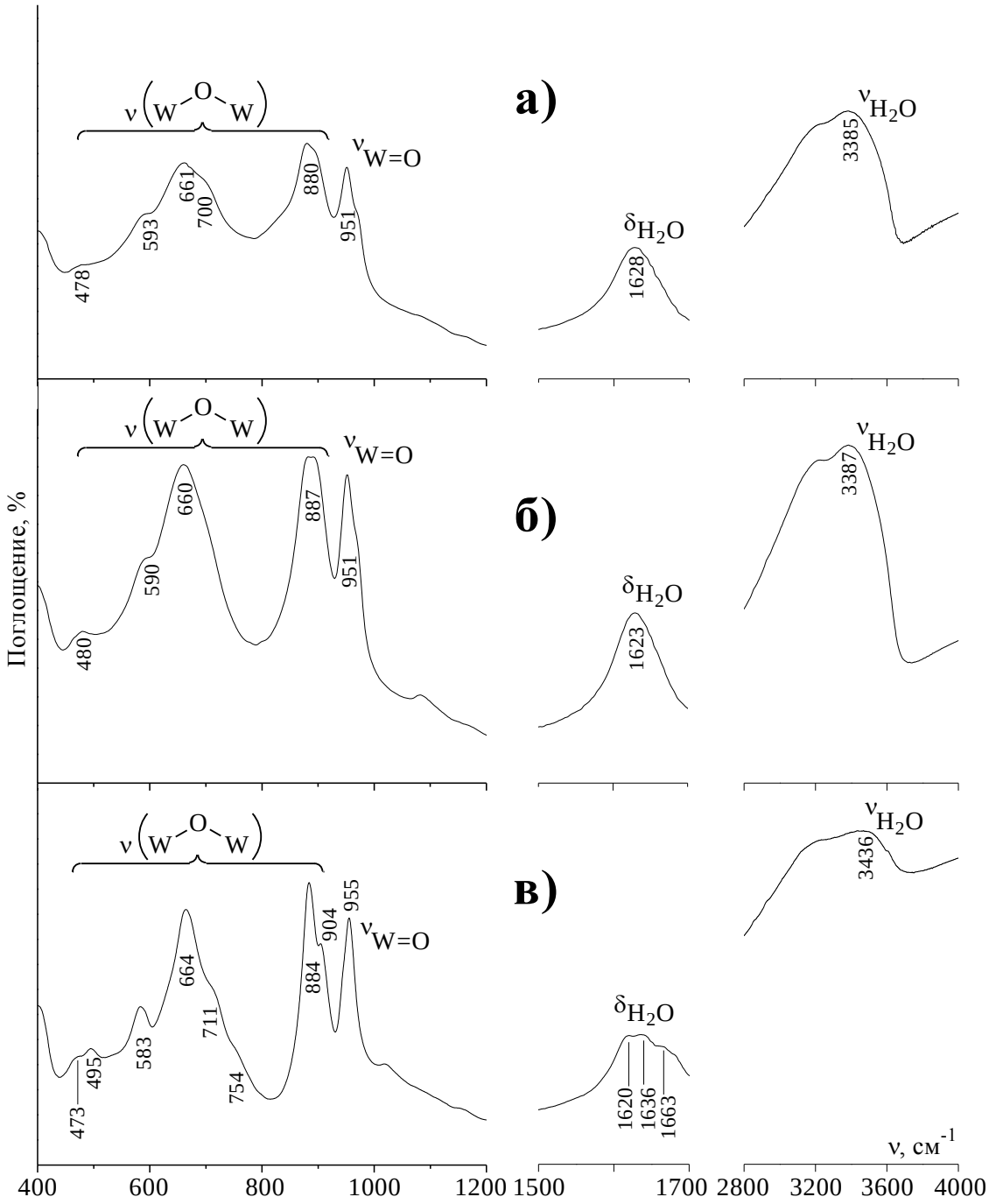


Рис. 5.2. ИК-спектры синтезированных гетерополисоединений:
а) $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$; б) $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$;
в) $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$

Так как ни способ получения, ни природа катиона лантанида, что показано на примере солей гадолиния на рис. 5.2, не влияют на характеристичный спектр, то на рис. 5.3 и 5.4. и в табл. 5.2 представлены ИК-спектры $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ полученные только по прямой реакции.

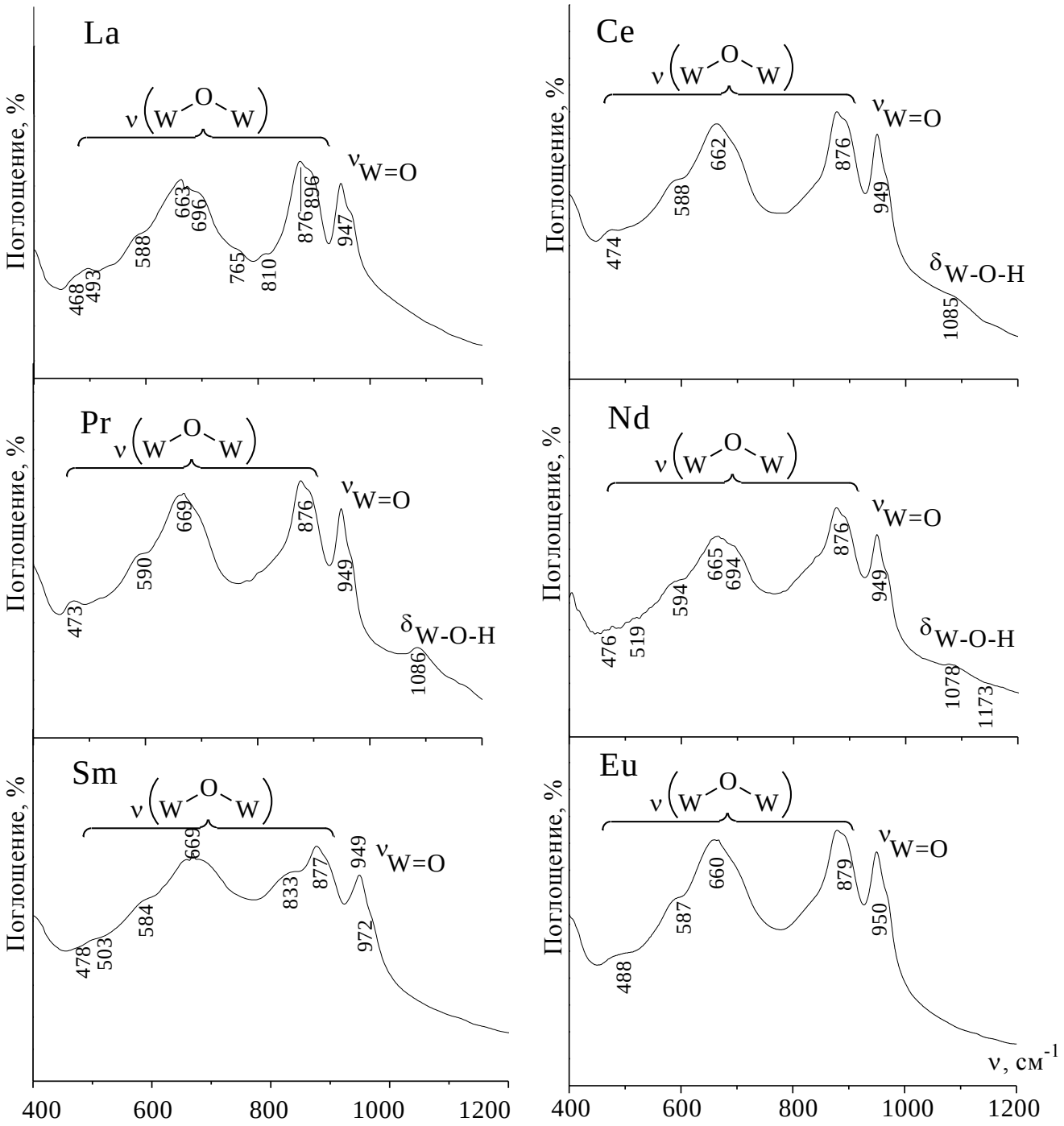


Рис. 5.3. ИК-спектры синтезированных $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ с катионами лантанидов цериевой подгруппы

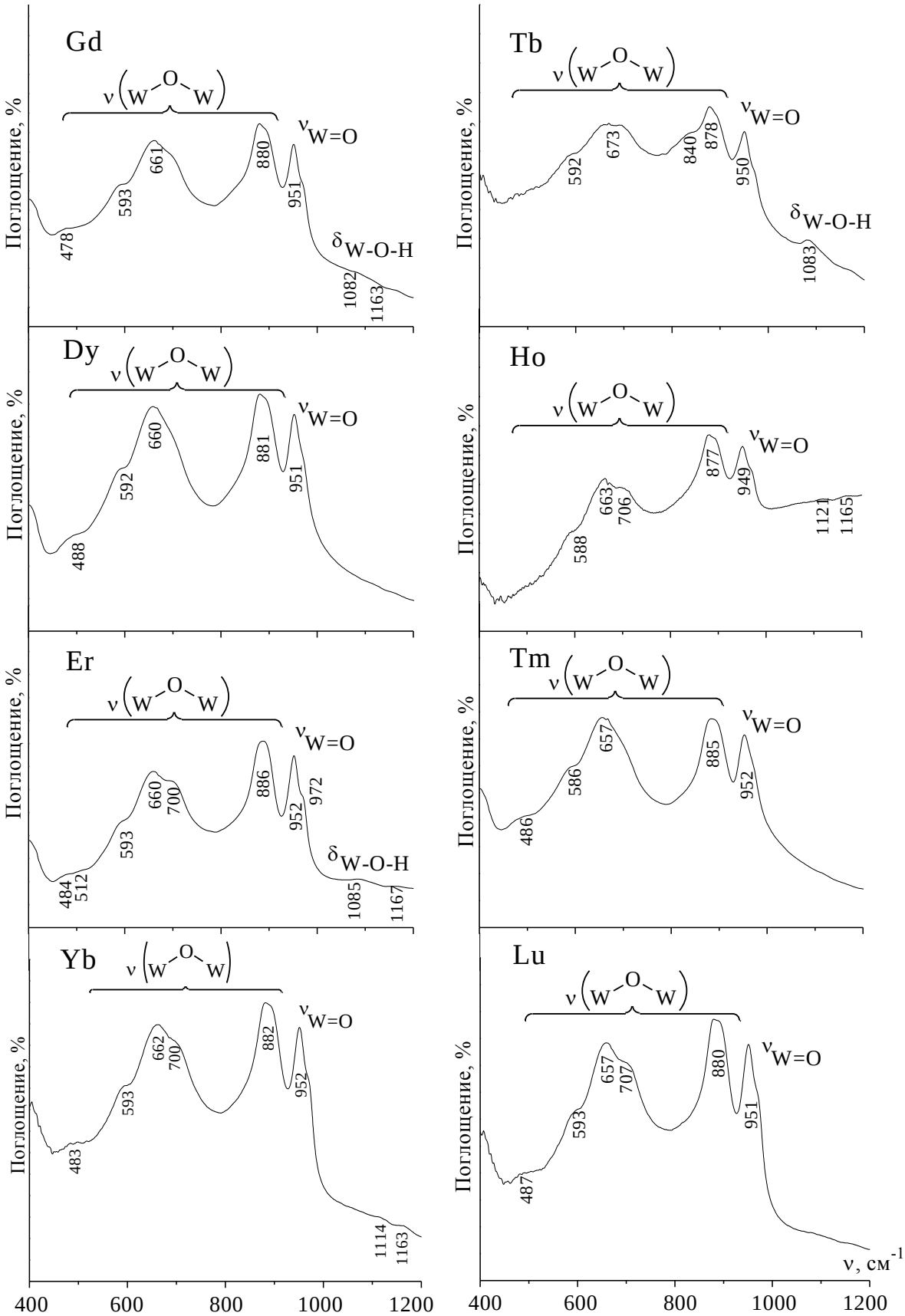


Рис. 5.4. ИК-спектры синтезированных $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ с катионами лантанидов иттриевой подгруппы

Известно, что положение некоторых полос поглощения в колебательных спектрах солей лантанидов зависит от природы катиона. Поэтому интересно было установить возможность такой зависимости в положении полос поглощения от порядкового номера лантанида в спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов. Анализ литературных данных о строении ряда гетерополисоединений с анионом структуры Андерсона и катионами лантанидов [128-129, 131-132] показал, что в координационные сферы Ln^{3+} чаще входят терминальные атомы кислорода аниона и кристаллизационная вода, то есть сшивка анионов в одномерные цепочки происходит за счет концевых связей W=O. Ожидалось, что именно полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи W=O и должна подвергаться наибольшим трансформациям, однако, в ряду $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ она практически не изменяется (949–952 см$^{-1}$). В то же время положение полос поглощения в областях 660-673 см$^{-1}$ и 876-886 см$^{-1}$ изменяются в большой степени и зависят от порядкового номера лантанида практически линейно (рис. 5.5).

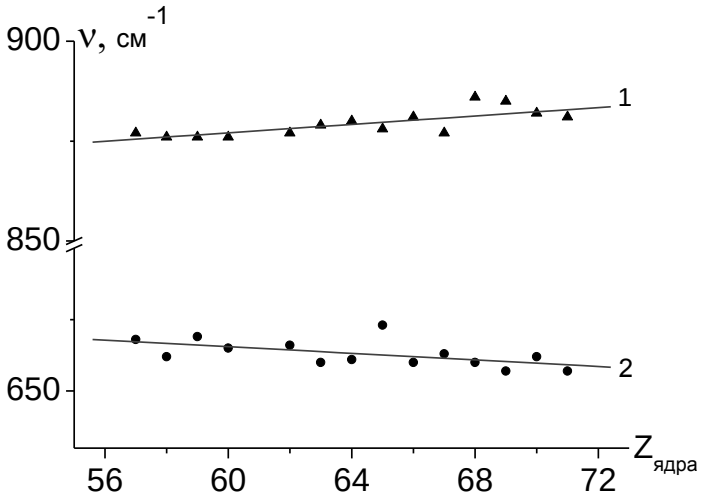


Рис. 5.5. Зависимости положения частот в ИК-спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3] \cdot nH_2O$ от порядкового номера Ln: а) $W–O_b–W$ при 876–886 см$^{-1}$; б) $W–O_c–W$ при 660–673 см$^{-1}$

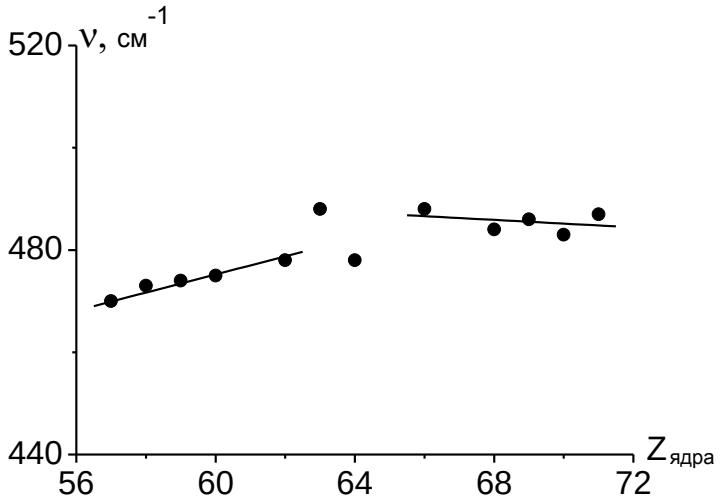


Рис. 5.6. Зависимость положения полосы при 470–488 см$^{-1}$ в ИК-спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3] \cdot nH_2O$ от порядкового номера Ln

Полоса поглощения при ~480 см$^{-1}$ для солей цериевой подгруппы проявляется при ~478 см$^{-1}$, а для иттриевой – при ~487 см$^{-1}$, исключение составляют Eu и Gd, в спектрах которых имеется полосы 488 и 478 см$^{-1}$, соответственно (рис. 5.6). Характер изменения ν на рис. 5.5 однозначно указывает на наличие так называемого гадолиниевого излома, связанного с немонотонным изменением спинового момента.

Известно, что при учете спин-спиновых взаимодействий на зависимости мультиплетности S от заряда ядра лантанида Z фиксируется гадолиниевый излом (рис. 5.7 а), тогда как на зависимости углового момента J от Z, учитывающеем кроме спин-спиновых еще и спин-орбитальные взаимодействия, носят более сложный характер (рис. 5.7 б). При этом спин-орбитальная стабилизация не только фиксирует средину ряда f-элементов (f^7 – гадолиниевый излом рис. 5.7 б), но и экстремумы в районах f^3 – f^4 и f^{11} – f^{12} названные дубль–дубль эффектом.

Таблица 5.2

Корреляция характеристических частот поглощения в ИК-спектре $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3]\cdot nH_2O$ с электронными параметрами серии ионов лантанидов

Ln^{3+}	Z	Основной терм	S	L	J	ν, δ (W–O–W, W–O–Ni), см$^{-1}$		
La^{3+}	57	$^1S_0$	0	0	0	470	668	877
Ce^{3+}	58	$^2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	473	662	876
Pr^{3+}	59	$^3H_4$	1	5	4	474	669	876
Nd^{3+}	60	$^4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	475	665	876
Pm^{3+}	61	$^5I_4$	2	6	4	–	–	–
Sm^{3+}	62	$^6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	478	666	877
Eu^{3+}	63	$^7F_0$	3	3	0	488	660	879
Gd^{3+}	64	$^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	478	661	880
Tb^{3+}	65	$^7F_6$	3	3	6	–	673	878
Dy^{3+}	66	$^6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	488	660	881
Ho^{3+}	67	$^5I_8$	2	6	8	484	663	877
Er^{3+}	68	$^4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	486	660	886
Tm^{3+}	69	$^3H_6$	1	5	6	483	657	885
Yb^{3+}	70	$^2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	487	662	882
Lu^{3+}	71	$^1S_0$	0	0	0	488	657	881

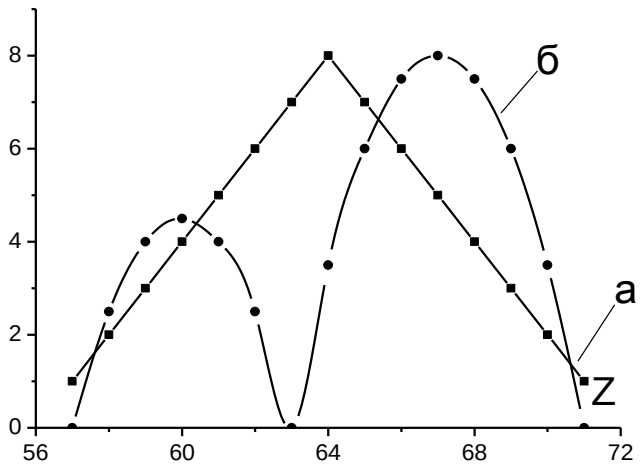


Рис. 5.7. Зависимость мультиплетности (а) и углового момента (б) от Z

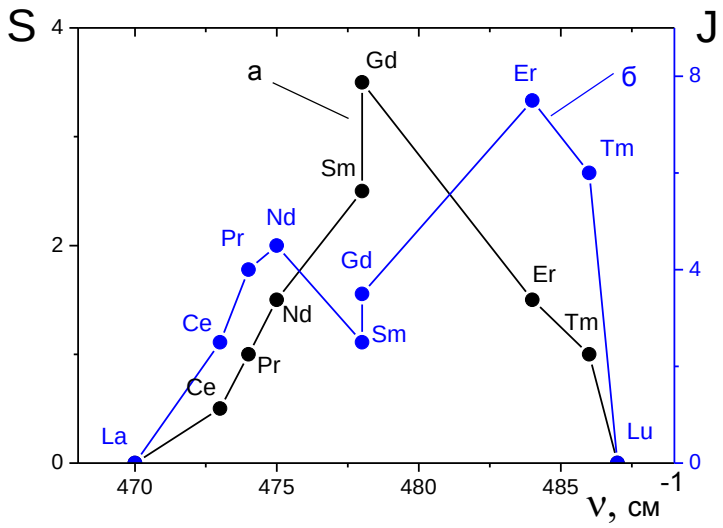


Рис. 5.8. Зависимость мультиплетности (а) и углового момента (б) от положения частот в ИК-спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3]\cdot nH_2O$ при 470–488 $см^{-1}$

Следует заметить, что этот эффект иллюстрирует симметричность в чередовании термов относительно S терма Gd, что и фиксируется экстремумами на кривой зависимости углового момента J = f(Z) (рия. 5.7 б). В ряду лантанидов термы основных состояний повторяются периодически, образуя четыре группы: ^2F (Ce) – ^3H (Pr) – ^4I (Nd); ^5I (Pm) – ^6H (Sm) – ^7F (Eu); ^7F (Tb) – ^6H (Dy) – ^5I (Ho); ^4I (Er) – ^3H (Tm) – ^2F (Yb), разделенные посередине термом ^8S (Gd). Peppard с сотр. [188] предложил называть эти группы тетрадами, а их немонотонное, но периодическое изменение – тетрадным эффектом.

При построении зависимости частот поглощения при 470–488 $см^{-1}$ в ИК-спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3]\cdot nH_2O$ от мультиплетности S и углового момента J, после выбраковки, были получены кривые с ярко выраженным гадолиниевым изломом и дубль–дубль эффектом (рис. 5.8).

В 1976 году S.P. Sinha показал [189], что периодичность свойств появляется из-за того, что для f–элементов угловой момент основных термов изменяется нелинейно и делит их на четыре сегмента, а формальный заряд ядра, от которого

строятся зависимости, изменяется линейно и монотонно. Поэтому он рекомендовал строить зависимости свойств лантанидов не от формального заряда ядра Z, а от численного значения орбитального момента основных термов L. В этом случае такие зависимости чаще всего имеют форму «W», как это можно проиллюстрировать зависимостью ионных радиусов r (рис. 5.9 а) и эффективных зарядов Z^* [190] (рис. 5.9 б) от углового момента L.

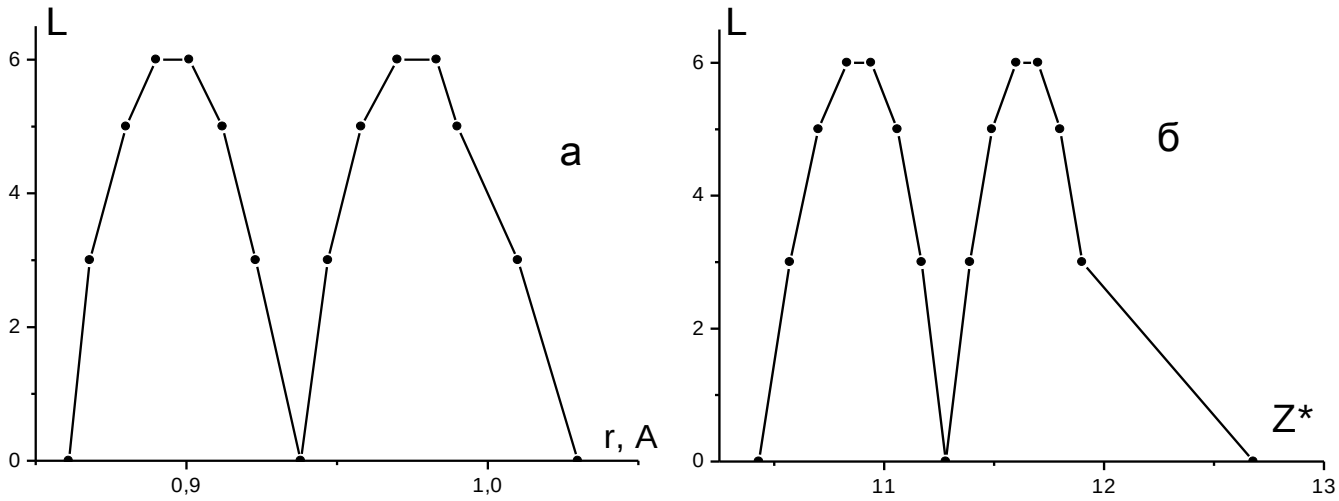


Рис. 5.9. Зависимость орбитального момента L от ионных радиусов r (к.ч. = 6) (а) и эффективных зарядов Z^* (б)

Следует заметить, что хорошие результаты в диаграммах, предложенных S.P. Sinha, получаются только в том случае, если используемое свойство непрерывно зависит от Z и периодичность на первый взгляд не видна. На рис. 5.10 представлены зависимости положения частот в ИК спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3]\cdot nH_2O$, на которых явно видны четыре сегмента, отвечающие тетрадному эффекту.

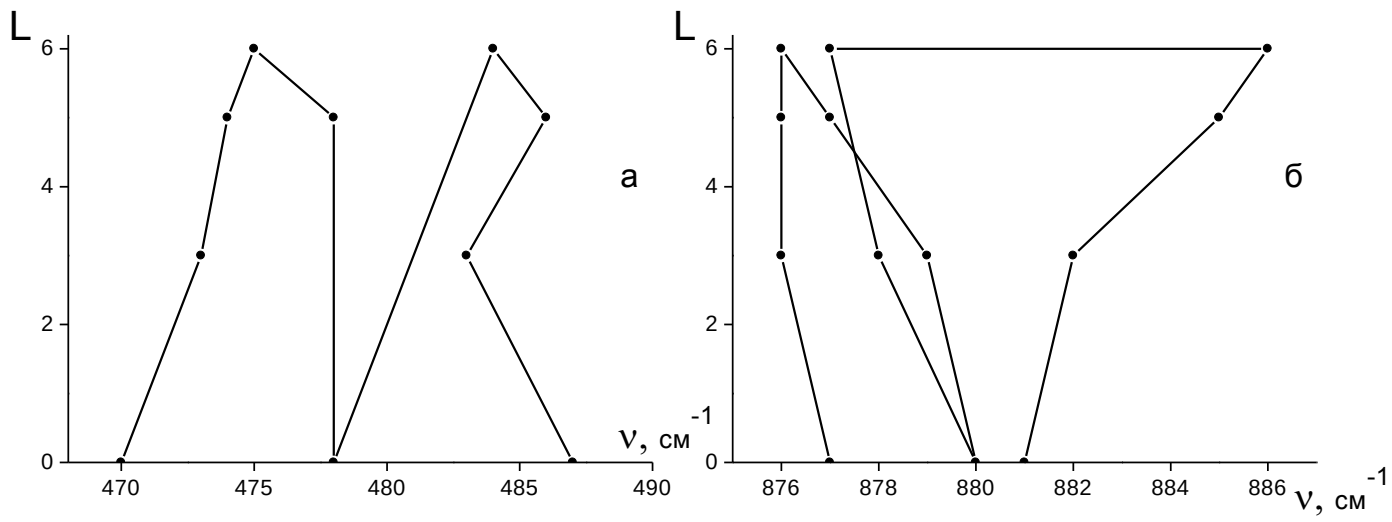


Рис. 5.10. Зависимость орбитального момента L от положения частот в ИК-спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18})_3]\cdot nH_2O$ при 470–488 см$^{-1}$ (а) и 876–886 см$^{-1}$ (б)

5.2. Изучение солей $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$ методом сканирующей электронной микроскопии

Полученные соли неодима, европия, гадолиния, гольмия и лютеция с гетерополигексавольфрамоникелат(II)-анионом были изучены методом сканирующей электронной микроскопии [191-192]. Следует отметить, что морфология поверхности солей, полученных при увеличении более чем в 10 000 раз, зависит как от метода синтеза образцов, так и от природы катиона соли (рис. 5.11). Микроскопический анализ показывает, что поверхности зерен полученных солей, при равномерном высыхании осадка на фильтре с последующей гомогенизацией в агатовой ступке, имеют нечеткие размытые края, в случае солей неодима, европия и лютеция наблюдаются более крупные агломераты частиц. Размер зерен для образцов, полученных по *Способу 1* (см. стр. 122), находятся в пределах 100-250 нм, а для образцов, полученных по *Способу 2* (см. стр. 122) заметно больше – 200-400 нм.

Eu

Gd

Ho

Lu

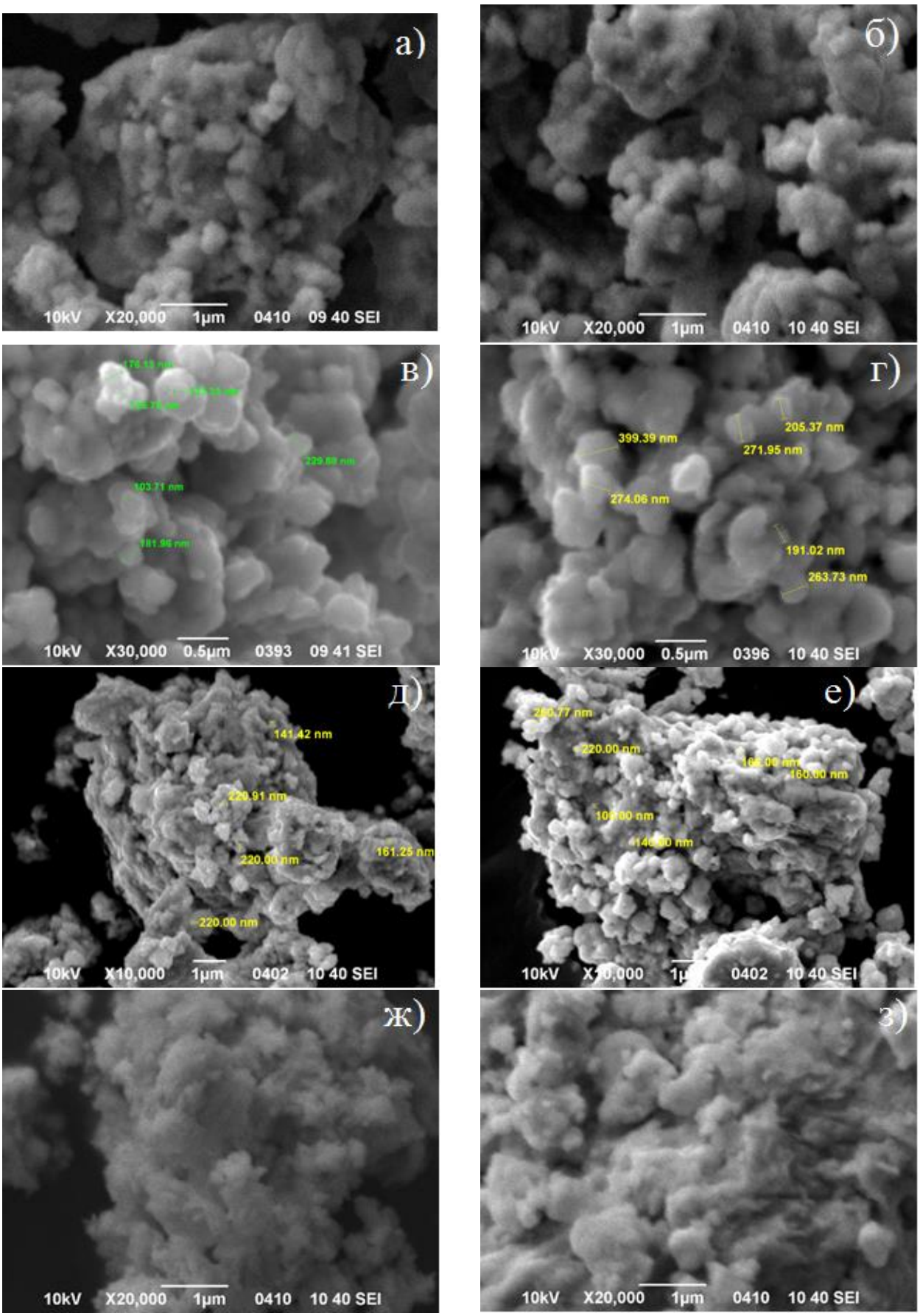


Рис. 5.11. SEM-изображения поверхностей порошков $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$: а), в), д) ж) получены по *Способу 1*; б), г), е), з) получены по *Способу 2*

Равномерный контраст поверхности в режиме BEI может свидетельствовать об однофазности полученных соединений (рис. 5.12).

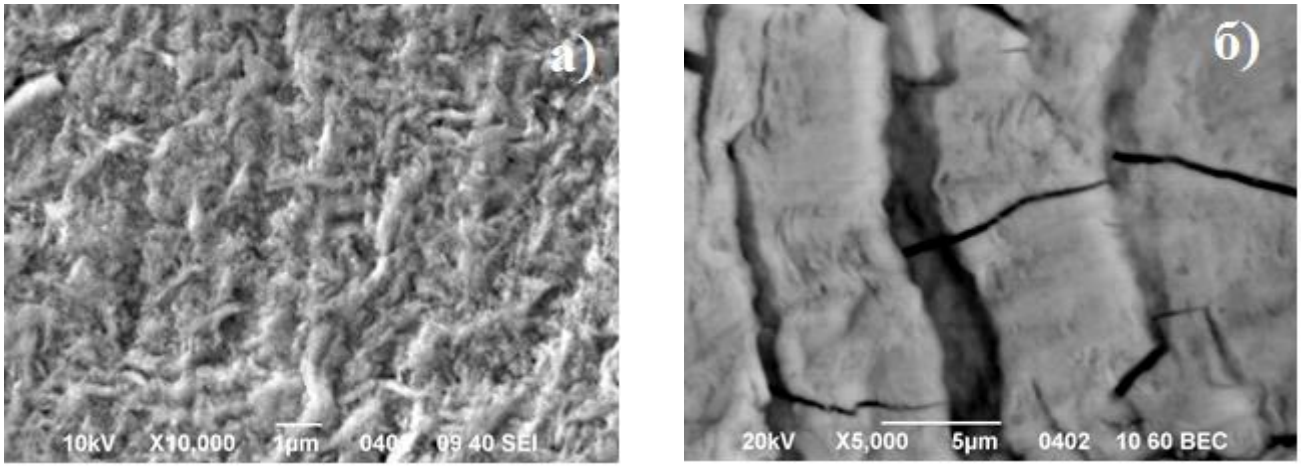


Рис. 5.12. Контраст поверхности порошка $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$ в режиме обратно рассеянных электронов: а) получен по *Способу 1*; б) получен по *Способу 2*

К такому же выводу можно прийти, проанализировав результаты рентгеноспектрального микроанализа. На микрофотографиях порошков солей в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с разной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Ln, Ni, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность синтезированных солей (рис. 5.13-5.17).

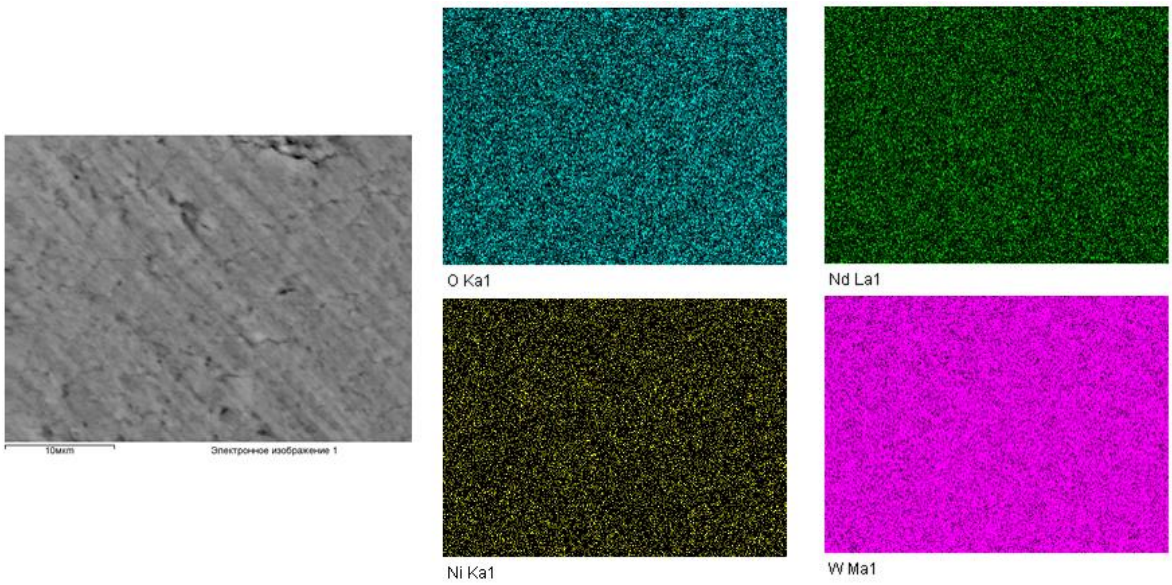


Рис. 5.13. Изображение поверхности порошка $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Nd Lα1, Ni Kα1, W Lα1, O Kα1)

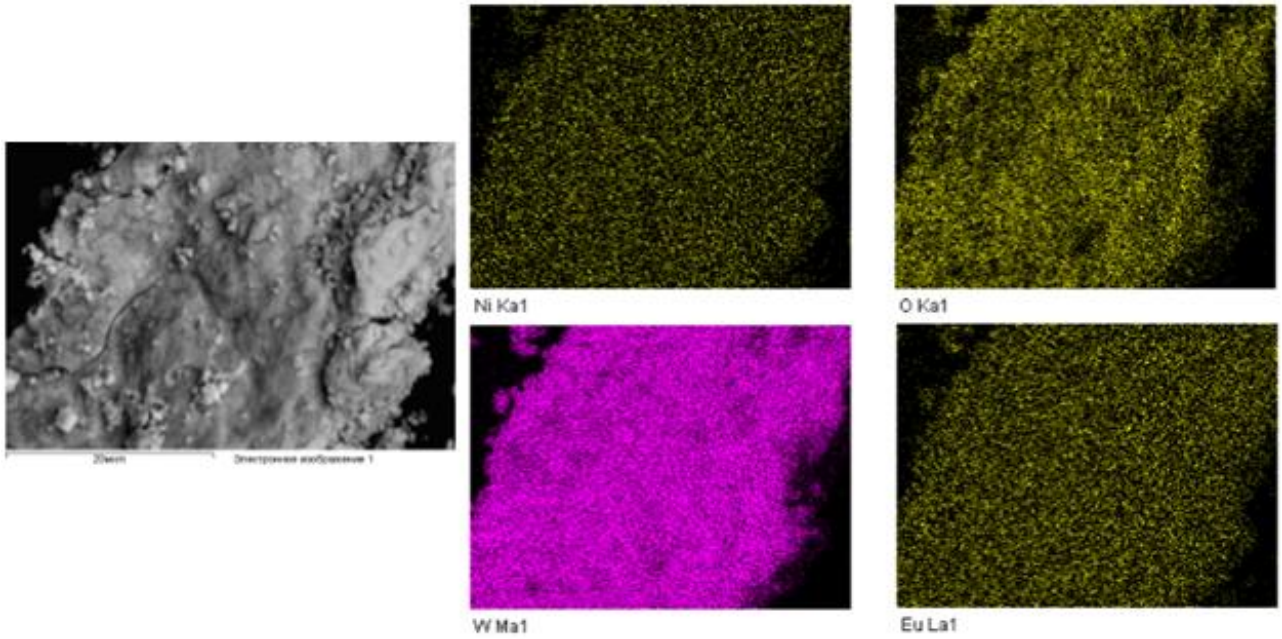


Рис. 5.14. Изображение поверхности порошка $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Eu Lα1, Ni Kα1, W Lα1, O Kα1)

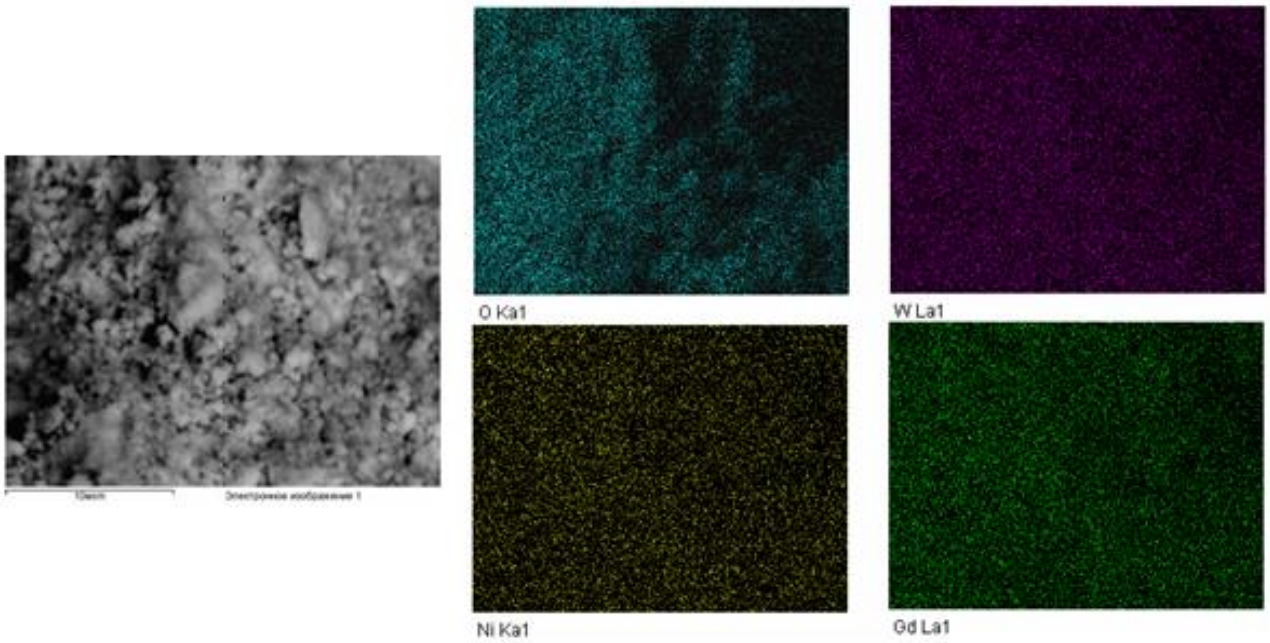


Рис. 5.15. Изображение поверхности порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Gd Lα1, Ni Kα1, W Lα1, O Kα1)

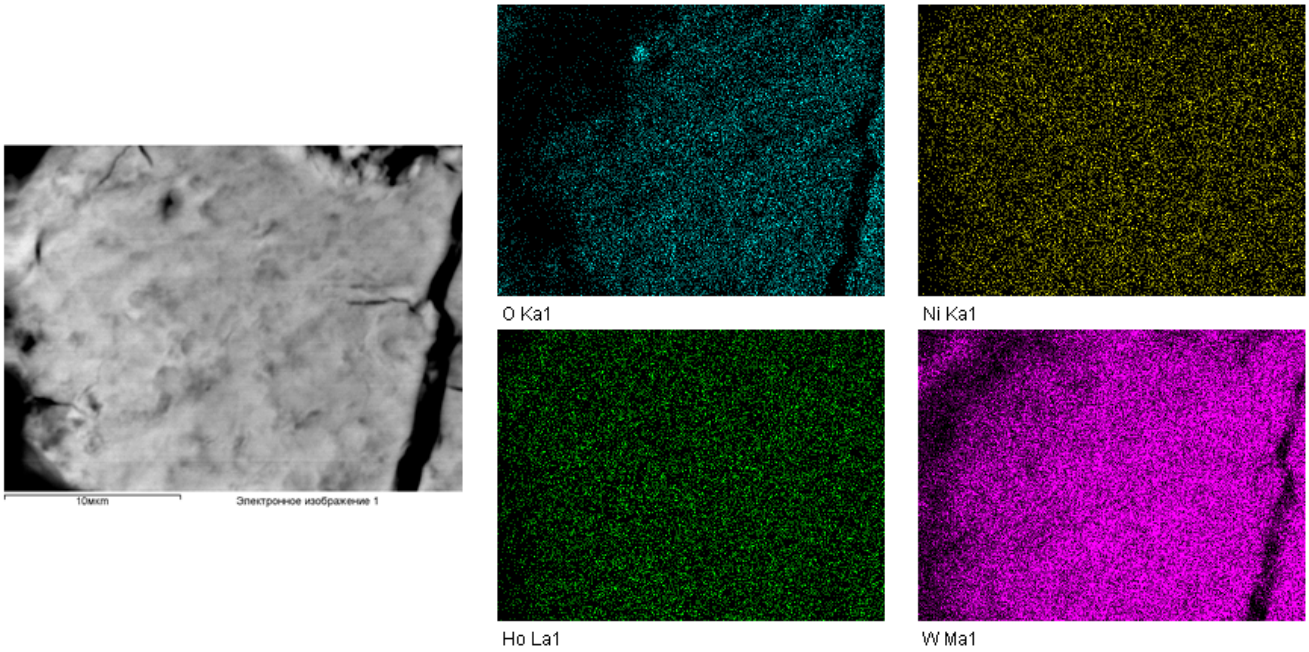


Рис. 5.16. Изображение поверхности порошка $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3{\cdot}43H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Ho Lα1, Ni Kα1, W Lα1, O Kα1)

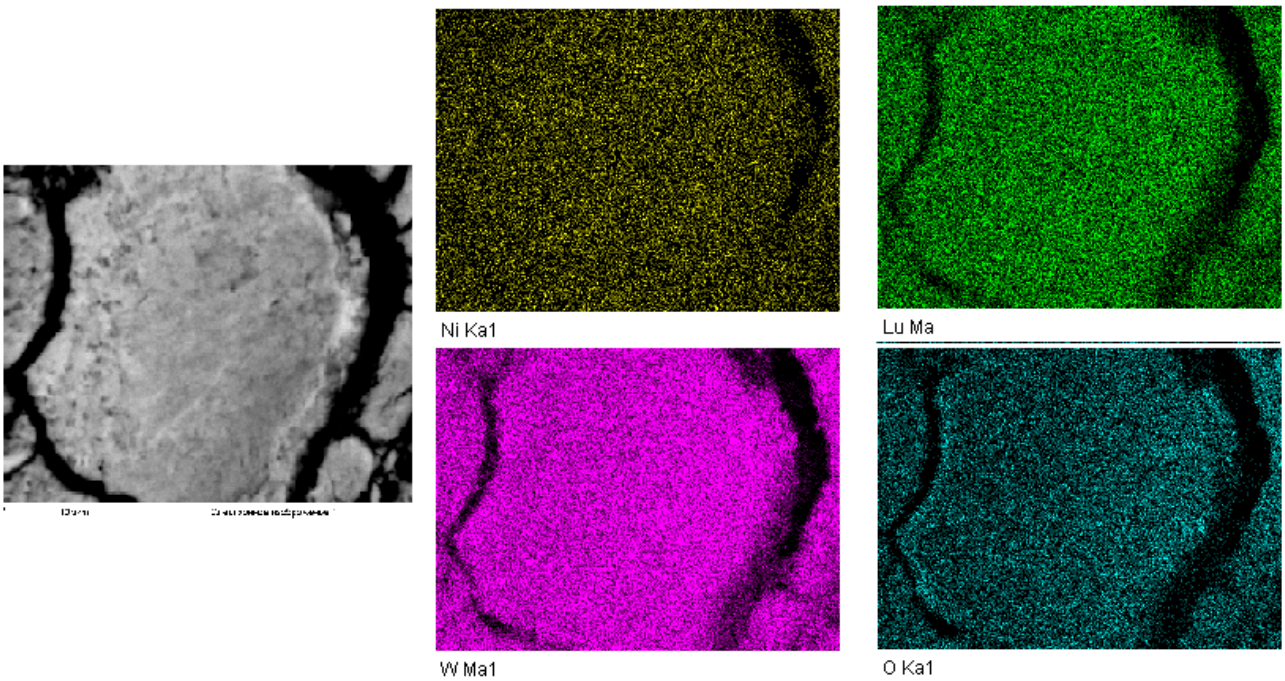


Рис. 5.17. Изображение поверхности порошка $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3{\cdot}42H_2O$ в характеристическом рентгеновском излучении (Lu Lα1, Ni Kα1, W Lα1, O Kα1)

Для подтверждения однофазности в разных областях поверхности порошков с различной площадью проводили рентгеноспектральный микроанализ (рис. 5.18-5.27, табл. 5.3-5.13).

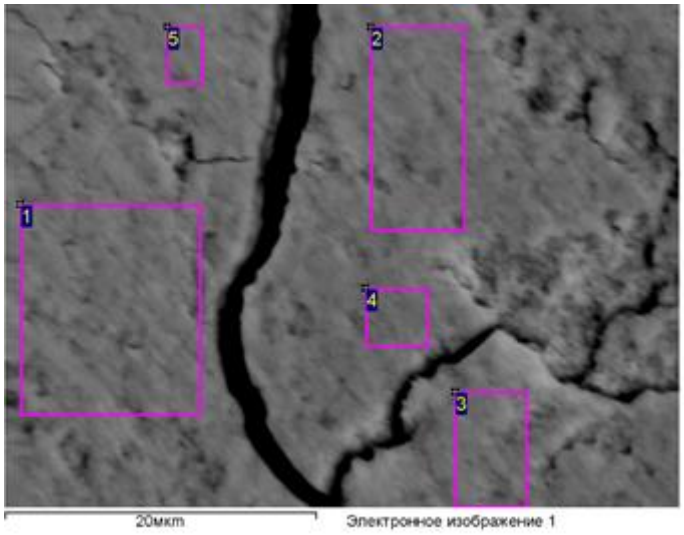


Рис. 5.18. SEM-изображение порошка $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.3

Мольное соотношение* элементов Nd : Ni : W в разных областях порошка $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$

	ν(Ni)	ν(Nd)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,26	5,74
Область 2	1	1,29	6,07
Область 3	1	1,30	5,94
Область 4	1	1,35	6,10
Область 5	1	1,27	6,02
Среднее значение		1,294	5,974
Стандартное отклонение, S		0,035	0,144

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

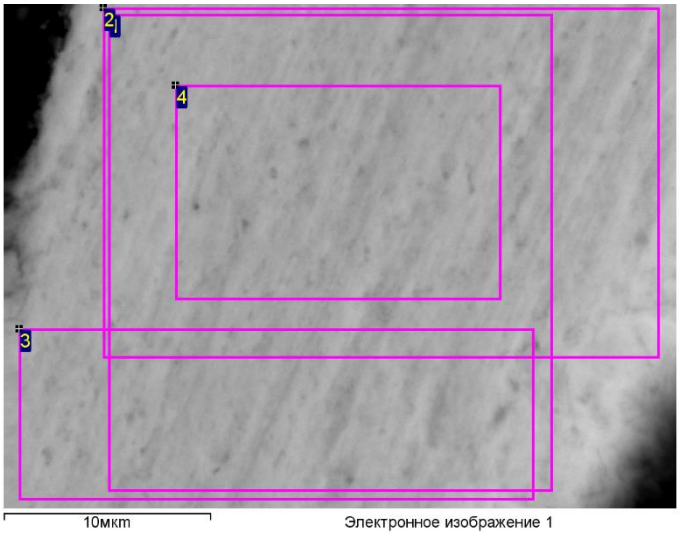


Рис. 5.19. SEM-изображение порошка $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.4

Мольное соотношение* элементов Nd : Ni : W в разных областях порошка $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$

	ν(Ni)	ν(Nd)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,25	5,91
Область 2	1	1,36	5,88
Область 3	1	1,29	6,04
Область 4	1	1,32	5,98
Среднее значение		1,305	5,953
Стандартное отклонение, S		0,047	0,072

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

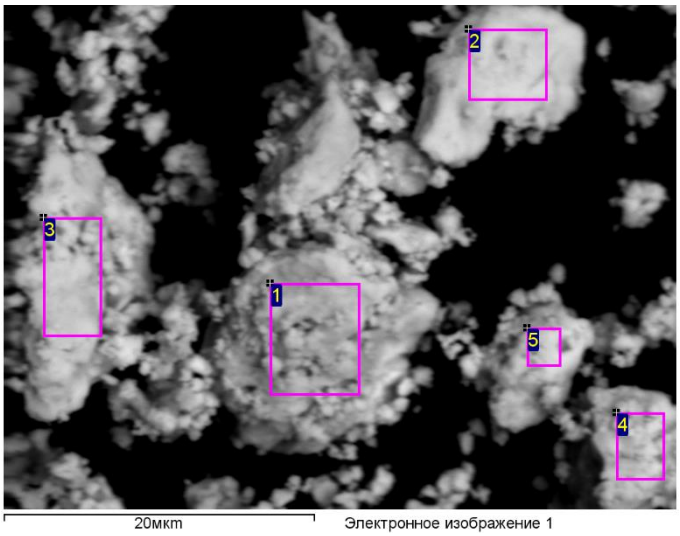


Рис. 5.20. SEM-изображение порошка $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.5

Мольное соотношение* элементов Eu : Ni : W в разных областях порошка $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$

	ν(Ni)	ν(Eu)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,37	6,11
Область 2	1	1,28	5,92
Область 3	1	1,26	5,87
Область 4	1	1,31	5,99
Область 5	1	1,32	6,01
Среднее значение		1,308	5,980
Стандартное отклонение, S		0,042	0,092

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

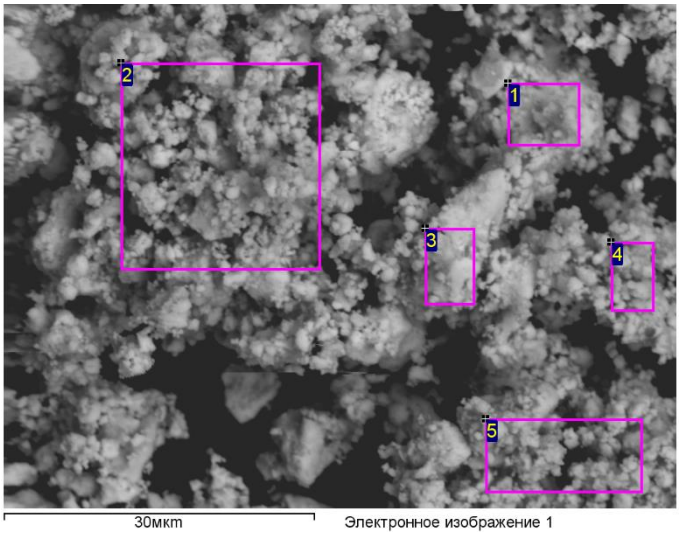


Рис. 5.21. SEM-изображение порошка $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.6

Мольное соотношение* элементов Eu : Ni : W в разных областях порошка $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$

	ν(Ni)	ν(Eu)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,28	5,87
Область 2	1	1,25	5,83
Область 3	1	1,22	5,92
Область 4	1	1,30	6,08
Область 5	1	1,29	5,99
Среднее значение		1,265	5,938
Стандартное отклонение, S		0,033	0,099

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

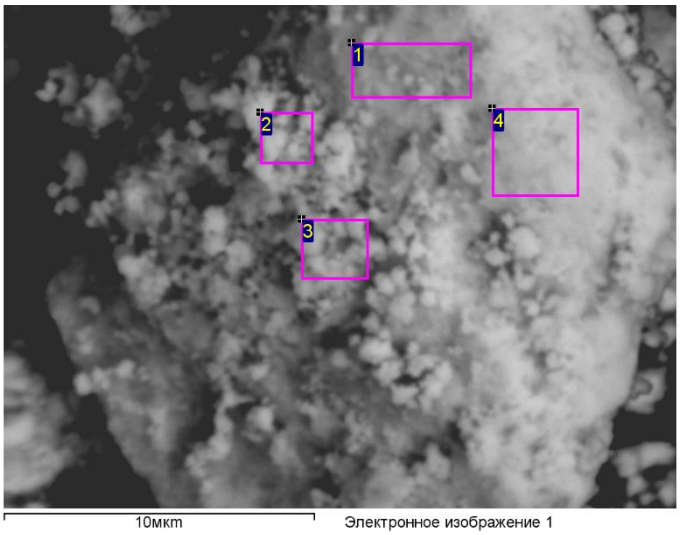


Рис. 5.22. SEM-изображение порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.7

Мольное соотношение* элементов Gd : Ni : W в разных областях порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$

	ν(Ni)	ν(Gd)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,27	5,99
Область 2	1	1,35	6,11
Область 3	1	1,37	6,09
Область 4	1	1,29	5,87
Среднее значение		1,320	6,015
Стандартное отклонение, S		0,048	0,110

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

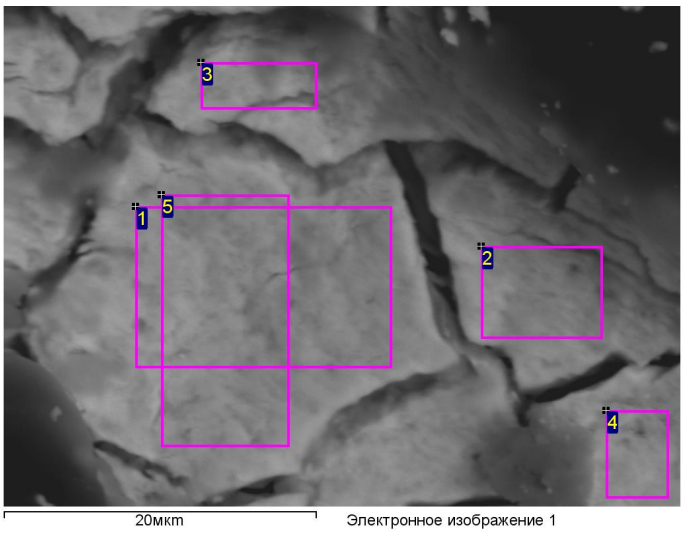


Рис. 5.23. SEM-изображение порошка $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.8

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

	ν(Ni)	ν(Gd)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,28	5,87
Область 2	1	1,25	5,83
Область 3	1	1,22	5,92
Область 4	1	1,30	6,08
Область 5	1	1,29	5,99
Среднее значение		1,265	5,938
Стандартное отклонение, S		0,033	0,099

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

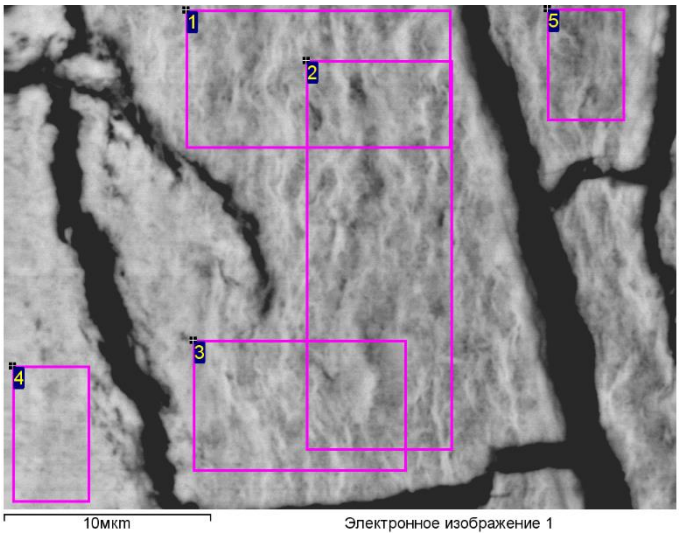


Рис. 5.24. SEM-изображение порошка $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.9

Мольное соотношение* элементов Ho : Ni : W в разных областях порошка $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$ (Способ 1)

	ν(Ni)	ν(Ho)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,21	5,95
Область 2	1	1,29	5,98
Область 3	1	1,34	6,13
Область 4	1	1,32	6,11
Область 5	1	1,36	6,15
Среднее значение		1,304	6,064
Стандартное отклонение, S		0,059	0,092

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

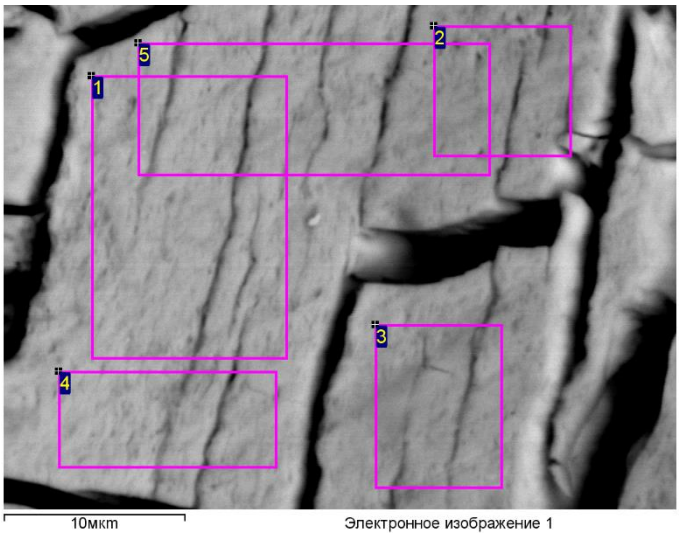


Рис. 5.25. SEM-изображение порошка $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.10

Мольное соотношение* элементов Ho : Ni : W в разных областях порошка $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$ (Способ 2)

	ν(Ni)	ν(Ho)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,36	5,98
Область 2	1	1,39	6,11
Область 3	1	1,28	5,88
Область 4	1	1,27	5,94
Область 5	1	1,36	6,02
Среднее значение		1,332	5,986
Стандартное отклонение, S		0,054	0,086

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

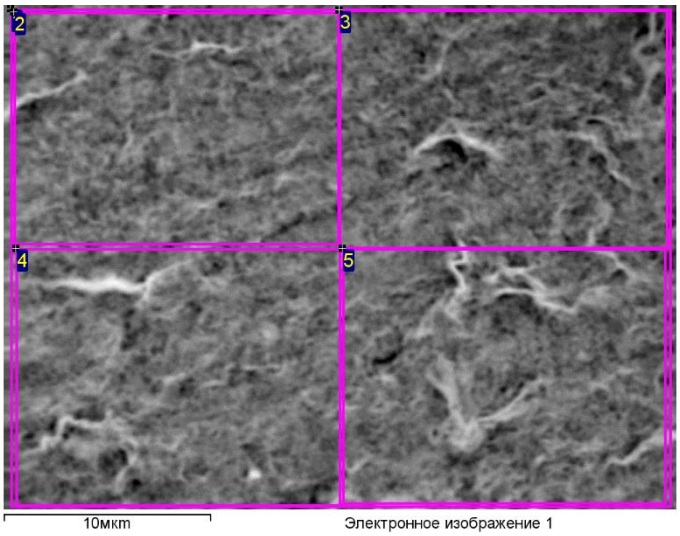


Рис. 5.26. SEM-изображение порошка $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.11

Мольное соотношение* элементов Lu : Ni : W в разных областях порошка $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$

	ν(Ni)	ν(Lu)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,26	5,93
Область 2	1	1,30	6,11
Область 3	1	1,34	6,07
Область 4	1	1,37	5,88
Область 5	1	1,28	5,79
Среднее значение		1,310	5,956
Стандартное отклонение, S		0,045	0,133

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

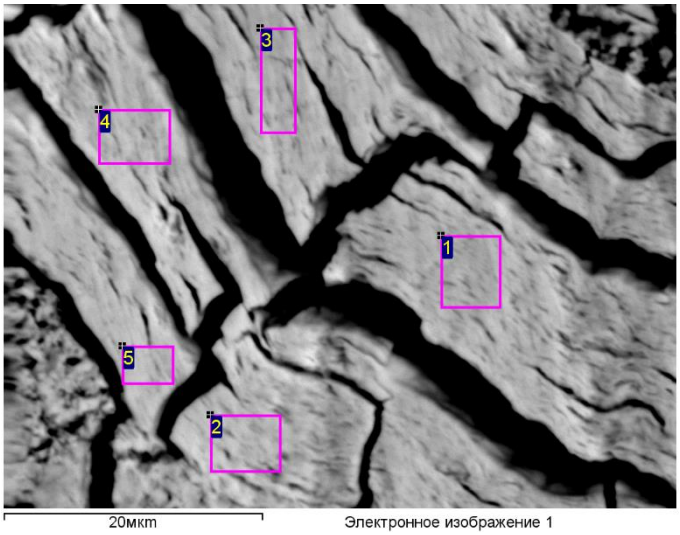


Рис. 5.27. SEM-изображение порошка $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ.

Таблица 5.12

Мольное соотношение* элементов Lu : Ni : W в разных областях порошка $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$

	ν(Ni)	ν(Lu)	ν(W)
Теоретическое соотношение	1	1,33	6,00
Область 1	1	1,25	5,78
Область 2	1	1,38	6,14
Область 3	1	1,29	5,87
Область 4	1	1,31	6,03
Область 5	1	1,36	6,12
Среднее значение		1,318	5,988
Стандартное отклонение, S		0,052	0,158

* – соотношение пересчитано на 1 атом Ni для упрощения

Результаты элементного анализа идентичны с результатами классического химического анализа (табл. 5.1) и дают для $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ мольное соотношение элементов близкое к вычисленному $\nu(Ln) : \nu(Ni) : \nu(W) = 1{,}33 : 1{,}00 : 6{,}00$. Полученные средние значения удовлетворительно описывают состав образцов, особенно если учесть возможную до 10% ошибку в определении содержания элементов.

5.3. Термические исследования $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$

Термическое разложение кристаллосольватов гетерополисолей происходит ступенчато с удалением молекул из кристаллосольватной оболочки и образованием двух или более (в зависимости от состава катионной подрешетки) оксидных фаз, как правило, при высоких температурах. Потому изучение их термолиза дает возможность не только определить области температур существования дискретных гетерополианионов, а и установить оптимальные условия образования оксидных фаз, т.к. и те, и другие пригодны для дальнейшего использования.

Изучены процессы термического разложения солей Nd, Ho, Eu и Lu, синтезированных по *Способу 1* (см. стр. 122) и по *Способу 2* (см. стр. 122). На термограммах (рис. 5.28, табл. 5.13) фиксируются несколько температурных областей потери массы, вызванные дегидратацией синтезированных солей. Потеря массы в интервале температур до 100ºС вызвана удалением слабосвязанной, скорее всего адсорбционной и межслоевой воды. В интервале температур 100–250ºС удаляется кристаллизационная вода, входящая как в катионную, так и в анионную подрешетку. Полная дегидратация завершается удалением 9 молекул воды из гидроксильных групп аниона $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ при температуре ~500ºС и разрушением гетерополианона.

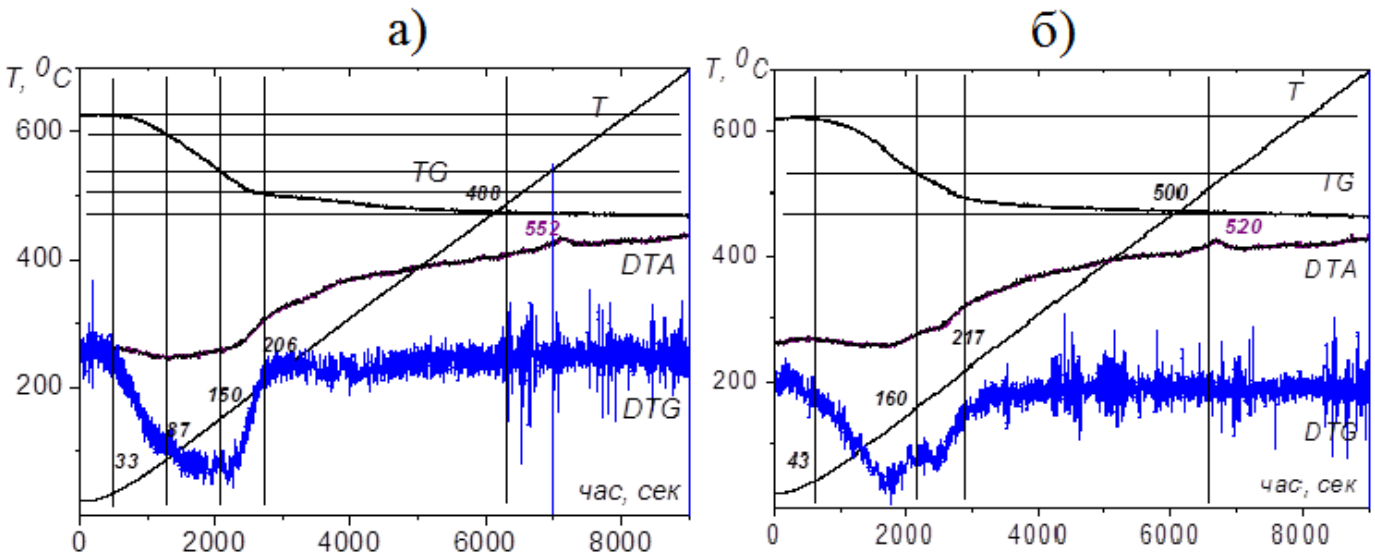


Рис. 5.28. Термограммы: а) $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$; б) $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$

Таблица 5.13

Результаты термогравиметрического анализа

Соединения	Температура, ^0C	Количество потерянной воды, моль/1 моль $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$
1	2	3
$Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$ (*Способ 1*)	45–103 103–215 215–300 300–500	14 31 5 9
$Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$ (*Способ 2*)	45–100 100–215 215–505	14 31 9
$Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$ (*Способ 1*)	45–117 117–203 203–490	17 24 9
$Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$ (*Способ 2*)	33–87 87–150 150–206 206–488	10 17 12 9

Продолжение *Таблицы 5.13*

1	2	3
$Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$ (*Способ 1*)	31–76 76–150 150–274 274–495	7 20 14 9
$Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$ (*Способ 2*)	27–72 72–150 150–231 231–496	4 22 17 9
$Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$ (*Способ 1*)	43–160 160–217 217–507	29 13 9
$Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$ (*Способ 2*)	38–88 88–152 152–204 204–507	9 19 13 9

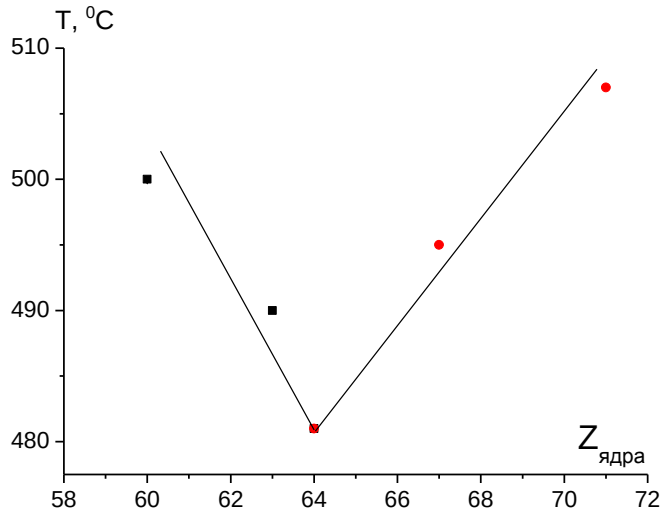


Рис. 5.29 Гадолиниевый излом на зависимости температуры конца дегидратации $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$

Анализ дериватограмм свидетельствует о том, что температура конца дегидратации $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ понижается линено для лантанидов подгруппы церия и линейно возростает для лантанидов подгруппы иттрия (рис. 5.29). Это приводит к тому, что на зависимости температуры конца удаления воды из гидроксильных групп гетерополианиона четко наблюдается гадолиниевый излом.

В результате полной дегидратации при температуре ~500ºС на рентгенограмме образцов наблюдаются рефлексы, относящиеся прежде всего к оксиду вольфрама (+6), что подтверждает разрушение ГПС. Данные РФА и ДТА

указывают на то, что окончательная кристаллизация продуктов термолиза происходит при более высокой температуре – выше 600^0C (рис. 5.30).

Методом РФА установлено, что продуктами термолиза солей цериевой подгруппы являются оксид вольфрама WO_3, ортовольфрамат никеля $NiWO_4$ и ортовольфрамат лантанида $Ln_2(WO_4)_3$ (рис. 5.31, Приложение Ж). В случае солей иттриевой подгруппы также кристаллизуются оксид вольфрама WO_3 и ортовольфрамат никеля $NiWO_4$, однако лантанидсодержащей фазой является вольфрамат оксолантанида –Ln_2WO_6 (рис. 5.32, Приложение Ж).

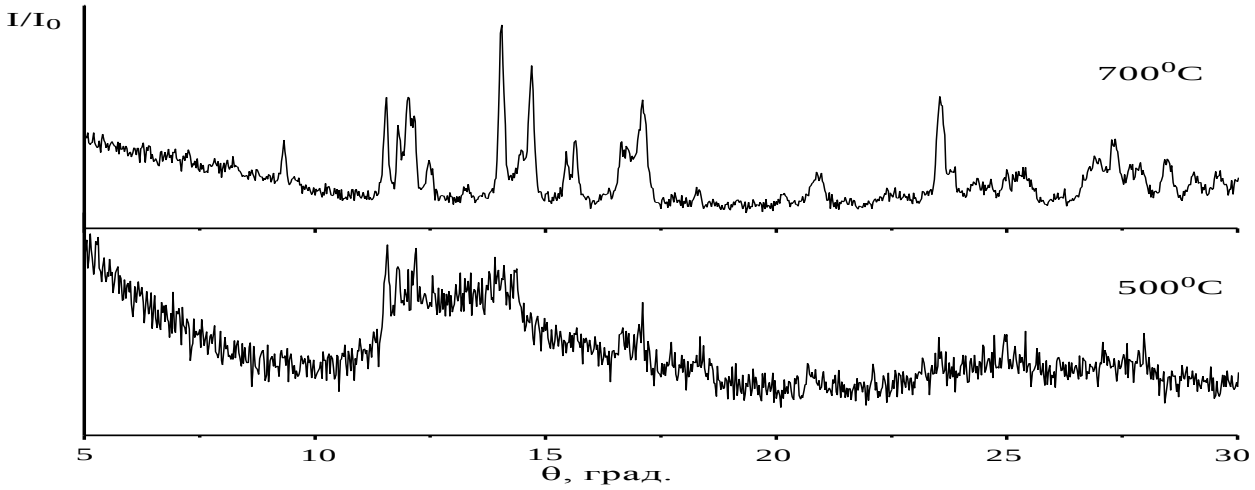


Рис. 5.30 Рентгенограммы $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3{\cdot}45H_2O$, прокаленного при разных температурах

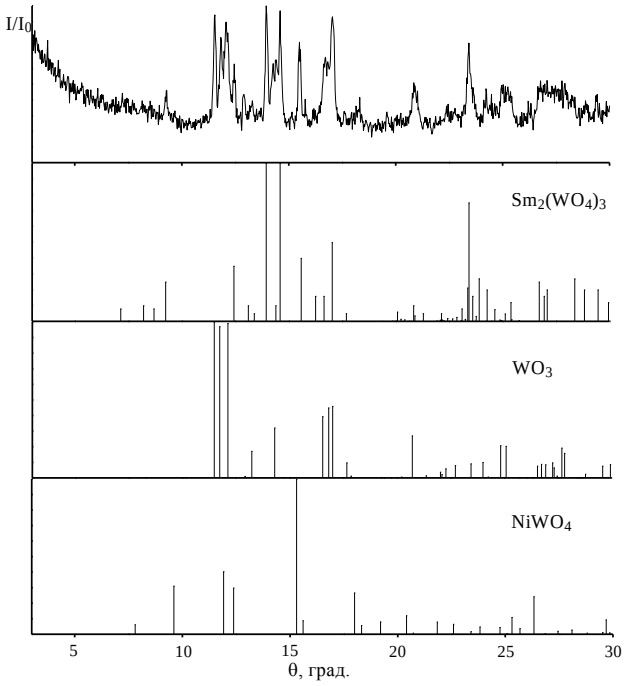
По данным ДТА и РФА можно предложить следующие схемы термолиза $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3{\cdot}nH_2O$:

Ln = Ce - Gd:

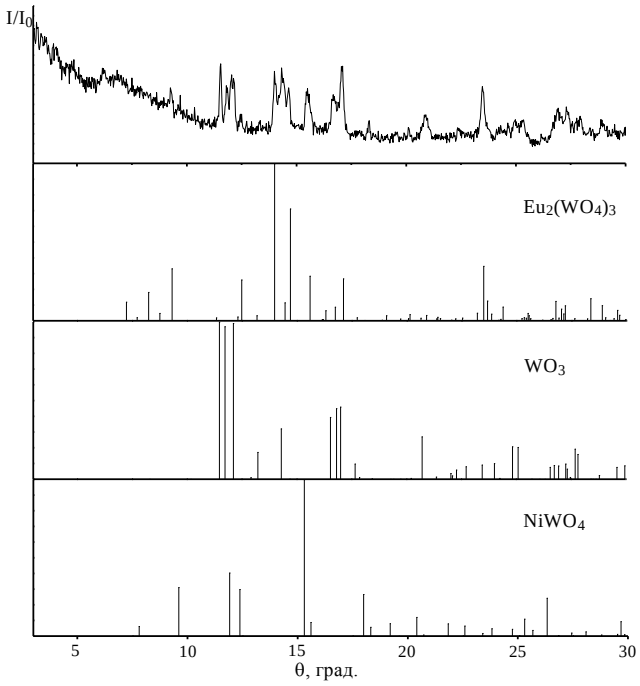
$$Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3{\cdot}nH_2O \xrightarrow[-nH_2O]{50\text{-}200\ ^0C} Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \xrightarrow[-9H_2O]{200\text{-}500\ ^0C} \text{Фаза А} \xrightarrow{700\ ^0C} 2Ln_2(WO_4)_3 + 3NiWO_4 + 9WO_3$$

Ln = Tb - Lu:

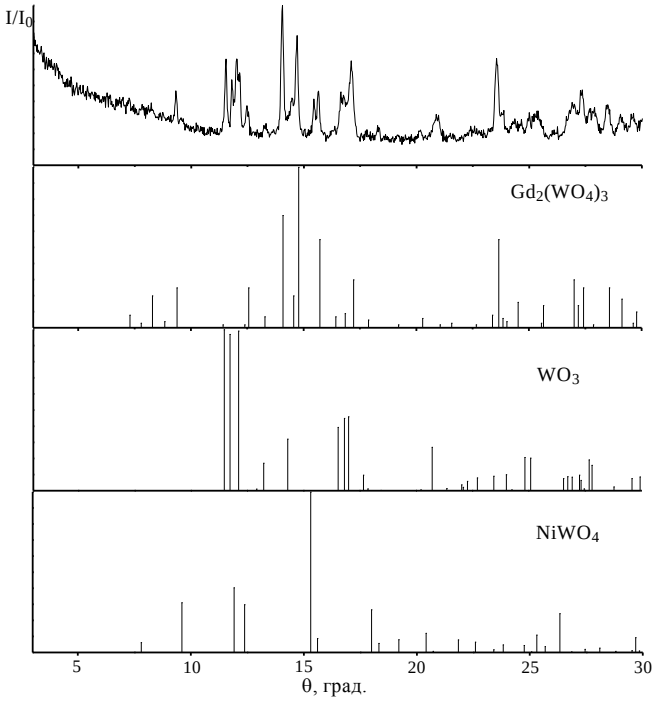
$$Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3{\cdot}nH_2O \xrightarrow[-nH_2O]{50\text{-}200\ ^0C} Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \xrightarrow[-9H_2O]{200\text{-}500\ ^0C} \text{Фаза А} \xrightarrow{700\ ^0C} 2Ln_2WO_6 + 3NiWO_4 + 13WO_3$$



а)

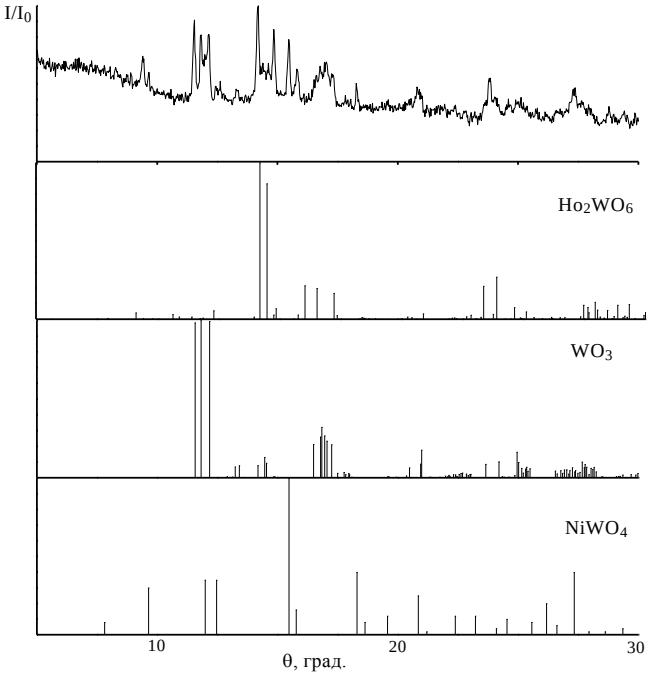


б)

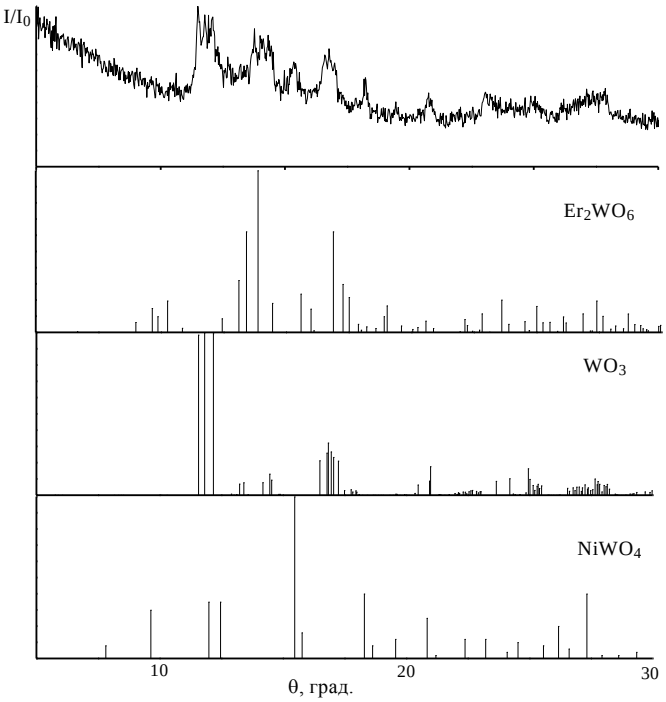


в)

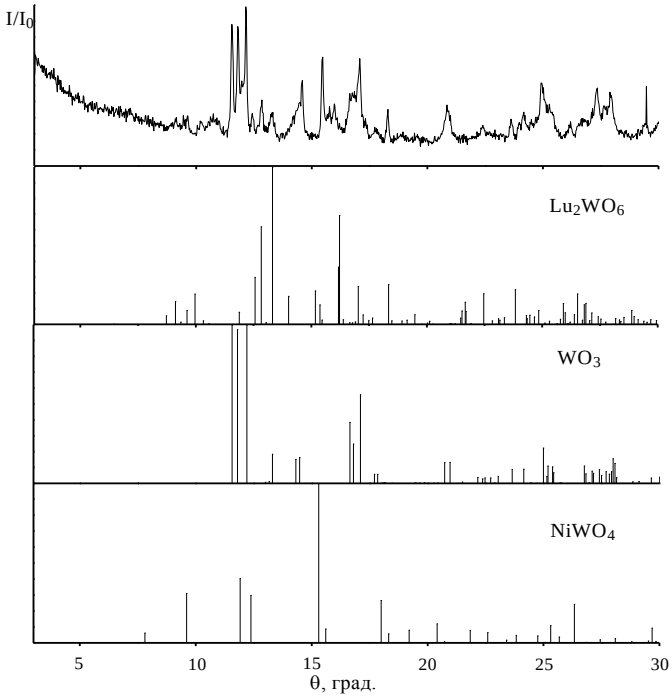
Рис. 5.31. Рентгенограммы продуктов термолиза (2 часа при 700^0C):
а) $Sm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$;
б) $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$;
в) $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$
(WO_3 – ICDD PDF 01-089-4478,
$NiWO_4$ – ICDD PDF 00-072-1189,
$Sm_2(WO_4)_3$ – ICDD PDF 00-023-0525,
$Eu_2(WO_4)_3$ – ICDD PDF 01-072-0504,
$Gd_2(WO_4)_3$ – ICDD PDF 00-023-1076
[178])



а)



б)



в)

Рис. 5.32. Рентгенограммы продуктов термолиза (2 часа при 700^0C):
а) $Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$;
б) $Er_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$;
в) $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$
(WO_3 – ICDD PDF 01-083-0949 (а, б), ICDD PDF 01-071-2141 (в)
$NiWO_4$ – ICDD PDF 00-072-1189,
Ho_2WO_6 – ICDD PDF 01-078-1704,
Er_2WO_6 – ICDD PDF 01-078-1702,
Lu_2WO_6 – ICDD PDF 01-073-0097 [178])

5.4. Выводы к разделу 5

1. Разработаны методики синтеза 14 новых соединений $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) по реакции поликонденсации (*Способ 1*) и по обменной реакции из $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 16H_2O$ (*Способ 2*).

2. Показано, что на зависимостях полосы поглощения при 470–488 $см^{-1}$ в спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов от значений мультиплетности и углового момента наблюдается гадолиниевый излом и тетрадный эффект, а на зависимостях полос при 470–488 $см^{-1}$ и 876–886 $см^{-1}$ от орбитального момента только тетрадный эффект.

3. Методом SEM исследована морфология поверхности полученных солей и установлено, что способ получения вплияет на размер зерен – 150-250 нм в случае получения солей по *Способу 1*, 200-400 нм – в случае использования *Способу 2*.

4. Установлено, что потеря воды при термолизе $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ происходит в две-три стадии в интервале температур 40–220 ^0C, а удаление воды из OH-групп в интервале температур 220–500 ^0C приводит к разрушению гетерополианиона со структурой Андерсона.

5. Методом РФА установлено, что продуктами разложения (700^0C) солей цериевой подгруппы являются WO_3, $NiWO_4$ и $Ln_2(WO_4)_3$, а солей иттриевой подгруппы – WO_3, $NiWO_4$ и $Lu_2O_2WO_4$.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе осуществлено решение новой научной задачи, заключающейся в установлении поведения в растворе и определении термодинамических характеристик гетерополианионов со структурой Андерсона, изучении условий синтеза и синтезе гетерополисолей с катионами s- и f-металлов, которое позволило сделать следующие выводы:

1. Методом pH-потенциометрии изучены взаимодействия в растворах Co^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O и Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W) и впервые предложены модели, содержащие как изополи-, так и гетерополианионы и описывющие экспериментальные зависимости pH = f(Z).

2. Показано, что наряду с изополианионами в растворах системы Co^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O происходит образование гетерополианионов со структурой Кеггина $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$, а в системах Ni^{2+} – MO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O (M = Mo, W) – гетерополианионов со структурой Андерсона $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W). Построены диаграммы распределения и показано, что со временем в растворах увеличивается мольное содержание $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W).

3. Вычислены ранее неизвестные концентрационные, термодинамические константы, энергии Гиббса реакций образования из мономерных форм и стандартные величины $\Delta G^0_{f,298.15}$ гетерополианионов $H_x[Ni(OH)_6M_6O_{18}]^{(4-x)-}$ (M = Mo, W), что позволило оценить термодинамическую вероятность реакций в впервые предложеных схемах поведения ГМНА со струкутрой Андерсона в водных растворах.

4. На основе результатов моделирования созданы методики синтеза и синтезированы 19 новых солей 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 и гетерополигексаметаллоникелат(II)-анионами, перспективных для использования в качестве селективных катализаторов и люминесцентных композиций. Впервые

проведен синтез и рентгеноструктурный анализ монокристаллов $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$, $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ и изоструктурных $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W).

5. Изучены процессы термолиза солей $Na_4[Ni(OH)_6M_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (M = Mo, W), и показано, что удаление воды из OH-групп гетерополианов при 250°C для $[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ и при 300°C для $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ приводит к их разрушению. Процесс термолиза $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 4H_2O$ является методикой синтеза $K_4NiW_6O_{21}$.

6. Методом РФА установлено, что продуктами разложения (700^0C) гетерополигексвольфрамоникелатов(II) цериевой подгруппы являются WO_3, $NiWO_4$ и $Ln_2(WO_4)_3$, а иттриевой – WO_3, $NiWO_4$ и $Ln_2O_2WO_4$.

7. Установлено наличие вторичной периодичности с гадолиниевым изломом в изменении положения полос поглощения в ИК–спектрах $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3\cdot nH_2O$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson J.S. Constitution of the poly-acid / J.S. Anderson // Nature. –1937. –P. 850.

2. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. – 285 p.

3. Perloff A. The crystal structure of sodium hexamolybdochromate (III) octahydrate, $Na_3(CrMo_6O_{24}H_6)\cdot 8H_2O$ / A. Perloff / Inorg. Chem. –1970. –V. 9, № 10. –P. 2228-2239.

4. Evans H.T. The molecular structure of the hexamolybdotellurate ion in the crystal complex with telluric acid, $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot Te(OH)_6\cdot 7H_2O$ / H.T. Evans // Acta Cryst. –1974. –V. B30. –P. 2095-2100.

5. Synthesis, crystal structure, and vibrational and electron spin resonance study of tret-butylammonium chromohexamolybdates, $[(CH_3)_3CNH_3]_n[H_{9-n}CrMo_6O_{24}]\cdot mH_2O$ (n = 2, m = 2, n = 3, m = 8). Effect of degree of protonation and hydration / A.S.J. Wery, J.M. Gutierrez-Zorrilla, A. Luque [et al.] // Acta Chem. Scand. –1998. –V. 52. –P. 1194-1201.

6. Evans H.T. The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates / H.T. Evans // Commun. to the Edit. –1948. –V. 70. –P. 1291-1292.

7. Two novel organic–inorganic hybrid compounds constructed from anderson-type clusters and transition-metal complexes / Y. Liu, S. Liu, H. Ji [et al.] // J. Clust. Sci. –2009. –V. 20. –P. 535-543.

8. Hydrothermal assembly of (3,6)-connected networks with classical mineral structures constructed from Anderson-type heteropolymolybdate and metal cations / B. Gao, S.-X. Liu, L.-H. Xie [et al.] // J. of Solid State Chem. –2006. –V. 179. –P.1681-1689.

9. Schmidt K.J. Hexasodium hexatungstotellurate(VI) 22-hydrate / K.J. Schmidt, G.J. Schrobilgen // Acta Cryst. –1986. –V. C42. –P. 1115-1118.

10. Lorenzo-Luis P.A. Tungstotellurates of the imidazolium and 4-methylimidazolium cations / P.A. Lorenzo-Luis, P. Gili // Trans. Met. Chem. –1999. –V. 24. –P. 686-692.

11. Synthesis and characterization of a novel Anderson-type tungstotellurate decorated by transition metal complexes: $[Na(H_2O)_3]_2[\{Cu(2,2'\text{-bipy})_2\}_2(TeW_6O_{24})]\cdot 4H_2O$ / Z.-H. Xu, P.-X. Xi, F.-J. Chen [et al.] // Trans. Met. Chem. –2008. –V. 33. –P. 237-241.

12. Robust 1D open rack-like architecture in coordination polymers of Anderson POMs $[\{Na_4(H_2O)_{14}\}\{Cu(gly)\}_2][TeMo_6O_{24}]$ and $[\{Cu(en)_2\}_3\{TeW_6O_{24}\}]$: synthesis, characterization and heterogeneous catalytic epoxidation of olefins / D. Dutta, A.D. Jana, M. Debnath [et al.] // Dalton Trans. –2010. –V. 39. –P. 11551-11559.

13. Angus H.J.F. Studies on hexamolybdatoiodate(VII), hexatungstatoiodate(VII), isopolymolybdates, and isopolytungstates / H.J.F. Angus, J. Briggs, H. Weigel / J. Inorg, Nucl. Chem. –1971. –V. 33. –P. 697-703.

14. ^{17}O nuclear Magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalates. 1. Sensitivity and resolution / M. Filowitz, R.K.C. Ho, W.G. Klemperer [et al.] // Inorg. Chem. –1979. –V. 18, № 1. –P. 93-103.

15. Kondo H. The structure of the hexamolybdoperiodate anion in its potassium salt / H. Kondo, A. Kobayashi, Y. Sasaki // Acta Cryst. –1980. –V. B36. –P. 661-664.

16. Rosu C. Cobalt(II) trisodium hexamolybdoperiodate tetradecahydrate / C. Rosu, M.H. Dickman // Acta Cryst. –1999. –V. C55. –P. 11-13.

17. Khenkin A.M. Aerobic oxidation of vicinal diols catalyzed by an Anderson-type polyoxometalate, $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ / A.M. Khenkin, R. Neumann / Adv. Synth. Catal. –2002. —V. 344. № 9. –P. 1017-1021.

18. New supramolecular hybrids based on A-type Anderson polyoxometalates and Mn–Schiff-base complexes / Q. Wua, S.-W. Lin, Y.-G. Li, E.-B. Wang [et al.] // Inorg. Chim. Acta. –2012. –V. 382. –P. 139-145.

19. A host–guest hybrid framework with Anderson anions as template: synthesis, crystal structure and photocatalytic properties / H. Chen, H. An, X. Liu [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2012. –V. 21. –P. 65-68.

20. Dey K.C. Synthesis and characterization of Cu(II) substituted hexa tungstate and molybdate of the Anderson type anion $[X^{n+}M_6O_{24}]^{-(12-n)}$ / K.C. Dey, V. Sharma // E-J. of Chem. –2008. –V. 5, № S1. –P. 1021-1024.

21. Синтез и кристаллическая структура $Na_2K_6[MnW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ / В.С. Сергеенко, В.Н. Молчанов, М.А. Порай-Кошиц [и др.] // Коорд. химия. –1979. –Т. 5, вып. 6. –С. 936-942.

22. Octasodium hexatungstomanganate(IV) octadecahydrate / A.L. Nolan, R.C. Burns, G.A. Lawrance [et al.] // Acta Cryst. –2000. –C56. –P. 729-730.

23. Синтез и термическое разложение гексавольфрамоманганатов (IV) щелочных и щелочноземельных металлов / Л.А. Данилейко, А.И. Груба, Я.А. Мороз [и др.] // Химия и технология молибдена и вольфрама [под ред. В.И. Спицына]. – Нальчик, 1987. –С. 34-38.

24. Naruke H. Structure of a photoluminescent polyoxotungstoantimonate / H. Naruke, T. Yamase // Acta Cryst. –1992. –V. C48. –P. 597-599.

25. Lee U. Crystal structure of oentapotassium disodium hexatungstoantimonate (V) dodecahydrate, $K_5Na_2[SbW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ / U.Lee, Y. Sasaki / Bull. of Korean Chem. Soc. –1987. –V. 8, № 1. –P. 1-3.

26. Naruke H. Insertion-release of guests pecies and ionic conduction in polyoxometalate solids with a layer-like Anderson structure / H. Naruke, N. Kajitani, T. Konya / J. of Solid State Chem. –2011. –V. 184. –P. 770-777.

27. Ohman L.-O. Equilibrium and structural studies of silicon(iv) and aluminum(111) in aqueous solution. 21. A potentiometric and ^{27}Al NMR study of the system H^+–$A1^{3+}$–MoO_4^{2-} / L.-O. Ohman // Inorg. Chem. –1989. –V. 28. –P. 3629-3632.

28. Manikumari S. Identification of a near-linear supramolecular water dimer, $(H_2O)_2$, in the channel of an inorganic framework material / S. Manikumari, V. Shivaiah, S.K. Das // Inorg. Chem. –2002. –V. 41, № 26. –P. 6955-6955.

29. Shivaiah V. Supramolecular assembly based on a heteropolyanion: synthesis and crystal structure of $Na_3(H_2O)_6[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 2H_2O$ / V. Shivaiah, S.K. Das // J. Chem. Sci. –2005. –V. 117, № 3. –P. 227-233.

30. Structure of tripotassium hexahydrogenhexamolybdoaluminate(IIl) heptahydrate / H.Y. Lee, K.M. Park, U. Lee [et al.] // Acta Cryst. –1991. –V. C47. –P. 1959-1961.

31. Trisodium bis{1-[iminio(morpholino)-methyl]guanidinium} bis[hexahydrogenhexamolybdoaluminate(III)] chloride icosahydrate / F. Wang, R.-G. Cao, Y.-B. Pan [et al.] // Acta Cryst. –2008. –V. E64. –P. m1069-m1070.

32. Wang S.-M. Two chain like B-type-Anderson-based hybrids synthesized in choline chloride/urea eutectic mixture / S.-M. Wang, W.-L. Chen, En-B. Wang / J. Clust. Sci. –2010. –V. 21. –P. 133-145.

33. Synthesis and characterization of B-type Anderson polyoxoanions supported copper complexes with mixed ligands / S. Zhang, Y. Li, Y. Liu [et al.] // J. of Molec. Struct. –2009. –V. 920. –P. 284-288.

34. Орешкина А. В. Получение и исследование кислых гексамолибденометаллатов (III) с кадмий_аммиачным катионом / А.В Орешкина, Г.З. Казиев, А.В. Стеблевский // Журнал неорг. Химии. –2010. –Т. 55, № 12. –С. 1976-1979.

35. Wang J.-P. A new organic–inorganic heteropolyoxometalate compound $[Co(2,2'\text{-bipy})_3]H[Al(OH)_6(Mo_6O_{18})]\cdot 17H_2O$ based on B-Anderson–Evans type polyanion (2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine) / J.-P. Wang, S.-Z. Li, J.-Y. Niu // J. of Coord. Chem. –2007. –V. 60, № 12. –P. 1327-1334.

36. Shivaiah V. Formation of a spiral-shaped inorganic-organic hybrid chain, $[Cu^{II}(2,2'\text{-bipy})(H_2O)_2Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_n^{n-}$: influence of intra- and interchain supramolecular interactions / V. Shivaiah, M. Nagaraju, S.K. Das // Inorg. Chem. –2003. –V. 42, № 21. –P. 6604-6606.

37. Two large ionic crystals: Both their anions and cations constructed by Anderson-type POM-supported transition metal complex / R.-K. Tan, S.-X. Liu, W. Zhang [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2011. –V. 14. –P. 384-388.

38. A water pipe held up by a polyoxometalate supported transition metal complex: synthesis and characterization of $[Cu_2(phen)_2(CH_3COO)\text{-}(CH_3COOH)(H_2O)_2][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 28H_2O$ / V. Shivaiah, T. Chatterjee, K. Srinivasu [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. –2007. –P. 231-234.

39. Zhou Y. Counter cation Al^{3+} assisting formation of a 2D water sheet that contains both cyclic water hexamers in boat and chair conformations and cyclic water tetramers in an Anderson-type polyoxometalate $[Al(H_2O)_6][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ / Y. Zhou, J. Yin, L. Zhang // J. of Molec. Struct. –2009. –V. 920. –P. 284-288.

40. A new B-Anderson-type heteropoly compound containing binuclear copper(II) coordination ions: synthesis, molecular structure and properties of $[Cu_2(phen)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_2][HAl(OH)_6(Mo_6O_{18})]\cdot 2{,}5H_2O$ (phen = 1,10-phenanthroline) / J.-P. Wang, J.-W. Zhao, S.-Z. Li [et al.] // J. of Coord. Chem. –2006. –V. 59, № 6. –P. 597-605.

41. Organic–inorganic hybrids constructed by Anderson-type polyoxoanions and copper coordination complexes / R.-G. Cao, S.-X. Liu, Y. Liu [et al.] // J. of Solid State Chem. –2009. –V. 182. –P. 49-54.

42. A 3D organic–inorganic network constructed from an Anderson-type polyoxometalate anion, a copper complex and a tetrameric $[Na_4(H_2O)_{14}]^{4+}$ cluster / S. Li, P. Ma, J. Wang [et al.] // Cryst. Eng. Comm. –2010. –V. 12. –P. 1718-1721.

43. Oreshkina A.V. Preparation and physicochemical study of sodium hexamolybdometallates (III) / A.V. Oreshkina, G.Z. Kaziev, A.V. Steblevskii // Russ. J. of Inorg. Chem. –2011. –V. 56, № 2. –P. 181-183.

44. Crystallization of Anderson-Evans type chromium molybdate solids incorporated with a metal pyrazine complex or coordination polymer / M. Singh, S.E. Lofland, K.V. Ramanujachary [et al.] // Crystal Growth & Design. –2010. –V. 10, № 12. –P. 5105-5112

45. Lee U. Dipotassium heptahydrogenhexamolybdochromate (III) octahydrate, the first heptaprotonated Anderson-type polyoxometalate / U. Lee // Acta Cryst. –2007. –V. E63. –P. i5-i7.

46. Preparation, crystal structures, and magnetic and esr properties of molecular assemblies of ferrocenium derivatives and paramagnetic polyoxometalates / S. Golhen, L. Ouahab, D. Grandjean [et al.] // Inorg. Chem. –1998. –V. 37. –P.1499-1506.

47. Self-assembly of polyoxometalate clusters and metal–organic coordination fragments into 1D homochiral chains / H. An, Z. Han, T. Xu [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2008. –V. 11. –P. 914-917.

48. Self-assembly of extended high-dimensional architectures from anderson-type polyoxometalate clusters / H. An, Y. Li, D. Xiao [et al.] // Crystal Growth & Design. –2006. –V. 6, № 5. –P. 1107-1112.

49. One dimensional face-to-face stacking of Anderson–Evans $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ polyoxometalate anion: synthesis, structure, and physical properties of (BEDT-TTF)$_4$[$Cr(OH)_6Mo_6O_{18}$]·$2H_2O$ / L. Ouahab, S. Golhen, Yu. Yoshida [et al.] // J. of Cluster Science. –2003. –V. 14, № 3. –P. 193-204.

50. Zhang C.-H. Two extended architectures formed by Anderson-type polyoxometalates and Zr^{4+}/Ce^{3+} – 1,2-diaminoethanetetraacetate complexes / C.-H. Zhang, C.-J. Zhang, Y.-G. Chen // Solid State Sciences. –2011. –V. 13. –P. 1122-1126.

51. A pillar-layered three-dimensional open framework constructed from polyoxometalate-supported metal coordination complex layers and bi-supporting polyoxometalate clusters / H. An, T. Xu, E. Wang [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2007. –V. 10. –P. 1453-1456.

52. Synthesis and study of physicochemical properties of the magnesium heteropoly compound $(NH_4)_4[MgMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 5H_2O$ / A.V. Oreshkina, G.Z. Kaziev, N.N. Lobanov [et al.] // Russ. J. of Inorg. Chem. –2012. –V. 57, № 3. –P. 327-330.

53. Орешкина А.В. Синтез и исследование гексамолибденооксалатованадата аммония / А.В. Орешкина, Г.З. Казиев // Журн. неорг. химии. –2010. –Т. 55, № 1. –С. 30-32.

54. Cindric M. Polyoxomolybdates and polyoxomolybdovanadates – from Structure to functions: recent results / M.Cindric, Z. Veksli, B. Kamenar // Chroatica Chem. Acta. –2009. –V. 82, № 2. –P. 342-362.

55. Anderson-type heteropolymolybdates containing tris(alkoxo) ligands: synthesis and structural characterization / B. Hasenknopf, R. Delmont, P. Herson [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. –2002. –P.1081-1087.

56. Song Yu-F. Noncovalently connected frameworks with nanoscale channels assembled from a tethered polyoxometalate–pyrene hybrid / Yu-F. Song, D.-L. Long, L. Cronin // Angew. Chem. Int. Ed. –2007. –V. 46. –P. 3900-3904.

57. Self-assembly of organic-inorganic hybrid amphiphilic surfactants with large polyoxometalates as polar head groups / J. Zhang, Yu-F. Song, L. Cronin [et al.] // J. Am. Chem. Soc. –2008. –V. 130. –P. 14408-14409.

58. Sorting the assemblies of unsymmetrically covalently functionalized Mn-Anderson polyoxometalate clusters with mass spectrometry / Yu-F. Song, D.-L. Long, S.E. Kelly [et al.] // Inorg. Chem. –2008. –V. 47, № 20. –P. 9137-9149.

59. Reverse-vesicle formation of organic–inorganic polyoxometalate-containing hybrid surfactants with tunable sizes / J. Zhang, Yu-F. Song, L. Cronin [et al.] // Chem. Eur. J. –2010. –V. 16. –P. 11320-11324.

60. Real-time observation of the self-assembly of hybrid polyoxometalates using mass spectrometry / E.F. Wilson, H.N. Miras, M.H. Rosnes [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. –2011. –V. 50. –P. 3720-3724.

61. Mapping the synthesis of low nuclearity polyoxometalates from octamolybdates to Mn-Anderson clusters / M.H. Rosnes, C. Yvon, D.-L. Long [et al.] // Dalton Trans. –2012. –V. 41. –P. 10071-10079.

62. Inserting polyoxomolybdate cluster into poly(ε-caprolactone) to create a class of new heteropolymer: synthesis and supramolecular structures / N. Xia, W. Yua, Y. Wang [et al.] // Polymer –2011. –V. 52. –P. 1772-1780.

63. A supramolecular gel based on an adenine symmetrically grafted Anderson-type polyoxometalate complex / Z.F. He, H. Ai, B. Li [et al.] // Chin. Science Bull. –2012. –V. 57, № 33. –P. 4304-4309.

64. Synthesis and redox-responsive self-assembly of ferrocene grafted Anderson-type polyoxometalate hybrid complexes / Y. Yan, B. Li, Q. He [et al.] // Soft Matter. –2012. –V. 8. –P. 1593-1600.

65. Syntheses and Crystal Structures of $(H_3O)(C_3H_5N_2)[Mn(OH)_6\ Mo_6O_{18}]\cdot 3.5H_2O$ and $(H_3O)_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 7H_2O$ / Q.-Z. Zhang, Y.-Q. Yu, S.-M. Chen [et al.] // Chin. J. Struct. Chem. –2004. –V. 23, № 11. –P. 1269-1273.

66. $[Na_4(H_2O)_7][Fe(OH)_6Mo_6O_{18}]$: a new [12] metallacrown-6 structure with an octahedrally coordinated iron at the center / C. Wu, X. Lin, R. Yu [et al.] // Science in China (Ser. B). –2001. –V. 44, № 1. –P. 49-54.

67. Tripotassium hexahydrogen hexamolybdocobaltate (III) heptahydrate, $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ / U. Lee, H.-C. Joo, J.-S. Kwon [et al.] // Acta Cryst. –2001. –V. E57. –P. i112-i114.

68. Structural characterization of crown ether complexed potassium ion $(C_{12}H_{24}O_6\cdot K)K_2[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ / O. Nogano, U. Lee, H. Ichida [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. –1990. –V. 11, № 1. –P. 15-19.

69. Hexaaquagallium hexahydrogenhexamolybdocobaltate (III) decahydrat / K. Panneerselvama, M. Soriano-Garcia, S. Holguin-Quinones [et al.] // Acta Cryst. –1996. –V. C57. –P. 1605-1607.

70. Soriano-Garcia M. Crystal structure of barium hexamolybdocobaltate (III) 20-hydrate / M. Soriano-Garcia, K. Panneerselvama, S. Holguin-Quinones // Analyt. Scienc. –1996. –V. 12. –P. 535-537.

71. Синтез, кристаллическая структура и ИК-спектр гексамолибденкобальтата (III) с медно-аммиачным комплексным катионом состава $[Cu(NH_3)_4]H[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 10H_2O$ / S. Holguin Quinones, Г.З. Казиев, А.В. Орешкина [и др.] // Журн. Неорг. Химии. –2005. –Т. 50, № 11. –С. 1813-1818.

72. Preparation and characterization of 6-molybdocobaltate and 6-molybdoaluminate cobalt salts. evidence of a new heteropolymolybdate structure / C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier [et al.] // Inorg. Chem. –2004. –V. 43, № 15. –P. 4636-4644.

73. Evans H.T. Molecular structure of the decamolybdodicobaltate(III) ion / H.T. Evans, J.S. Showell // J. of Amer. Chem. Soc. –1969. –V. 91, № 24. –P. 6881-6882.

74. Monomeric and dimeric cobalt(III) polyoxomolybdates: crystal structures and cyclic voltammetry of $Na_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 8H_2O$ and $K_6[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]\cdot 7H_2O$ / A.L. Nolan, C.C. Allen, R.C. Burns [et al.] // Aust. J. Chem. –1998. –V. 51, 825{834.

75. Cheng W.C. Preparation of cobalt-molybdenum hydrotreating catalysts using hydrogen peroxide stabilization / W.C. Cheng, C.J. Pereira // Appl. Catal. –1987. – V. 33. –P. 331-341.

76. Evidence and characterization of a new decamolybdocobaltate cobalt salt: an efficient precursor for hydrotreatment catalyst preparation / C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier [et al.] // Chem. Mater. –2005. –V. 17. –P. 4438-4448.

77. Bravo-Suárez J.J. Intercalation of decamolybdodicobaltate(III) anion in layered double hydroxides / J.J. Bravo-Suárez, E.A. Páez-Mozo, S.T. Oyama // Chem. Mater. –2004. –V. 16. –P. 1214-1225.

78. Lee U. Tripotassium hexahydrogenhexa-molybdocobaltate(III) potassium nitrate tetrahydrate, $K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot KNO_3\cdot 4H_2O$ / U. Lee, H.-C. Joo // Acta Cryst. –2000. – V. C56. –P. e423-e424.

79. Lee U. Monolanthanum tripotassium tetrahydrogen decamolybdodicobaltate(III) tridecahydrate / U. Lee, H.-C. Joo // Acta Cryst. –2010. – V. E66. –P. i10.

80. Anderson-type heteropolyanions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) / K. Nomna, T. Takahashi, T. Shirai [et al.] // Polyhedron. –1987. –V. 6, № 2. –P. 213-218.

81. Синтез и рентгеноэлектронное исследование гексамолибденметаллатанионов типа $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{z-6}$ / Л.П. Казанский, С. Ольгин Киньонес, Б.-Н. Иванов-Эмин [и др.] // Коорд. Химия. –1978. –Т. 4, № 11. –С. 1676-1683.

82. Synthesis and X-ray structures of two unprecedented heteropolymetalates $[As_3M_3O_{14}]^{3-}$ (M = Mo, W) and $[As_6CoMo_6O_{30}]^{4-}$. First example of linear triarsenate (III) and cyclic triarsenate (III) / J. Martin-Frtre, Y. Jeannin, F. Robert [et al.] // Inorg. Chem. –1991. –V. 30. –P. 3635-3639.

83. Synthesis, structure of polymeric cobalt-containing heteropolytungstates and their applications in oxidation catalysis / I. Loose, M. Osing, R. Klein [et al.] // Inorg. Chim. Acta. –1997. –V. 263. –P. 99-108.

84. Hexatungstate subunit as building block in the hydrothermal synthesis of organic–inorganic hybrid materials: synthesis, structure and optical properties of

$Co_2(bpy)_6(W_6O_{19})_2$ (bpy = 4,4’-bipyridine) / L. Zhang, Y. Wei, Ch. Wang [et al.] // J. of Solid State Chem. –2004. –V. 177. –P. 3433-3438.

85. Extending the lindqvist family to late 3d transition metals: a rational entry to CoW_5 hexametalate chemistry / R.J. Errington, G. Harle, W. Clegg [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. –2009. –V. 34. –P. 5240-5246.

86. Hall R.D. Combinations of the sesquioxides with the acid molybdates / R.D. Hall // J. Am. Chem. Soc. –1907. –V. 29, № 5. –P. 692-714.

87. 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. – Vol. E58. –P. i6-i8.

88. Ольгин Киньонес С. Синтез и исследование гексамолибденоникелатов (II) некоторых щелочных металлов / С. Ольгин Киньонес, Б.Н. Иванов-Эмин // Журн. Неорг. Хим. –1978. –Т. 23, № 2. –С. 461-467.

89. A new anderson-type heteropolyanion-supported transition metal complex: $[Himi]_2[Ni(imi)_3(H_2O)\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]\cdot 2H_2O$ / J. Lia, L.-C. Zhanga, Z.-G. Suna [et al.] / Z. Anorg. Allg. Chem. –2008. – Vol. 634. –P. 1173-1176.

90. From molecular to two-dimensional anderson polyoxomolybdate: synthesis, crystal structure, and thermal behavior of $[\{Ni(H_2O)_4\}_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]\cdot 4H_2O$ and $[Ni(H_2O)_6][Ag_2\{Ni(OH)_6Mo_6O_{18}\}]\cdot 8H_2O$ / Feng-Xian Liu, C. Marchal-Roch, D. Dambournet [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. –2008. –P. 2191-2198.

91. Синтез и исследование кислых гексамолибдоникелата и гексамолибдоцинката с кобальт-аммиачным катионом / А.В. Орешкина, Г.З. Казиев, А.В. Стеблевский [и др.] // Журн. Неорг. Хим. –2013. –Т. 58, № 8. –С. 1020-1023.

92. Dun J.-W. Report on the catalytic activity of 6-heteropolymolybdates as potential fischertropsch synthesis catalysts / J.-W. Dun, E. Gulari, B. Streusand // Appl. Catal. –1986. –V. 21. –P. 61-72.

93. Use of $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot nH_2O$ heteropoly compound in fabrication of sulfi de catalysts for hydropurifi cation of diesel fractions / P.A. Nikul’shin, N.N. Tomina, Yu.V. Eremina [et al.] // Russ. J. of Appl. Chem. –2009. –V. 82, № 1. –P. 86-93.

94. Deep desulfurization of diesel by ionic liquid extraction coupled with catalytic oxidation using an Anderson-type catalyst $[(C_4H_9)_4N]_4NiMo_6O_{24}H_6$ / H. Lu, W. Ren, H. Wang [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. –2013. –V. 453. –P. 376-382.

95. Crystal structure of two heteropoly salts: potassium 12-tungstocobaltiate, $K_5[CoW_{12}O_{40}]\cdot 20H_2O$ and sodium 6-tungstonickelate, $Na_4[NiW_6O_{24}H_6]\cdot 16H_2O$ / K. Eriks, N.F. Yannoni, U.C. Agarwala [et al.] // Acta Cryst. –1960. –V. 13. –№ 12. –C. 1139.

96. Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers / C.-Y. Sun, S.-X. Liu, L.-H. Xie [et al.] // J. Solid State Chem. –2006. –V. 179. –C. 2093-2100.

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

98. Синтез, физико-химические и электродные свойства $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 8H_2O$ / Е.В. Поляков, Т.А. Денисова, Л.Г. Максимова [и др.] // Неорган. материалы. –2002. –Т. 38. –№ 9. –С. 1133-1139.

99. Tungstate-selective electrode / E.V. Polyakov, L.I. Manakova, L.G. Maksimova [et al.] // J. of Anal. Chem. –2002. –V. 57, № 5. –P. 452-455.

100. Heteropoly compounds. VII. Triheteropoly nickelated / E. Matijevic, M. Kerker, H. Beyer [et al.] // Inorg. Chem. –1963. –V. 2, № 3. –P. 581-585.

101. Ito F. Structure of tetraammonium hexahydrogenhexamolybdocuprate(II) tetrahydrate / F. Ito, T. Ozeki, H. Ichida // Acta Cryst. –1989. –V. C45. –P. 946-947.

102. He Q. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new copper(II) molybdenum(VI) arsenate(III), $(C_5H_5NH)_2(H_3O)_2[(CuO_6)Mo_6O_{18}(As_3O_3)_2]$ / Q. He, E. Wang // Inorg. Chem. Commun. –1999. –V. 2. –P. 399-402.

103. Tetraammonium hexahydrogenhexamolybdozincate(II) hexahydrate / C.C. Allen, R.C. Burns, G.A. Lawrance [et al.] // Acta Cryst. –1997. –V. C53. –P. 7-9.

104. Mensinger Z.L. Triammonium hexahydroxidooctadecaoxidohexamolybdogallate(III) heptahydrate / Z.L. Mensinger, L.N. Zakharov, D.W. Johnson // Acta Cryst. –2008. –E64. –P. i8-i9.

105. Logvinenko V.A. Study of dehydration kinetics of heteropoly molybdate and tungstate complexes of gallium (III) / V.A. Logvinenko, G.V. Gavrilova, L.G. Maksimova // J.of Therm. Analysis. –1991. –V. 37. –P. 953-958.

106. Himeno S. A route to a Keggin-Type α-$[(X^{III}O_4)Mo_{12}O_{35}(OH)]^{4-}$ anion through an Anderson-type $[X^{III}(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ anion: X = Ga / S. Himeno, S. Murata, K. Eda // Dalton Trans. –2009. –P. 6114-6119.

107. Takahama H. Potentiometric study of heteropolyanion formation from methylarsonate and molybdate anions / H. Takahama, A. Yagasaki, Y. Sasaki // Chem. Letters. –1982. –P. 1953-1956.

108. Kobayashi A. ^{1}H NMR study of aqueous molybdomethylarsonates / A. Kobayashi, A. Yagasaki // Inorg. Chem. –1997. –V. 36, № 1. –P. 126-128.

109. Ozawa Y. Structure of triammonium hexahydrogenhexamolybdorhodate (III) hexahydrate / Y. Ozawa, Y. Hayashi, K. Isobe // Acta Cryst. –1991. –V. C47. –P. 637-638.

110. Hernández-Pérez T. Voltammetric and morphological characterization of heteropolyanions and copper co-electrodeposition by in situ AFM / T. Hernández-Pérez, S. Holguín, M. Rivera // J. of Appl. Electrochem. –2004. –V. 34, № 6. –P. 601-605.

111. Synthesis, thermal analysis, ir spectra, and crystal structure of gallium hexamolybdorhodate (III) / G.Z. Kaziev, S.O. Quignones, V.K. Bel'skii [et al.] // Russ. J. of Inorg. Chem. –2002. –V. 47, № 1. –P. 14-19.

112. Izumi Y. Site structure determination of rhodium-molybdenum catalysts supported in ordered mesoporuos silica for selective butanol synthesis / Y. Izumi, K. Konishi, M. Tsukahara // Photon Fact. Activ. Report Part B –2006. –№ 24. –P. 15.

113. Selective butanol synthesis over rhodium−molybdenum catalysts supported in ordered mesoporous silica / Y. Izumi, K. Konishi, M. Tsukahara [et al.] // J. Phys. Chem. C. –2007. –V. 111, № 27. –P. 10073-10081.

114. Lee U. Isomerism of the hexamolybdo-platinate (IV) polyanion. Crystal structure of $K_{3,5}[\alpha\text{-}H_{4,5}PtMo_6O_{24}]\cdot 3H_2O$ and $(NH_4)_4[\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]\cdot 1{,}5H_2O$ / U. Lee, Y. Sasaki // Chem. Letters. –1984. –P. 1297-1300.

115. Lee U. The geometrical isomerization on acidification in hexamolybdoheteropoly oxometalate. The Crystal structure of $(NH_4)_{4,5}[\alpha$-

$H_{3,5}PtMo_6O_{24}]\cdot 1,5H_2O$, $(NH_4)_4[\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]\cdot 1,5H_2O$ and $K_{3,5}[\alpha\text{-}H_{4,5}PtMo_6O_{24}]\cdot 3H_2O$ / U. Lee, Y. Sasaki // Bull. Korean Chem. Soc. –1994. –V. 15, № 1. –P. 37-45.

116. Lee U. $La_2[H_2PtMo_6O_{24}]\cdot 16H_2O$ / U. Lee, H.-C. Joo // Acta Cryst. –2004. –V. E60. –P. i61-i63.

117. Lee U. Monopotassium monosodium hexahydrogen a-hexamolybdoplatinate (IV) undecahydrate / U. Lee, H.-C. Joo // Acta Cryst. –2010. –V. E66. –P. i8-i9.

118. Lee U. Dipotassium hexahydrogena-hexamolybdoplatinate (IV) pentahydrate, $K_2[H_6\alpha\text{-}PtMo_6O_{24}]\cdot 5H_2O$ / U. Lee // Acta Cryst. –1994. –V. C50. –P. 1657-1659.

119. Day V.W. Synthesis and solid state structures of the hydrogen-bonded hexamolybdoplatinate (IV) tetramer $[(PtMo_6O_{24})_4H_{23}]^{9-}$ and the hexamolybdoplatinate (IV) trimers $[(PtMo_6O_{24})_3H_{16}]^{8-}$ and $[(PtMo_6O_{24})_3H_{14}]^{10-}$ / V.W. Day, J.C. Goloboy, W.G. Klemperer // Eur. J. Inorg. Chem. –2009. –P. 5079-5087.

120. The Structure of hexapotassium disodium hexatungstoplatinate (IV) dodeeahydrate, $K_6Na_2[PtW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$ / U. Lee, H. Ichida, A. Kobayashi [et al.] // Acta Cryst. –1984. –V. C40. –P. 5-7.

121. Lee U. Structure of pentasodium trihydrogenhexatungstoplatinate (IV) icosahydrate, $Na_5[H_3PtW_6O_{24}]\cdot 20H_2O$ / U. Lee, A. Kobayashi, Y. Sasaki // Acta Cryst. –1983. –V. C39. –P. 817-819.

122. Lee U. The crystal structure of hemipentapotassium hemiundecahydrogen hexatungstoplatinate (IV) dehydrate, $K_{2,5}[H_{5,5}PtW_6O_{24}]\cdot 2H_2O$ / U. Lee, Y. Sasaki // J. of the Korean Chem. Soc. –1987. –V. 31, № 1. –P. 118-120.

123. Lee U. A novel protonated hexatungstoplatinate(IV), $Na_{5,5}[H_{2,5}PtW_6O_{24}]\cdot 17H_2O$ / U. Lee, H.-C. Joo // Acta Cryst. –2004. –V. E60. –P. i33-i36.

124. Synthesis and crystal structure of the palladium(IV) polyoxomolybdate, $K_{0,75}Na_{3,75}[PdMo_6O_{24}H_{3,5}]\cdot 17H_2O$ / S. Angus-Dunne, R.C. Burns, D.C. Craig [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. –2010. –V. 636. –P. 727-734.

125. A novel polyoxometalate chain formed from heteropolyanion building blocks and rare earth metal ion linkers: $[La(H_2O)_7Al(OH)_6Mo_6O_{18}]n\cdot 4nH_2O$ / V. Shivaiah, P.V.N. Reddy, L.Cronin [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. –2002. –P. 3781-3782.

126. A novel chain-like polymer constructed from heteropolyanions covalently linked by lanthanide cations: $(C_5H_9NO_2)_2[La(H_2O)_7CrMo_6H_6O_{24}]\cdot 11H_2O$ (Proline = $C_5H_9NO_2$) / H. An, Y. Lan, Y. Li [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2004. –V. 7. –P. 356-358.

127. Synthesis and characterization of two new extended structuresbased on Anderson-type polyoxoanions / H. An, D. Xiao, E. Wang [et al.] // J. of Molec. Struct. –2005. –V. 751. –P. 184-189.

128. Drewes D. A series of novel lanthanide polyoxometalates: condensation of building blocks dependent on the nature of rare earth cations / D. Drewes, E. M. Limanski, B. Krebs // Dalton Trans. –2004. –P. 2087-2091.

129. Drewes D. Synthesis and structure of a novel type of polyoxomolybdate lanthanide complex: $[(Ln(H_2O)_6)_2(TeMo_6O_{24})]$ (Ln = Ho, Yb) / D. Drewes, B. Krebs // Z. Anorg. Allg. Chem. -2005. –Vol. 631. –P. 2591-2594.

130. Crystal structure of a new neodymium hexamolybdotellurate, $Nd_2TeMo_6O_{24}\cdot 19H_2O$ / I.A. Charushnikova, A.M. Fedoseev, A.B. Yusov [et al.] // Crystallogr. Reports. –2005. –V. 50, № 2. –P. 191-193.

131. 7. Self-Assembly of polyoxometalate-supported ln-h nydroxo/oxo clusters with 1d extended structure: $[Ln^{III}(H_2O)_7Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]n\cdot 4nH_2O$ (Ln = Ce, Sm, Eu) / D.-M. Shia, F.-X. Mab, C.-J. Zhanga [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. -2008. –Vol. 634. –P. 758-763.

132. Open-Framework Polar Compounds: Synthesis and Characterization of Rare-Earth Polyoxometalates $(C_6NO_2H_5)_2[Ln(H_2O)_5(CrMo_6H_6O_{24})]\cdot 0.5H_2O$ (Ln = Ce and La) / H. An, D. Xiao, E. Wang [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. -2005 –P. 854–859.

133. Phase transformation of a rare-earth Anderson polyoxometalate at low temperature / L.-Z. Zhang, W. Gu, Z. Dong [et al.] // Cryst. Eng. Comm. –2008. –V. 10. –P. 1318-1320.

134. Self-assembly of a novel 3D open framework from Anderson-type polyoxoanions / H. An, E. Wang, D. Xiao [et al.] // Inorg. Chem. Commun. –2005. –V. 8. –P. 267-270.

135. An H. Synthesis and characterization of a new dimeric polyoxometalate based on Anderson-type polyoxoanions and a trinuclear lanthanide coordination complex / H. An, Y. Li, E. Wang // Journal of Coordination Chemistry -2006. -Vol. 59, №4. – P. 379–387.

136. Influence of different site symmetries of Eu3+ centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds / R. Cao, S. Liu, L. Xie [et al.] // Inorganica Chimica Acta -2008. –Vol. 361. –P. 2013–2018.

137. Yu M. 1D chain-like architecture in anderson heteropolymolybdate $\{[Eu(H_2O)_6]_2(TeMo_6O_{24})\}\cdot 6H_2O$: synthesis and characterization / M. Yu, B. Gao, D. Liang // J. Clust. Sci. –2014. –V. 25. –P. 377-385.

138. Luminescence study of new Ln(III) compounds formed with Anderson's heteropolyanions $Al(OH)_6Mo_6O_{18}^{3-}$ and $Cr(OH)_6Mo_6O_{18}^{3-}$ / A.B. Yusova, M. Yin, A.M. Fedosseev [et al.] // J.of Alloys and Comp. –2002. –V. 344. –P. 289-292.

139. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. –Л: Химия, 1965. –975 с.

140. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. –М: Наука, 1964. –400 с.

141. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. –М: Химия, 1970. –360 с.

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

143. Sheldrick G.M. SHELX97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. –University of Göttingen. –Germany. –1997.

144. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. Sect A. –2008. –Vol. 64, № 1. –P. 112-122.

145. Farrugia L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography / L.J. Farrugia // J. Appl. Cryst. –1999. –Vol. 32, № 4. –P. 837-838.

146. Ozawa T.C., Kang S.J. Balls&Sticks: easy-to-use structure visualization and animation program / T.C. Ozawa, S.J. Kang // J. Appl. Cryst. –2004. –Vol. 37, № 4. –P. 679.

147. Mercury CSD. Users Guide & Tutorials. Cambridge Crystallographic Data Centre. RC No 800579. –2007. –306 с. Режим доступу до програми: http://www.ccdc.cam.ac.uk/free_services/mercury/

148. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. –Харьков: Фолио, 2000. –288 с.

149 Комарь Н.П. Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия / Н.П. Комарь. –Харьков: Вища школа, 1983. –208 с.

150. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. –М: Изд-во иностр. лит, 1952. –628 с.

151. Мерный С.А. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа / С.А. Мерный, С.Д. Коняев, Ю.В. Холин // Вестник Харьковского университета. –1998. –№ 2. –С. 112-120.

152. Большев Л.Н. Таблицы математической статистики / Л.Н. Большев, Н.В. Смирнов. –М: Наука, 1983. –416с.

153. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K.S. Pitzer, G. Mayorga // J. Phys. Chem. –1973. –Vol. 77, № 19. –P. 2300-2308.

154. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин, Д.С. Коняев [и др.] // Журн. общей химии. –1998. –Т. 68, № 5. –С. 753-757.

155. Pitzer K.S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations / K.S. Pitzer // J. Phys. Chem. –1973. –Vol. 77, № 2. –P. 268-277.

156. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002) / R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington [et al.] // Pure Appl. Chem. –2002. –Vol. 74, № 11. –P. 2169-2200.

157. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer’s equations / G. Meinrath // Anal. Bioanal. Chem. –2002. –Vol.374. –P.796-805.

158. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. –1976. –V. A32. –C. 751-767.

159. An organic-inorganic hybrid polyoxometalate based on the dodecatungstate building block: $[Ni(phen)(H_2O)_3]_2[Ni(H_2O)_5][H_2W_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$ / J. Wang, Q. Ren, J. Zhao [et al.] // J. Coord. Chem. –2008. –V. 61. –№ 2. –C. 192.

160. Гумерова Н. И. Образование полиоксометаллат-анионов в подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов Co(II) и Ni(II) / Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцев Г.М., Радио С.В. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. –2012. –Vol. 5, № 1. –C. 73-85.

161. Rozantsev G.M. Strontium isopoly tungstates: synthesis and properties / G.M. Rozantsev, S.V. Radio, N.I. Gumerova // Polish Journal of Chemistry –2008. –Vol. 82. –№ 11. –C. 2067-2080.

162. Деякі уточнення стану аніонів молібдену(VI) у підкислених водних розчинах / О.І. Сазонова, К.Є. Білоусова, Г.М. Розанцев [та ін.] // Наук. праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хім. техн. –2012. –Вип. 19(199). –с.48-56.

163. Rozantsev G.M. thermodynamic parameters of interconversions of isopolyanions in solutions of tungsten (VI) / G.M. Rozantsev, O.I. Sazonova // Russ. Jour. Coord. Chem. –2005. –V. 31, №. 8. –P. 552-558.

164. Электронная база данных «Термические Константы Веществ» (рабочая версия – 2) [Рук. проекта: В.С. Иориш, В.С. Юнгман]. / Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова // Режим доступа к базе данных: http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html

165. Rozantsev G.M. Study of Ionic Equilibria and Computation of Thermodynamic Characteristics of Heteropoly Anion Formation in $GdW_{10}O_{36}^{9-}$ Solution / G.M. Rozantsev, V.V. Ignatyeva // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 59, № 9. – P. 1045-1054.

166. Cellular and molecular mechanisms of antiretroviral effects of HPA23 / Dormont D., Yeramian P., Lambert P. [et al.] // Cancer Detect. Prev. –1988. –V. 12. –P. 181‑194.

167. Antimoniotungstate (HPA 23) treatment of three patients with AIDS and one with prodrome / Rosenbaum W., Dormont D., Spire B. [et al.] // Lancet. –1985. –V. 1. –P. 450-451.

168. Yamase T. Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties, and Applications / [Ed. J.C. Salamone] // CRC Press, Boca Raton, FL –1996. –P. 365‑373.

169. Topical issue on polyoxometalates / [Guest Ed. C.L. Hill] // Chem. Rev. –1998. –Vol. 98, № 1. –P. 1-389.

170. Ігнатьєва В.В. Антимікробна дія поліоксометаллатів на представників різних груп мікроорганізмів / В.В. Ігнатьєва, Г.М.Розанцев О.М. Піддубна [та ін.] // Вісник гігєни та епідеміології – 2010 – Т. 14. – № 1. – С. 139-142.

171. Определитель бактерий Берджи: в 2-х т.: пер. с англ. / Под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уилльямса. –М.: Мир, 1997. –Т. 1. – 432 с.

172. Определитель бактерий Берджи: в 2-х т.: пер. с англ. / Под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уилльямса. –М.: Мир, 1997. –Т. 2. – 368 с.

173. Antibacterial activity of highly negative charged polyoxotunstates, $K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}]$ and $K_{18}[KSb_9W_{21}O_{86}]$, and Keggin-structural polyoxotungstates against Helicobacter pylori / M. Inoue, K. Segawa, S. Matsunaga [et al.] // J. Inorg. Biochem. – 2005. – V. 99. – P. 1023-1031.

174. Казанский Л.П. Колебательные спектры гетерополианионов различных структурных типов / Л.П. Казанский, А.М. Голубев // Химия соединений Mo (VI) и W(VI). – 1979. –С. 66-84.

175. Розанцев Г.М. 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.] // Журнал структурной химии. –2009. –Т. 50, № 2. –С. 311-319.

176. Некоторые методы получения гептавольфраматов и идентификация их аниона / К.Г. Бурцева, Л.А. Кочубей, Л.А. Воропанова [и др.] // Журн. неорган. химии. –1981. –Т. 26, № 8. –С. 2121-2123.

177. Петруньков П.П. О новом типе паравольфрамата натрия / П.П. Петруньков, К.Г. Бурцева, Д.П. Семченко // Журн. неорган. химии. –1976. –Т. 21, № 9. –С. 2380-2383.

178. Синтез и физико-химические характеристики нанокомпозитов гидроксиапатит кальция/многостенные углеродные нанотрубки/коллаген / Ж.А. Ежова, Н.А. Захарова, Е.М. Коваль [и др.] // Журн. неорган. химии –2013. –Т. 58, № 10. –С. 1316–1321.

179. Synthesis and characterization of fibrous nickel hydroxide obtained from spent nickel catalyst / P. Patnaik, A. Biswal, B.C. Tripathy [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. –2013. –V. 23. –P. 2977−2983.

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

181. Caillet P. Études des spectres infrarouges de polymolybdates et polywolframates alcalins anhydres entre 4000 et 200 cm^{-1} / P. Caillet, P. Saumagne // J. Molec. Struct. –1969. –V. 4. –P. 351-359.

182. Гумерова Н.И. Морфология поверхности и термические превращения Na4[Ni(OH)6W6O18]·16H2O / Гумерова Н.И., Пилипенко А.О., Розанцев Г.М. [и др.] // Украинский химический журнал. –2014. –Т. 80, № 3-4. –С. 85-90.

183. Isolation of an asymmetric lanthanide polyoxometalate, $Na_{12}H[(W_5O_{18})Tb(H_2W_{11}O_{39})]\cdot 42H_2O$, containing two distinct isopolyanions / D. Ortiz-Acosta, R.K. Feller, B.L. Scott [et al.] // J. Chem. Crystallogr. –2012. –V. 42, № 8. –P. 651-655.

184. Crystal structure of $Na_9[H_3W_{12}O_{42}]\cdot 24H_2O$, a compound containing the protonated paratungstate B anion (‘acid paratungstate’), and cyclic voltammetry of acidified $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ solutions / A.L. Nolan, C.C. Allen, R.C. Burns [et al.] // Aust. J. Chem. –1999. –Vol. 52, № 10. –P. 955-963.

185. Crystal structure of nickel paratungstate B $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 37H_2O$ / S.V. Radio, G.M. Rozantsev, V.N. Baumer [et al.] // J. Struct. Chem. –2011. –V. 52, № 1. –P. 111-117.

186. Gumerova N.I. Synthesis and crystal structure of potassium-nickel heteropoly hexatungstonickelate (II) $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ with anderson-type anion and potassium-nickel paratungstate B $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ / Gumerova N.I., Kasyanova K.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Radio S.V. // Journal of Cluster Science. –2014. –DOI 10.1007/s10876-014-0805-2.

187. Игнатьева В.В. Состояние ионов и термодинамические характеристики гетерополивольфрамолантанидатов структурного типа Пиккока-Викли: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Игнатьева Виктория Владимировна. — Донецк., 2011. — 221 с.

188. Peppard D.F. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III) / D.F. Peppard, G.W. Mason, S. Lewey // J. Inorg. and Nucl. Chem. –1969. –V. 31, № 7. –P. 2271-2272.

189. Sinha S.P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions / S.P. Sinha // Rare Earths Structure and Bonding. –1976. –V. 30 –P. 1-64.

190. Ch. Froese Fischer Average-energy-of-configuration Hartree-Fock results for the atoms helium to radon / Ch. Froese Fischer // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1973. – V. 12. – № 1. – P. 87-99.

191. Гумерова Н. И. Гетерополигексавольфрамоникелат (II) гадолиния: синтез, свойства и морфология поверхности / Гумерова Н. И., Розанцев Г.М., Радио С.В. // Вопросы химии и химической технологии. –2012. –№ 1. –С. 88-92.

192. Гумерова Н.И. Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция / Гумерова Н.И., Касьянова Е.В., Нотич А.В., Розанцев Г.М., Радио С.В. // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. –2013. № 2. –С. 118-122.

Приложение А

Таблица А.1

Некоторые структурные параметры ГПС с анионом Андерсона

№ п/п	ГПС	Гр. симм.	Параметры ячейки (Å)	d X–O (Å)	d M–O (Å)	Ист-ник
1	2	3	4	5	6	7
Класс А						
1.	$K_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$	*Pcab*	a=14,2517(10), b=15,0136(13), c=14,3325(9)	1,934	2,29; 1,94; 1,71	[4]
2.	$Na_6[TeW_6O_{24}]\cdot 22H_2O$	*P1*	a=10,269(3), b=10,575(2), c=11,104(5)	1,924	2,28; 1,93; 1,74	[9]
3.	$K_5[IMo_6O_{24}]\cdot 3H_2O$	*P1*	a=10,084(1), b=17,593(2), c=7,692 (1)	1,887	2,34; 1,92; 1,71	[15]
4.	$Na_2K_6[MnW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$	*R3m*	a=13,038, c=18,296	1,943	2,15; 1,96; 1,77	[21]
5.	$K_5Na_2[SbW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$	*R3m*	a=9,794(1)	1,97	2,20; 1,95; 1,73	[25]
Класс В						
6.	$Na_3[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 8H_2O$	*P1*	a=12.0618(3), b=13.1570(4), c=14.1563(4)	1,896	2,32; 1,67	[28]
7.	$Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$	*P1*	a=10,9080(4), b=10.9807(4), c=6,4679(2)	1,968-1,986	2,29; 1.94; 1.71	[3]
8.	$[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}TRIS_2]$	C2/c	a=22.550(11), b=13,593(4), c=28,776(16)	1,98	2,37; 1,94; 1,71	[55]
9.	$(C_3H_5N_2)H[Mn(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 4,5H_2O$	C2/c	a=21.5018(9), b=10.9331(5), c=11.8667(5)	1,97	2,32; 1,97; 1,71	[65]
10.	$[Na_4(H_2O)_7][Fe(OH)_6Mo_6O_{18}]$	*P-1*	a=10,691(3), b=11,980(3), c=12,682(6)	2,006	2,27; 1,94; 1,71	[66]
11.	$K_3[H_6CoMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$	$P2_1/c$	a=22,461(4), b=11,295(2), c=11,394(2)	1,912	2,31; 1,96; 1,72	[67]

Таблица А.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
12.	$NH_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 4H_2O$	*P2₁/a*	a=11,994(3), b=11,131(2), c=11,384(9)	2,046	2,26; 1,95; 1,72	[87]
13.	$Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 13H_2O$	*P-1*	a=11,580(2), b=12,458(3), c=14,081(3)	2,04	2,32; 1,98; 1,71	[96]
14.	$(NH_4)_4[H_6CuMo_6O_{24}]\cdot 4H_2O$	*P2₁/c*	a=11,421(1), b=11,126(2), c=11,919(2)	2,02–2,12	2,25–1,70	[101]
15.	$(NH_4)_4(H_6ZnMo_6O_{24})\cdot 6H_2O$	*P2₁/c*	a=11,428(3), b=11,171(3) c=11,956(3)	2,081	2,24; 1,95; 1,71	[103]
16.	$(NH_4)_3[GaMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 7H_2O$	*P2₁/c*	a=22,7642(15), b=10,9651(7), c=11,7599(8)	1,97	2,29; 1,94; 1,71	[104]
17.	$(NH_4)_3[H_6RhMo_6O_{24}]\cdot 6H_2O$	*P2₁/c*	a=11,435(3), b=11,017(2), c=11,789(2)	2,019–2,030	1,70–2,298	[109]
Класс С						
18.	$K_{3,5}[\alpha\text{-}H_{4,5}PtMo_6O_{24}]\cdot 3H_2O$	*P1*	a=12,426(2), b=13,884(2), c=10,089(2)	2,03	2,25; 1,99; 1,70	[114]
19.	$(NH_4)_4[\beta\text{-}H_4PtMo_6O_{24}]\cdot 1{,}5H_2O$	*A2₁/a*	a=19,074(3), b=21,490(3), c=15,183(2)	2,008	2,37; 1,94; 1,71	[114]
20.	$K_2[H_6PtMo_6O_{24}]\cdot 5H_2O$	*C2/c*	a=21,100(7), b=12,922(3), c=10,067(3)	2,00	2,25; 1,99; 1,70	[118]
21.	$K_6Na_2[PtW_6O_{24}]\cdot 12H_2O$	*R3m*	a=9,740(1)	2,01	2,16; 1,97; 1,75	[120]
22.	$Na_{5,5}[H_{2,5}PtW_6O_{24}]\cdot 17H_2O$	*P1*	a=10,736(2), b=12,803(3), c=14.877(3)	2,01	2,20; 1,94; 1,75	[123]
23.	$K_{0,75}Na_{3,75}[PdMo_6O_{24}H_{3,5}]\cdot 17H_2O$	*P1*	a=10,790(2), b=2,244(3), c=14,086(3)	1,996	2,15; 1,96;. 1,71	[124]

Приложение Б

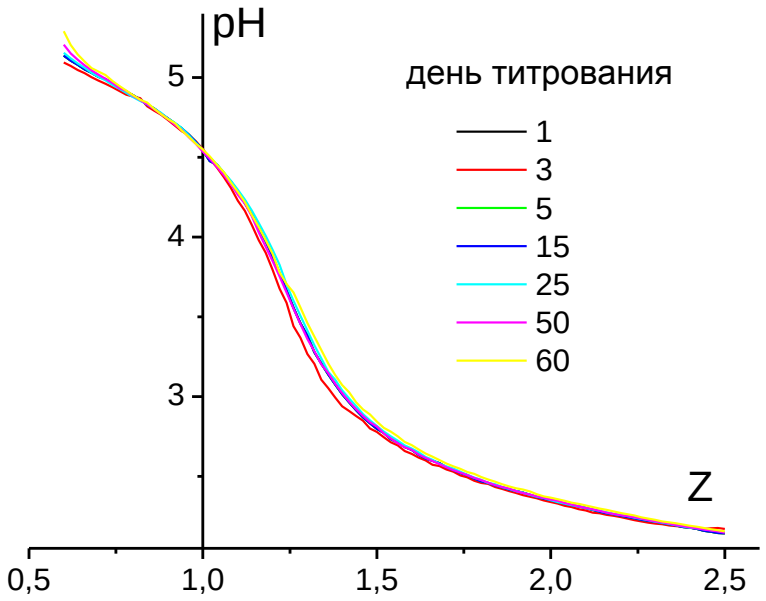


Рис. Б 1. Зависимости pH = f(Z) для системы Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+ – H_2O.

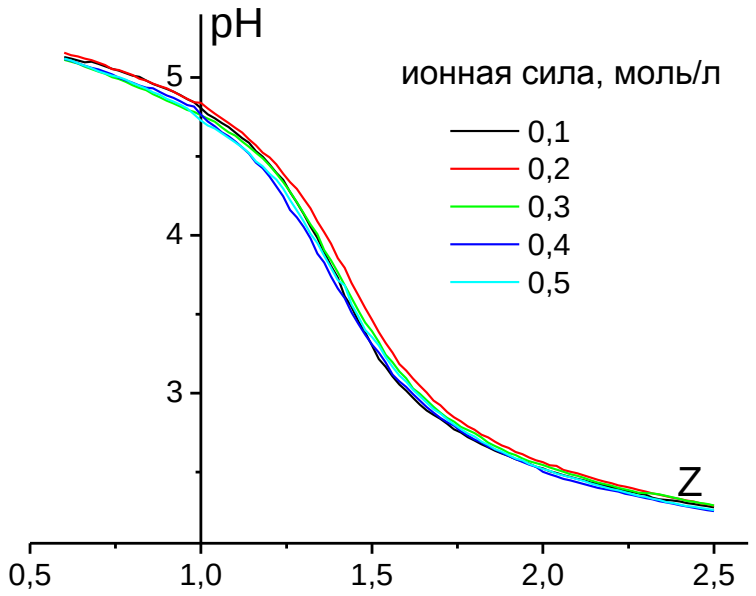


Рис. Б 2. Зависимости pH = f(Z) для системы Ni^{2+} – MoO_4^{2-} – H^+ – H_2O.

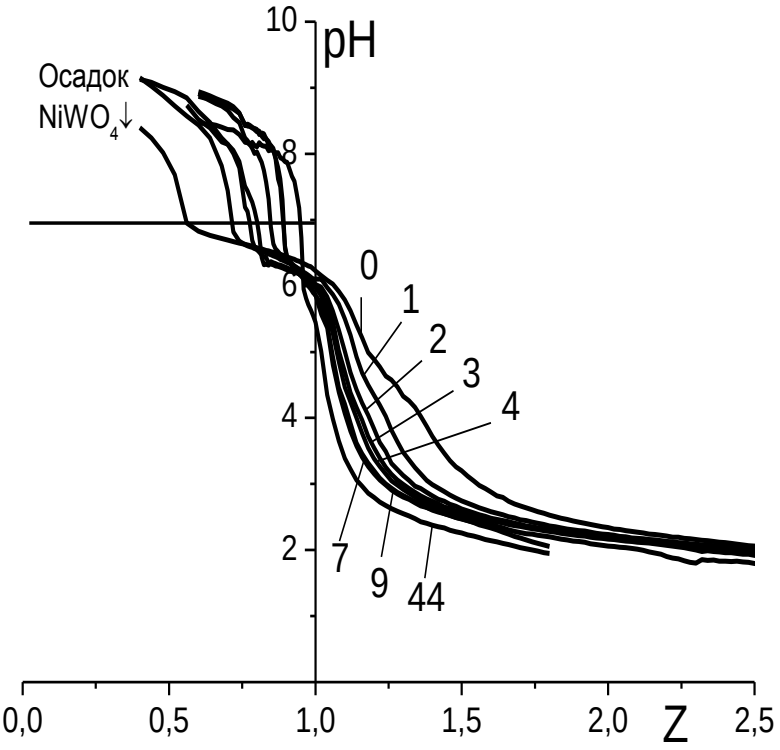


Рис. Б 3. Зависимости pH = f(Z) для системы Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O (цифрами обозначены дни после приготовления исходного раствора)

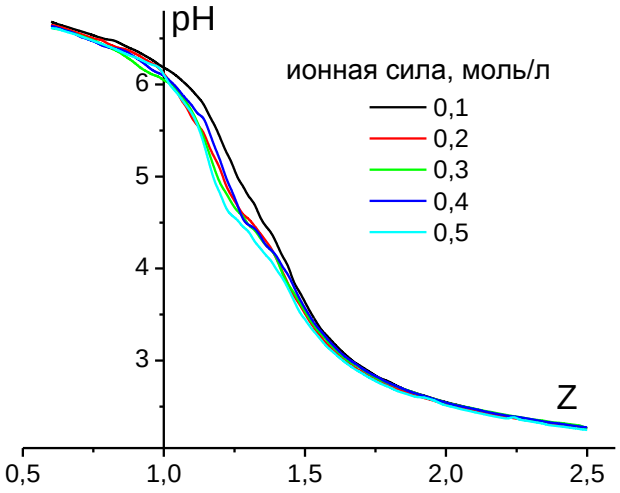


Рис. Б 4. Зависимости pH = f(Z) для системы Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O.

Моделирование равновесий в системе Co^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O

Таблица Б 1.

Модель 1 CoW

Реакции модели					
№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Co^{2+}	0	0	1	$Co^{2+} = Co^{2+}$
5	$[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$	6	6	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows [Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$
6	$H[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$	6	7	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$
7	$H_2[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{2-}$	6	8	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 8\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H_2[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{2-}$
8	$H_3[Co(OH)_6W_6O_{18}]^-$	6	9	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 9\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H_3[Co(OH)_6W_6O_{18}]^-$
9	$H_4[Co(OH)_6W_6O_{18}]$	6	10	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 10\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H_4[Co(OH)_6W_6O_{18}]$
10	$CoOH^+$	-1	0	1	$Co^{2+} + OH^- \leftrightarrows CoOH^+$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
551,5761598
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
55,73760737
69,6458738
53,83736036
70,38287463
84,82873905
1,855559811

Таблица Б 1. (продолжение)

Matrix of covariations

4795589,556	1763463,609	7,86324E-07	1763465,114	1763463,659	1763463,372
1763463,648	**1763463,465**	5,84527E-07	1763464,382	1763463,452	1763463,41
-0,028220904	-0,0282209	**1,65875E-13**	2,657176116	-0,028220903	-0,028220899
1763463,695	1763463,467	-9,14711E-06	**-147374038,1**	1763463,621	1763463,418
1763463,698	1763463,452	5,84527E-07	1763464,535	**1763463,52**	1763463,408
1763463,411	1763463,41	5,84527E-07	1763464,332	1763463,408	**1763463,411**

2,271354846 **General mean residual for channel**

Skewness

0,201874117 ***удовлетворяет (< 0.65)***

Kurtosis

-0,923574091 ***удовлетворяет (< 1.01)***

Robust Person's Chi-square observed

1229,237413 ***Не удовлетворяет глобальному критерию адекватности***

Robust Person's Chi-square theoretical

135,477766

Singular values of Jacoby matrix

83,20937577

35,56575837

1,06314E-06

2,57555E-07

1,4294E-08

7,92176E-20

Таблица Б 2.

Модель 2 CoW

Реакции модели

№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Co^{2+}	0	0	1	$Co^{2+} = Co^{2+}$
5	$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	6	6	0	$6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2\ H_2O$
6	$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	18	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 18\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8\ H_2O$
7	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	14	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 14\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6\ H_2O$

Таблица Б 2. (продолжение)

8	$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	17	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 17\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} + 6\ H_2O$
9	$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	16	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6\ H_2O$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
186,3097128
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
42,52235083
135,3003564
117,7084779
132,0562226
128,1385525
Matrix of covariations

17254570,9	0,179051367	0,165611432	0,177092222	0,178989373
0,17905132	**0,029114391**	0,017601413	0,018086429	0,020907832
0,165611406	0,017601413	**0,019293001**	0,017847863	0,017630749
0,17709221	0,018086429	0,017847863	**0,029249336**	0,019780268
0,178989345	0,020907832	0,017630749	0,019780268	**0,020798105**

0,76258499 **General mean residual for channel**
Skewness
0,074640304 ***удовлетворяет (< 0.65***
Kurtosis
-0,208018179 ***удовлетворяет (< 1.01)***
Robust Person's Chi-square observed
138,9842205 ***Не удовлетворяет глобальному критерию адекватности***
Robust Person's Chi-square theoretical
136,5886746

Singular values of Jacoby matrix
139,5267922
1,3687E-08
50,42358116
2,918465612
21,16431732

Таблица Б 3.

Модель 3 CoW

Реакции модели					
№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Co^{2+}	0	0	1	$Co^{2+} = Co^{2+}$
5	$[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$	6	6	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows [Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$
6	$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	18	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 18\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8\ H_2O$
7	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	14	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 14\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6\ H_2O$
8	$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	17	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 17\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} + 6\ H_2O$
9	$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	16	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6\ H_2O$
10	$H[Co(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$	6	7	1	$Co^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows [Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
151,9261231
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
40,96081026
135,6052559
116,3514037
132,6367551
128,2802171
60,7160249

Таблица Б 3. (продолжение)

Matrix of covariations

7,33458E+11	0,116708491	0,12517695	0,111460325	0,121896159	0,051303948
0,116768927	**0,023819164**	-0,008881994	0,016622802	0,015833925	0,008721544
0,125218951	-0,008881994	**0,195192069**	-0,018030734	5,32889E-05	-0,017865996
0,111366224	0,016622802	-0,018030734	**0,0215476**	0,014399472	0,010493051
0,121751836	0,015833925	5,32889E-05	0,014399472	**0,016661849**	0,007067294
0,093209	0,071111	0,047115	0,110664	6,21E-05	**50385279**

0,599739 **General mean residual for channel**

Skewness

0,845408 ***удовлетворяет (< 0.65***

Kurtosis

-0,1398 ***удовлетворяет (< 1.01)***

Robust Person's Chi-square observed

139,0642905 ***Не удовлетворяет глобальному критерию адекватности***

Robust Person's Chi-square theoretical

135,5489651

Singular values of Jacoby matrix

7,73017E-31

139,48092046

2,18017896

26,39122642

2,963295202

1,28791E-10

Таблица Б 4.

Модель 4 CoW

Реакции модели					
№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Co^{2+}	0	0	1	$Co^{2+} = Co^{2+}$
5	$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	6	6	0	$6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2\ H_2O$
6	$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	18	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 18\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8\ H_2O$
7	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	14	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 14\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6\ H_2O$

8	$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	17	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 17\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} + 6\ H_2O$
9	$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	16	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6\ H_2O$
10	$[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$	16	12	0	$Co^{2+} + 12WO_4^{2-}$ $+ 16H^+ \leftrightarrows [CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ $+ 8H_2O$
11	$CoOH^+$	-1	0	1	$Co^{2+} + OH^- \leftrightarrows CoOH^+$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
180,7874229
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
40,1204444
135,295968
117,6969691
131,9228029
119,1510299
131,0127134
-20,49807352
Matrix of covariations

5156008348	0,21213244	0,196029332	0,20751426	-29,49447636	0,211969987	-7,45857E-05
0,212122573	**0,027557601**	0,017172893	0,016637136	0,018469903	0,02046739	0,466056
0,196022029	0,017172893	**0,018856922**	0,017662107	0,019683985	0,017212429	0,450935424
0,207506604	0,016637136	**0,017662107**	0,033697694	0,049981962	0,018616796	0,461749922
0,191767664	0,018469908	0,019683989	**0,049981963**	33523417,82	-0,023224994	71041,44776
0,211960942	0,02046739	0,017212429	0,018616796	**-0,023224999**	**0,020335426**	**0,465231828**
0,121722319	0,46601686	0,450893711	0,461644003	0,462682161	0,465281045	**8,4145E+12**

0,754778811 **General mean residual for channel**
Skewness
0,051770625 ***удовлетворяет (< 0.65***
Kurtosis
-0,465646824 ***удовлетворяет (< 1.01)***
Robust Person's Chi-square observed
133,26847
Robust Person's Chi-square theoretical
134,3663496

Singular values of Jacoby matrix
133,6588409
4,47256E-11
50,27106033
15,72764334
2,901695673
6,87894E-09
2,74057E-14

Таблица Б 5.

Модель 5 CoW

Реакции модели					
№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Co^{2+}	0	0	1	$Co^{2+} = Co^{2+}$
5	$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	18	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 18\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8\ H_2O$
6	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	14	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 14\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6\ H_2O$
7	$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	17	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 17\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} + 6\ H_2O$
8	$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	16	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6\ H_2O$
9	$[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$	16	12	0	$Co^{2+} + 12WO_4^{2-}$ $+ 16H^+ \leftrightarrows [CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ $+ 8H_2O$
10	$CoOH^+$	-1	0	1	$Co^{2+} + OH^- \leftrightarrows CoOH^+$
11	$HW_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	15	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 15\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows HW_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6\ H_2O$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
142,5888057
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
118,7949306
136,6049293
133,6969455
129,2366359
131,1678173
-6,365166005
124,7137935

Matrix of covariations

0,161923289	0,273692339	0,278333105	0,269151476	0,237646209	0,125045149	0,280661453
0,273692339	**0,515775653**	0,519059921	0,503901478	0,375175891	0,242424219	0,526135295
0,278333105	0,519059921	**0,535976233**	0,510740161	0,389530108	0,249488221	0,541405185
0,269151476	0,503901478	0,510740161	**0,880380204**	-2,547589675	0,237200476	0,511267616
0,237646209	0,375175891	0,389530108	-2,547589675	**22,90344093**	0,190063584	0,443060917
0,125045149	0,242424219	0,249488221	0,237200476	0,190063584	**0,120982221**	0,253887754
0,280661453	0,526135295	0,541405185	0,511267616	0,443060917	0,253887754	**0,550876318**

0,577266473 **General mean residual for channel**

Skewness

0,937852815 ***удовлетворяет (< 0.65***

Kurtosis

-0,085635614 ***удовлетворяет (< 1.01)***

Robust Person's Chi-square observed

91,30943227

Robust Person's Chi-square theoretical

134,3663496

Singular values of Jacoby matrix

93,51750124

73,12020596

28,57119968

17,81746764

7,821594593

0,06537601

0,006806215

Моделирование равновесий в системе Ni^{2+} – WO_4^{2-} – H^+(Z = 1,00) – H_2O

Таблица Б 6.

Модель 1 NiW

Реакции модели					
№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Ni^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Ni^{2+}	0	0	1	$Ni^{2+} = Ni^{2+}$
5	$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$	6	6	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows [Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$
6	$H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$	6	7	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$
7	$H_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{2-}$	6	8	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 8\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{2-}$
8	$H_3[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^-$	6	9	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 9\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H_3[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^-$
9	$H_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]$	6	10	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 10\ H^+ \leftrightarrows \leftrightarrows H_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]$
10	$NiOH^+$	-1	0	1	$Ni^{2+} + OH^- \leftrightarrows NiOH^+$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
108,7638149
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
56,60625457
62,91766747
67,47559653
71,00235933
65,02023265
-6,329484977

Таблица Б 6. (продолжение)

Matrix of covariations

0,261460282	0,228551378	0,229481277	0,228578293	0,229042544	0,237756461
0,228551378	**0,201549888**	0,202002177	0,201460027	0,201736546	0,211435711
0,229481277	0,202002177	**0,20344505**	0,20214377	0,20282514	0,211657319
0,228578293	0,201460027	0,20214377	**0,2021724**	0,20203087	0,211255244
0,229042544	0,201736546	0,20282514	0,20203087	**367158,7988**	0,211459016
0,237756461	0,211435711	0,211657319	0,211255244	0,211459016	**0,229580972**

0,56273238 **General mean residual for channel**

Skewness

0,265932111 ***удовлетворяет (< 0.65)***

Kurtosis

2,421862618 ***не удовлетворяет (< 1.01)***

Robust Person's Chi-square observed

50,55370683

Robust Person's Chi-square theoretical

128,8013986

Singular values of Jacoby matrix

310,8349562
138,8470318
82,30601894
11,4341706
0,084258032
2,49709E-07

Таблица Б 7.

Модель 2 NiW

Реакции модели

№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Ni^{2+}	0	0	1	$Ni^{2+} = Ni^{2+}$
5	$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	6	6	0	$6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2\ H_2O$
6	$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	18	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 18\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ $+ 8\ H_2O$
7	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	14	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 14\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ $+ 6\ H_2O$

Таблица Б 7. (продолжение)

8	$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	17	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 17\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-} + 6\ H_2O$
9	$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	16	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-} + 6\ H_2O$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
56,89601212
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
52,54459131
136,1787073
120,5278974
133,3465755
129,6444335

Matrix of covariations

0,006499509	0,00663477	0,004485873	0,006571337	0,006638813
0,00663477	**0,008774344**	0,004633603	0,006707351	0,007267834
0,004485873	0,004633603	**0,003425454**	0,004563789	0,004637606
0,006571337	0,006707351	0,004563789	**0,007617549**	0,006834126
0,006638813	0,007267834	0,004637606	0,006834126	**0,00727711**

0,295144484 **General mean residual for channel**
Skewness
0,000854073 ***удовлетворяет (< 0.65)***
Kurtosis
-0,244886435 ***удовлетворяет (< 1.01)***
Robust Person's Chi-square observed
13,8692022 ***Не удовлетворяет глобальному критерию адекватности***
Robust Person's Chi-square theoretical
129,9154629

Singular values of Jacoby matrix
143,3572214
84,30814601
42,44700509
0,804728497
15,77643492

Таблица Б 8.

Модель 3 NiW

Реакции модели					
№	Химическая форма	Матрица $\|\|\nu_{ij}\|\|$: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция
		H^+	WO_4^{2-}	Co^{2+}	
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$
2	OH^-	–1	0	0	$(H_2O) – H^+ = OH^-$
3	WO_4^{2-}	0	1	0	$WO_4^{2-} = WO_4^{2-}$
4	Ni^{2+}	0	0	1	$Ni^{2+} = Ni^{2+}$
5	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	14	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 14\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 6\ H_2O$
6	$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	18	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 18\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 8\ H_2O$
7	$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	17	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 17\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$ $+ 6\ H_2O$
8	$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	16	12	0	$12\ WO_4^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$ $+ 6\ H_2O$
9	$[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$	6	6	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows [Co(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$
10	$H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$	6	7	1	$Ni^{2+} + 6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \leftrightarrows$ $\leftrightarrows H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$

Содержание листа “Results” программы CLINP 2.1

Criterion function
46,07442347
Logarithms of constants
0
-13,9159
0
0
120,0995414
136,2434947
133,5619848
129,5501261
55,58897952
61,60688108

Matrix of covariations

0,009365324	0,002871102	0,000903942	0,005717915	0,001591638	-0,004067987
0,002871102	**0,007361211**	0,006430386	0,005081684	0,004260809	0,004873025
0,000903942	0,006430386	**0,00824965**	0,004294523	0,004864524	0,007339469
0,005717915	0,005081684	0,004294523	**0,005870198**	0,003300891	0,001203406
0,001591638	0,004260809	0,004864524	0,003300891	**0,003474542**	0,004040921
-0,004067987	0,004873025	0,007339469	0,001203406	0,004040921	**0,009595817**

0,243826518 **General mean residual for channel**

Skewness

0,012585214 ***удовлетворяет (< 0.65)***

Kurtosis

-0,161218393 ***удовлетворяет (< 1.01)***

Robust Person's Chi-square observed

10,06898262

Robust Person's Chi-square theoretical

128,8013986

Singular values of Jacoby matrix

110,4208281

54,19965596

45,61114903

15,22440757

1,189429157

0,690077251

Приложение В

Таблица В.1.

Координаты атомов (×10^4, Å) и эквивалентные тепловые поправки (×10^3, Å^2) в структуре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot16H_2O$. U_{eq} определены как 1/3 шпуру ортогонализованного тензора U_{ij}.

Атом	x	y	z	U_{eq}
W(1)	1511(1)	7345(1)	7235(1)	15(1)
W(2)	2968(1)	7248(1)	9515(1)	13(1)
W(3)	1318(1)	4993(1)	12317(1)	13(1)
Ni(1)	0	5000	10000	10(1)
Na(1)	2148(1)	11375(1)	5884(1)	28(1)
Na(2)	3923(1)	11280(1)	8211(1)	27(1)
O(1)	1072(1)	5113(1)	8216(1)	14(1)
O(2)	392(1)	7054(1)	9244(1)	13(1)
O(3)	2312(1)	5047(1)	10366(1)	12(1)
O(4)	3437(1)	7076(1)	7932(1)	17(1)
O(5)	1515(1)	6871(1)	11235(1)	16(1)
O(6)	822(1)	3108(1)	12675(1)	17(1)
O(7)	2761(1)	7112(1)	5856(1)	27(1)
O(8)	1245(1)	9071(1)	6837(1)	29(1)
O(9)	2833(1)	8985(1)	9155(1)	25(1)
O(10)	5064(1)	6873(1)	9683(1)	22(1)
O(11)	3391(1)	4775(1)	12512(1)	24(1)
O(12)	-24(1)	5284(1)	13646(1)	24(1)
O(13)	3341(1)	11566(1)	3736(1)	29(1)
O(14)	-682(1)	12457(1)	5779(1)	34(1)
O(15)	1097(1)	11381(1)	7959(1)	27(1)
O(16)	5001(1)	10939(1)	6235(1)	31(1)
O(17)	3294(1)	13745(1)	5242(1)	45(1)
O(18)	2599(1)	11459(1)	10249(1)	28(1)
O(19)	6945(1)	11149(1)	8150(1)	31(1)
O(20)	4023(1)	13711(1)	7385(1)	31(1)
H(1)	1870(1)	4665(1)	7859(1)	17
H(2)	-454(1)	7529(1)	9518(1)	16
H(3)	3079(1)	4479(1)	10167(1)	15
H(13A)	2531(1)	11813(1)	3396(1)	34
H(13B)	4126(1)	12183(1)	3341(1)	34
H(14A)	-1435(1)	12969(1)	5478(1)	41
H(14B)	-1274(1)	11971(1)	6498(1)	41
H(15A)	19(1)	11150(1)	8196(1)	33
H(15B)	1097(1)	12241(1)	7693(1)	33
H(16A)	5715(1)	11572(1)	5719(1)	38
H(16B)	5557(1)	10263(1)	6072(1)	38
H(17A)	3433(1)	13928(1)	4481(1)	54
H(17B)	2284(1)	14056(1)	5525(1)	54
H(18A)	3270(1)	11961(1)	10339(1)	33
H(18B)	3069(1)	10682(1)	10406(1)	33
H(19A)	7355(1)	11670(1)	8397(1)	37
H(19B)	7653(1)	10487(1)	8178(1)	37
H(20A)	4808(1)	14193(1)	7383(1)	38
H(20B)	4182(1)	13834(1)	6631(1)	38

Таблица В.2.

Длины связей (Å) и валентные углы (°) в структуре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$.

Связь	***d*, Å**	**Связь**	***d*, Å**
W(1)-O(8)	1.7236(11)	W(3)-O(1)#1	2.2369(3)
W(1)-O(7)	1.7443(11)	Ni(1)-O(1)	2.0278(4)
W(1)-O(6)#1	1.9377(10)	Ni(1)-O(3)	2.0496(3)
W(1)-O(4)	1.9414(10)	Ni(1)-O(2)	2.0510(3)
W(1)-O(2)	2.2370(4)	Na(1)-O(8)	2.3743(12)
W(1)-O(1)	2.2432(4)	Na(1)-O(15)	2.3959(9)
W(2)-O(9)	1.7312(10)	Na(1)-O(13)	2.4212(7)
W(2)-O(10)	1.7434(10)	Na(1)-O(16)	2.4261(8)
W(2)-O(4)	1.9152(10)	Na(1)-O(14)	2.4476(7)
W(2)-O(5)	1.9587(9)	Na(1)-O(17)	2.5255(7)
W(2)-O(3)	2.2297(4)	Na(1)-Na(2)	3.5314(11)
W(2)-O(2)	2.2333(3)	Na(2)-O(15)	2.3675(8)
W(3)-O(11)	1.7328(10)	Na(2)-O(19)	2.3874(7)
W(3)-O(12)	1.7403(10)	Na(2)-O(20)	2.4064(7)
W(3)-O(6)	1.9405(10)	Na(2)-O(9)	2.4084(12)
W(3)-O(5)	1.9467(9)	Na(2)-O(16)	2.4253(8)
W(3)-O(3)	2.2334(4)	Na(2)-O(18)	2.4341(8)
Угол	**°**	**Угол**	**°**
1	*2*	*3*	*4*
O(8)-W(1)-O(7)	104.04(5)	O(1)-Ni(1)-O(2)	82.402(16)
O(8)-W(1)-O(6)#1	97.68(5)	O(3)-Ni(1)-O(2)	82.740(13)
O(7)-W(1)-O(6)#1	100.38(5)	O(8)-Na(1)-O(15)	83.32(4)
O(8)-W(1)-O(4)	101.28(5)	O(8)-Na(1)-O(13)	101.81(4)
O(7)-W(1)-O(4)	96.06(5)	O(15)-Na(1)-O(13)	174.71(3)
O(6)#1-W(1)-O(4)	151.02(3)	O(8)-Na(1)-O(16)	93.90(4)
O(8)-W(1)-O(2)	91.82(4)	O(15)-Na(1)-O(16)	84.60(3)
O(7)-W(1)-O(2)	161.49(4)	O(13)-Na(1)-O(16)	93.71(2)
O(6)#1-W(1)-O(2)	86.64(3)	O(8)-Na(1)-O(14)	100.29(4)
O(4)-W(1)-O(2)	71.13(3)	O(15)-Na(1)-O(14)	83.31(2)
O(8)-W(1)-O(1)	162.09(3)	O(13)-Na(1)-O(14)	96.90(3)
O(7)-W(1)-O(1)	92.16(4)	O(16)-Na(1)-O(14)	160.12(3)
O(6)#1-W(1)-O(1)	71.51(3)	O(8)-Na(1)-O(17)	168.68(5)
O(4)-W(1)-O(1)	84.25(3)	O(15)-Na(1)-O(17)	87.66(3)
O(2)-W(1)-O(1)	73.698(15)	O(13)-Na(1)-O(17)	87.09(2)
O(9)-W(2)-O(10)	103.69(5)	O(16)-Na(1)-O(17)	78.40(2)
O(9)-W(2)-O(4)	101.57(5)	O(14)-Na(1)-O(17)	85.38(2)
O(10)-W(2)-O(4)	98.76(5)	O(15)-Na(2)-O(19)	170.99(3)
O(9)-W(2)-O(5)	93.98(4)	O(15)-Na(2)-O(20)	88.05(2)
O(10)-W(2)-O(5)	100.92(4)	O(19)-Na(2)-O(20)	92.28(2)
O(4)-W(2)-O(5)	151.20(4)	O(15)-Na(2)-O(9)	74.84(3)
O(9)-W(2)-O(3)	162.34(3)	O(19)-Na(2)-O(9)	105.64(4)
O(10)-W(2)-O(3)	88.94(3)	O(20)-Na(2)-O(9)	161.69(4)
O(4)-W(2)-O(3)	88.39(3)	O(15)-Na(2)-O(16)	85.23(3)
O(5)-W(2)-O(3)	71.23(3)	O(19)-Na(2)-O(16)	85.78(2)
O(9)-W(2)-O(2)	94.36(4)	O(20)-Na(2)-O(16)	95.94(2)

Таблица В2. (продолжение)

1	*2*	*3*	*4*
O(10)-W(2)-O(2)	161.07(4)	O(9)-Na(2)-O(16)	89.20(4)
O(4)-W(2)-O(2)	71.66(3)	O(15)-Na(2)-O(18)	90.49(3)
O(5)-W(2)-O(2)	83.20(3)	O(19)-Na(2)-O(18)	98.52(3)
O(3)-W(2)-O(2)	74.782(13)	O(20)-Na(2)-O(18)	87.91(3)
O(11)-W(3)-O(12)	103.50(5)	O(9)-Na(2)-O(18)	85.81(3)
O(11)-W(3)-O(6)	97.53(4)	O(16)-Na(2)-O(18)	174.14(3)
O(12)-W(3)-O(6)	102.31(4)	Ni(1)-O(1)-W(3)#1	102.127(13)
O(11)-W(3)-O(5)	99.95(4)	Ni(1)-O(1)-W(1)	102.193(15)
O(12)-W(3)-O(5)	96.51(4)	W(3)#1-O(1)-W(1)	95.460(13)
O(6)-W(3)-O(5)	150.48(4)	Ni(1)-O(2)-W(2)	101.118(13)
O(11)-W(3)-O(3)	94.28(4)	Ni(1)-O(2)-W(1)	101.659(16)
O(12)-W(3)-O(3)	160.12(4)	W(2)-O(2)-W(1)	95.704(13)
O(6)-W(3)-O(3)	83.82(3)	Ni(1)-O(3)-W(2)	101.284(13)
O(5)-W(3)-O(3)	71.36(3)	Ni(1)-O(3)-W(3)	101.547(13)
O(11)-W(3)-O(1)#1	164.43(4)	W(2)-O(3)-W(3)	96.536(17)
O(12)-W(3)-O(1)#1	89.97(4)	W(2)-O(4)-W(1)	118.50(4)
O(6)-W(3)-O(1)#1	71.60(3)	W(3)-O(5)-W(2)	117.04(5)
O(5)-W(3)-O(1)#1	86.01(3)	W(1)#1-O(6)-W(3)	117.48(5)
O(3)-W(3)-O(1)#1	73.866(13)	W(1)-O(8)-Na(1)	156.12(6)
O(1)-Ni(1)-O(3)#1	82.412(14)	W(2)-O(9)-Na(2)	155.83(6)
O(1)-Ni(1)-O(3)	97.588(14)	Na(2)-O(15)-Na(1)	95.70(3)
O(1)-Ni(1)-O(2)#1	97.598(15)	Na(2)-O(16)-Na(1)	93.42(2)
O(3)-Ni(1)-O(2)#1	97.260(13)	–	–

Операции симметрии для получения эквивалентных атомов:
#1 -x,-y+1,-z+2*

Таблица В.3.

Характеристики водородных связей в структуре $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...O(20)#2	0.85	1.93	2.7509(4)	162.56(3)
O(2)-H(2)...O(18)#3	0.85	1.92	2.7407(4)	162.47(3)
O(3)-H(3)...O(10)#4	0.85	1.96	2.7618(10)	157.87(5)
O(13)-H(13A)...O(6)#5	0.85	2.01	2.8098(10)	156.11(3)
O(13)-H(13B)...O(4)#6	0.85	2.08	2.8610(10)	152.08(3)
O(13)-H(13B)...O(11)#5	0.85	2.64	3.1857(11)	123.37(2)
O(14)-H(14A)...O(7)#7	0.85	2.24	2.8815(12)	132.11(3)
O(14)-H(14B)...O(19)#8	0.85	2.00	2.8385(6)	167.485(13)
O(15)-H(15A)...O(19)#8	0.85	2.48	3.2872(5)	158.65(5)
O(15)-H(15B)...O(5)#3	0.85	2.38	2.8069(10)	112.03(6)
O(16)-H(16A)...O(7)#6	0.85	2.01	2.8415(11)	163.27(5)
O(16)-H(16B)...O(13)#6	0.85	2.01	2.8265(4)	162.04(2)
O(17)-H(17A)...O(11)#5	0.85	2.26	3.0929(12)	167.65(3)
O(17)-H(17B)...O(12)#3	0.85	1.96	2.8024(11)	173.43(3)
O(18)-H(18A)...O(10)#9	0.85	1.90	2.7452(11)	172.44(3)
O(18)-H(18B)...O(19)#9	0.85	2.11	2.8265(5)	142.378(18)
O(19)-H(19A)...O(5)#9	0.85	2.11	2.9561(11)	172.41(2)
O(19)-H(19B)...O(18)#9	0.85	2.24	2.8265(5)	126.558(16)
O(20)-H(20A)...O(11)#9	0.85	1.96	2.8103(11)	176.23(3)
O(20)-H(20B)...O(17)	0.85	2.07	2.8449(4)	150.888(11)

Операции симметрии для получения эквивалентных атомов:

#1	-x,-y+1,-z+2	#4	-x+1,-y+1,-z+2	#7	-x,-y+2,-z+1
#2	x,y-1,z	#5	x,y+1,z-1	#8	x-1,y,z
#3	-x,-y+2,-z+2	#6	-x+1,-y+2,-z+1	#9	-x+1,-y+2,-z+2

Приложение Г

Таблица Г.1.

Координаты атомов (×10^4, Å) и эквивалентные тепловые поправки (×10^3, Å^2) в структуре $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (I). U_{eq} определены как 1/3 следа ортогонализованного тензора U_{ij}

Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}	Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Mo(1)	1518(1)	7335(1)	7227(1)	25(1)	O(18)	2640(1)	11393(1)	10270(1)	40(1)
Mo(2)	2963(1)	7259(1)	9499(1)	23(1)	O(19)	6950(1)	11201(1)	8124(1)	42(1)
Mo(3)	1307(1)	5003(1)	12315(1)	24(1)	O(20)	4065(1)	13695(1)	7361(1)	44(1)
Ni(1)	0	5000	10000	19(1)	H(1)	1873(1)	4579(1)	7962(2)	28
Na(1)	2203(1)	11378(1)	5879(1)	39(1)	H(2)	-462(1)	7576(1)	9391(4)	28
Na(2)	3927(1)	11292(1)	8216(1)	37(1)	H(3)	3072(1)	4485(1)	10175(3)	28
O(1)	1078(1)	5105(1)	8207(1)	24(1)	H(13A)	2509(1)	11942(2)	3428(1)	46
O(2)	396(1)	7056(1)	9236(1)	24(1)	H(13B)	4142(1)	12207(1)	3377(2)	46
O(3)	2298(1)	5057(1)	10349(1)	23(1)	H(14A)	-1365(1)	12826(1)	5413(1)	55
O(4)	3452(1)	7071(1)	7911(1)	29(1)	H(14B)	-1154(2)	11925(1)	6463(1)	55
O(5)	1508(1)	6887(1)	11247(1)	26(1)	H(15A)	70(1)	11087(1)	8156(2)	46
O(6)	810(1)	3103(1)	12683(1)	28(1)	H(15B)	978(2)	12234(1)	7849(2)	46
O(7)	2767(2)	7076(1)	5863(1)	38(1)	H(16A)	5638(2)	11509(1)	5585(1)	51
O(8)	1282(2)	9050(1)	6825(1)	40(1)	H(16B)	5604(2)	10206(1)	6205(4)	51
O(9)	2808(2)	8979(1)	9143(1)	37(1)	H(17A)	3501(2)	13954(2)	4452(1)	70
O(10)	5015(1)	6900(1)	9664(1)	34(1)	H(17B)	2316(1)	14073(1)	5499(1)	70
O(11)	3360(1)	4788(1)	12482(1)	36(1)	H(18A)	3256(1)	11973(1)	10311(1)	48
O(12)	-12(2)	5285(1)	13646(1)	35(1)	H(18B)	3133(2)	10640(1)	10507(2)	48
O(13)	3346(1)	11595(1)	3712(1)	38(1)	H(19A)	7341(1)	11707(1)	8398(1)	50
O(14)	-585(1)	12445(1)	5745(1)	46(1)	H(19B)	7558(1)	10488(1)	8241(1)	50
O(15)	1102(1)	11391(1)	7965(1)	38(1)	H(20A)	4782(1)	14225(1)	7372(1)	53
O(16)	5018(1)	10917(1)	6237(1)	42(1)	H(20B)	4133(1)	13916(1)	6604(1)	53
O(17)	3317(1)	13749(1)	5225(1)	58(1)					

Таблица Г.2.

Длины связей d, Å в Структуре $Na_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Mo(1)—O(8)	1.7087(12)	Mo(3)—O(1)#1	2.2388(9)
Mo(1)—O(7)	1.7260(11)	Ni(1)—O(1)	2.0247(8)
Mo(1)—O(6)#1	1.9370(11)	Ni(1)—O(3)	2.0429(8)
Mo(1)—O(4)	1.9503(11)	Ni(1)—O(2)	2.0503(7)
Mo(1)—O(2)	2.2230(9)	Na(1)—O(15)	2.3933(13)
Mo(1)—O(1)	2.2382(6)	Na(1)—O(8)	2.3940(13)
Mo(2)—O(9)	1.7127(11)	Na(1)—O(13)	2.4155(11)
Mo(2)—O(10)	1.7196(11)	Na(1)—O(16)	2.4188(11)
Mo(2)—O(4)	1.9115(11)	Na(1)—O(14)	2.4371(9)
Mo(2)—O(5)	1.9724(9)	Na(1)—O(17)	2.5076(12)
Mo(2)—O(3)	2.2257(6)	Na(1)—Na(2)	3.5202(11)
Mo(2)—O(2)	2.2364(8)	Na(2)—O(16)	2.4265(11)
Mo(3)—O(11)	1.7155(12)	Na(2)—O(9)	2.4272(13)
Mo(3)—O(12)	1.7199(11)	Na(2)—O(20)	2.3776(9)
Mo(3)—O(5)	1.9441(9)	Na(2)—O(15)	2.3825(10)
Mo(3)—O(6)	1.9478(11)	Na(2)—O(19)	2.3949(9)
Mo(3)—O(3)	2.2326(9)	Na(2)—O(18)	2.3981(11)
Угол	град.	Угол	град.
O(8)—Mo(1)—O(7)	104.62(6)	O(6)—Mo(3)—O(1)#1	72.13(4)
O(8)—Mo(1)—O(6)#1	97.40(5)	O(3)—Mo(3)—O(1)#1	73.88(3)
O(7)—Mo(1)—O(6)#1	100.57(5)	O(1)—Ni(1)—O(3)#1	82.69(3)
O(8)—Mo(1)—O(4)	101.13(6)	O(1)—Ni(1)—O(3)	97.31(3)
O(7)—Mo(1)—O(4)	95.12(5)	O(1)#1—Ni(1)—O(3)	82.69(3)
O(6)#1—Mo(1)—O(4)	151.80(4)	O(1)—Ni(1)—O(2)	82.40(3)
O(8)—Mo(1)—O(2)	91.93(5)	O(1)#1—Ni(1)—O(2)	97.60(3)
O(7)—Mo(1)—O(2)	160.71(4)	O(3)#1—Ni(1)—O(2)	97.11(3)
O(6)#1—Mo(1)—O(2)	86.78(4)	O(3)—Ni(1)—O(2)	82.89(3)
O(4)—Mo(1)—O(2)	71.61(3)	O(1)—Ni(1)—O(2)#1	97.60(3)
O(8)—Mo(1)—O(1)	162.72(4)	O(1)#1—Ni(1)—O(2)#	82.40(3)
O(7)—Mo(1)—O(1)	91.14(4)	O(3)#1—Ni(1)—O(2)#	82.89(3)
O(6)#1—Mo(1)—O(1)	72.33(4)	O(3)—Ni(1)—O(2)#1	97.11(3)
O(4)—Mo(1)—O(1)	84.15(4)	O(15)—Na(1)—O(8)	83.73(4)
O(2)—Mo(1)—O(1)	73.98(3)	O(15)—Na(1)—O(13)	174.57(4)
O(9)—Mo(2)—O(10)	104.33(6)	O(8)—Na(1)—O(13)	101.64(5)
O(9)—Mo(2)—O(4)	101.75(5)	O(15)—Na(1)—O(16)	85.26(3)
O(10)—Mo(2)—O(4)	98.76(5)	O(8)—Na(1)—O(16)	93.30(4)
O(9)—Mo(2)—O(5)	93.58(5)	O(13)—Na(1)—O(16)	95.17(3)
O(10)—Mo(2)—O(5)	100.30(5)	O(15)—Na(1)—O(14)	83.63(3)
O(4)—Mo(2)—O(5)	151.70(5)	O(8)—Na(1)—O(14)	100.14(4)
O(9)—Mo(2)—O(3)	161.75(4)	O(13)—Na(1)—O(14)	94.52(3)
O(10)—Mo(2)—O(3)	89.12(4)	O(16)—Na(1)—O(14)	161.49(5)
O(4)—Mo(2)—O(3)	88.04(4)	O(15)—Na(1)—O(17)	88.10(3)
O(5)—Mo(2)—O(3)	71.58(4)	O(8)—Na(1)—O(17)	169.84(5)
O(9)—Mo(2)—O(2)	93.47(5)	O(13)—Na(1)—O(17)	86.64(3)
O(10)—Mo(2)—O(2)	161.43(5)	O(16)—Na(1)—O(17)	79.96(3)
O(4)—Mo(2)—O(2)	71.98(4)	O(14)—Na(1)—O(17)	84.90(3)
O(5)—Mo(2)—O(2)	83.58(4)	O(20)—Na(2)—O(15)	87.95(3)

O(3)—Mo(2)—O(2)	74.77(3)	O(20)—Na(2)—O(19)	91.32(3)

Таблица Г.2. (продолжение)

Угол	град.	Угол	град.
O(11)—Mo(3)—O(12)	104.00(6)	O(15)—Na(2)—O(19)	170.64(5)
O(11)—Mo(3)—O(5)	99.85(5)	O(20)—Na(2)—O(18)	90.84(3)
O(12)—Mo(3)—O(5)	96.14(5)	O(15)—Na(2)—O(18)	91.23(4)
O(11)—Mo(3)—O(6)	97.01(5)	O(19)—Na(2)—O(18)	98.11(4)
O(12)—Mo(3)—O(6)	102.03(5)	O(20)—Na(2)—O(16)	95.63(3)
O(5)—Mo(3)—O(6)	151.37(5)	O(15)—Na(2)—O(16)	85.33(4)
O(11)—Mo(3)—O(3)	93.73(4)	O(19)—Na(2)—O(16)	85.46(3)
O(12)—Mo(3)—O(3)	160.24(4)	O(18)—Na(2)—O(16)	172.55(4)
O(5)—Mo(3)—O(3)	71.92(4)	O(20)—Na(2)—O(9)	161.71(5)
O(6)—Mo(3)—O(3)	84.09(4)	O(15)—Na(2)—O(9)	74.39(4)
O(11)—Mo(3)—O(1)#1	164.02(5)	O(19)—Na(2)—O(9)	106.87(4)
O(12)—Mo(3)—O(1)#1	89.98(5)	O(18)—Na(2)—O(9)	84.92(4)
O(5)—Mo(3)—O(1)#1	86.08(4)	O(16)—Na(2)—O(9)	87.79(4)

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 –x, –y+1, –z+2*

Таблица Г.3.

Характеристики водородных связей в структуре (I)

D—H...A	d(D—H), Å	d(H...A), Å	d(D...A), Å	∟(DHA), град.
O(1)—H(1)...O(20)#2	0.85	1.9501(11)	2.7840(9)	166.62(16)
O(2)—H(2)...O(18)#3	0.85	1.9710(13)	2.8126(8)	172.3(3)
O(3)—H(3)...O(10)#4	0.85	2.0219(15)	2.8346(13)	159.8(3)
O(13)—H(13A)...O(6)#5	0.85	1.9740(13)	2.8114(12)	168.23(15)
O(13)—H(13B)...O(4)#6	0.85	2.0593(12)	2.8199(10)	148.61(15)
O(13)—H(13B)...O(11)#5	0.85	2.6501(14)	3.1709(13)	120.83(7)
O(14)—H(14A)...O(7)#7	0.85	2.1702(16)	2.9265(15)	148.11(15)
O(14)—H(14B)...O(19)#8	0.85	2.0202(17)	2.8423(8)	161.21(13)
O(15)—H(15B)...O(5)#3	0.85	2.2246(17)	2.7802(12)	122.97(11)
O(16)—H(16A)...O(7)#6	0.85	2.0071(14)	2.8546(12)	174.8(2)
O(16)—H(16B)...O(13)#6	0.85	1.9809(11)	2.8248(9)	171.81(14)
O(17)—H(17A)...O(11)#5	0.85	2.2788(14)	3.1096(13)	165.78(12)
O(17)—H(17B)...O(12)#3	0.85	1.9847(13)	2.8297(13)	172.59(11)
O(18)—H(18A)...O(10)#9	0.85	1.9361(15)	2.7779(14)	170.41(10)
O(18)—H(18B)...O(19)#9	0.85	2.0579(12)	2.8123(7)	147.53(16)
O(19)—H(19A)...O(5)#9	0.85	2.0592(14)	2.9006(14)	170.30(8)
O(19)—H(19B)...O(18)#9	0.85	2.1431(10)	2.8123(7)	135.39(11)
O(20)—H(20A)...O(11)#9	0.85	1.9943(14)	2.8374(14)	171.25(9)
O(20)—H(20B)...O(17)	0.85	2.0547(11)	2.8315(9)	151.62(10)

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 –*x*, –*y*+1, –*z*+2, #2 *x*, *y*–1, *z*, #3 –*x*, –*y*+2, –*z*+2, #4 –*x*+1, –*y*+1, –*z*+2, #5 *x*, *y*+1, *z*–1, #6 –*x*+1, –*y*+2, –*z*+1, #7 –*x*, –*y*+2, –*z*+1, #8 *x*–1, *y*, *z*, #9 –*x*+1, –*y*+2, –*z*+2.

Приложение Д

Таблица Д.1

Координаты атомов (×10^4, Å) и эквивалентные тепловые поправки (×10^3, Å^2) в структуре $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$. U_{eq} определены как 1/3 следа ортогонализованного тензора U_{ij}

Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}	Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
W(1)	2599(1)	3064(1)	3299(1)	20(1)	O(12)	2196(6)	142(5)	4343(4)	22(1)
W(2)	6194(1)	1874(1)	2057(1)	20(1)	O(13)	4927(6)	-1630(5)	4315(4)	21(1)
W(3)	3869(1)	-107(1)	3363(1)	19(1)	O(14)	3355(6)	-634(6)	2539(4)	28(1)
W(4)	3110(1)	3397(1)	5775(1)	21(1)	O(15)	2340(6)	1806(5)	6202(4)	25(1)
W(5)	2544(1)	1193(1)	8044(1)	22(1)	O(16)	3405(6)	2432(5)	7312(4)	26(1)
W(6)	2020(1)	816(1)	5519(1)	19(1)	O(17)	4181(6)	4216(6)	5637(5)	30(1)
Ni(1)	4387(1)	3343(1)	-472(1)	24(1)	O(18)	1415(6)	4584(6)	5932(4)	27(1)
K(1)	5603(3)	4064(2)	3541(2)	55(1)	O(19)	805(7)	2291(6)	8140(4)	29(2)
K(2)	59(3)	1441(3)	2806(2)	57(1)	O(20)	3110(7)	729(6)	9310(5)	33(1)
K(3)	-694(2)	3662(2)	6229(2)	39(1)	O(21)	355(6)	923(6)	6058(4)	27(1)
O(1)	3069(6)	3618(5)	4325(4)	22(1)	O(22)	2895(7)	2542(7)	387(5)	43(2)
O(2)	1247(6)	2657(5)	4310(4)	25(1)	O(23)	5582(8)	1613(6)	-838(5)	40(2)
O(3)	4533(6)	2842(6)	2728(4)	25(1)	O(24)	3161(7)	5100(6)	-85(5)	33(2)
O(4)	2724(6)	1917(5)	2578(4)	23(1)	O(25)	3341(7)	4140(6)	-1822(4)	34(1)
O(5)	3887(6)	1023(5)	4389(4)	20(1)	O(26)	5795(7)	4188(7)	-1364(5)	41(2)
O(6)	1656(7)	4625(6)	2446(5)	34(2)	O(27)	3125(9)	6762(8)	3488(8)	73(3)
O(7)	6827(6)	778(5)	3670(4)	22(1)	O(28)	8201(10)	2387(9)	4409(7)	79(3)
O(8)	5425(5)	255(5)	2540(4)	20(1)	O(29)	-732(10)	4190(9)	2251(11)	107(4)
O(9)	5549(6)	2521(5)	789(4)	29(1)	O(30)	352(12)	786(12)	996(10)	108(4)
O(10)	7182(6)	2791(6)	1912(5)	28(1)	O(31)	-1666(14)	1964(14)	8723(19)	216(10)
O(11)	7820(6)	285(5)	1836(4)	26(1)	O(32)	203(11)	6161(12)	381(8)	115(4)

Таблица Д.2

Длины связей (Å)и валентные углы (°) в структуре $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
W(1)-O(6)	1.735(6)	W(6)-O(5)	2.257(5)
W(1)-O(2)	1.840(6)	Ni(1)-O(9)	1.996(6)
W(1)-O(4)	1.888(6)	Ni(1)-O(25)	2.029(6)
W(1)-O(3)	1.958(6)	Ni(1)-O(23)	2.048(6)
W(1)-O(1)	1.964(6)	Ni(1)-O(26)	2.073(7)
W(1)-O(5)	2.271(5)	Ni(1)-O(24)	2.091(6)
W(2)-O(9)	1.746(5)	Ni(1)-O(22)	2.106(7)
W(2)-O(10)	1.753(6)	K(1)-O(17)#4	2.760(7)
W(2)-O(3)	1.868(5)	K(1)-O(28)	2.783(9)
W(2)-O(11)	1.973(5)	K(1)-O(3)	2.789(6)
W(2)-O(7)	2.149(5)	K(1)-O(1)	2.864(6)
W(2)-O(8)	2.230(5)	K(1)-O(25)#5	2.896(7)
W(3)-O(14)	1.736(6)	K(1)-O(10)	2.905(7)
W(3)-O(13)	1.806(5)	K(1)-O(17)	2.912(7)
W(3)-O(8)	1.894(5)	K(1)-O(27)	3.087(9)
W(3)-O(12)	1.936(5)	K(1)-O(26)#5	3.123(7)
W(3)-O(4)	2.100(5)	K(1)-O(13)#2	3.379(6)
W(3)-O(5)	2.258(5)	K(2)-O(30)	2.735(13)
W(4)-O(17)	1.737(6)	K(2)-O(28)#6	2.777(10)
W(4)-O(18)	1.747(6)	K(2)-O(29)	2.803(10)
W(4)-O(1)	1.877(5)	K(2)-O(21)#3	2.816(6)
W(4)-O(16)	1.970(5)	K(2)-O(12)	2.901(6)
W(4)-O(15)	2.210(6)	K(2)-O(10)#6	3.033(6)
W(4)-O(13)#2	2.217(5)	K(2)-O(4)	3.052(6)
W(5)-O(19)	1.730(6)	K(2)-O(14)	3.291(6)
W(5)-O(20)	1.741(6)	K(3)-O(27)#1	2.762(9)
W(5)-O(11)#2	1.893(6)	K(3)-O(18)	2.793(7)
W(5)-O(16)	1.913(6)	K(3)-O(19)	2.863(6)
W(5)-O(8)#2	2.269(5)	K(3)-O(6)#1	2.890(7)
W(5)-O(15)	2.340(6)	K(3)-O(18)#1	2.902(6)
W(6)-O(21)	1.719(6)	K(3)-O(15)	2.983(6)
W(6)-O(7)#2	1.802(5)	K(3)-O(21)	3.001(6)
W(6)-O(15)	1.904(6)	K(3)-O(1)#1	3.013(6)
W(6)-O(12)	1.963(5)	K(3)-O(2)	3.169(6)
W(6)-O(2)	2.102(5)	K(3)-O(31)	3.41(2)
Угол	град.	Угол	град.
O(6)-W(1)-O(2)	103.9(3)	O(28)-K(1)-O(25)#5	95.0(3)
O(6)-W(1)-O(4)	102.5(3)	O(3)-K(1)-O(25)#5	111.09(17)
O(2)-W(1)-O(4)	92.9(3)	O(1)-K(1)-O(25)#5	140.71(18)
O(6)-W(1)-O(3)	100.7(3)	O(17)#4-K(1)-O(10)	135.5(2)
O(2)-W(1)-O(3)	154.6(2)	O(28)-K(1)-O(10)	77.4(2)
O(4)-W(1)-O(3)	88.0(2)	O(3)-K(1)-O(10)	57.95(17)
O(6)-W(1)-O(1)	98.9(3)	O(1)-K(1)-O(10)	111.48(18)
O(2)-W(1)-O(1)	88.3(2)	O(25)#5-K(1)-O(10)	71.14(17)
O(4)-W(1)-O(1)	157.6(2)	O(17)#4-K(1)-O(17)	62.0(2)
O(3)-W(1)-O(1)	81.6(2)	O(28)-K(1)-O(17)	92.3(2)
O(6)-W(1)-O(5)	178.5(3)	O(3)-K(1)-O(17)	109.38(18)

Таблица Д.2 (продолжение)

Угол	град.	Угол	град.
O(2)-W(1)-O(5)	77.6(2)	O(1)-K(1)-O(17)	57.14(17)
O(4)-W(1)-O(5)	77.4(2)	O(25)#5-K(1)-O(17)	131.50(18)
O(3)-W(1)-O(5)	77.8(2)	O(10)-K(1)-O(17)	156.46(18)
O(1)-W(1)-O(5)	81.0(2)	O(17)#4-K(1)-O(27)	59.3(2)
O(9)-W(2)-O(10)	102.3(3)	O(28)-K(1)-O(27)	141.3(3)
O(9)-W(2)-O(3)	96.0(3)	O(3)-K(1)-O(27)	103.8(2)
O(10)-W(2)-O(3)	99.3(3)	O(1)-K(1)-O(27)	71.5(2)
O(9)-W(2)-O(11)	97.6(2)	O(25)#5-K(1)-O(27)	79.5(2)
O(10)-W(2)-O(11)	95.7(3)	O(10)-K(1)-O(27)	133.8(2)
O(3)-W(2)-O(11)	157.1(2)	O(17)-K(1)-O(27)	65.7(2)
O(9)-W(2)-O(7)	168.3(2)	O(17)#4-K(1)-O(26)#5	106.24(19)
O(10)-W(2)-O(7)	89.2(2)	O(28)-K(1)-O(26)#5	142.5(2)
O(3)-W(2)-O(7)	84.0(2)	O(3)-K(1)-O(26)#5	65.07(18)
O(11)-W(2)-O(7)	79.0(2)	O(1)-K(1)-O(26)#5	86.76(18)
O(9)-W(2)-O(8)	91.2(2)	O(25)#5-K(1)-O(26)#5	56.10(18)
O(10)-W(2)-O(8)	163.7(2)	O(10)-K(1)-O(26)#5	71.07(17)
O(3)-W(2)-O(8)	88.1(2)	O(17)-K(1)-O(26)#5	124.27(19)
O(11)-W(2)-O(8)	73.3(2)	O(27)-K(1)-O(26)#5	63.0(2)
O(7)-W(2)-O(8)	77.1(2)	O(17)#4-K(1)-O(13)#2	106.03(17)
O(14)-W(3)-O(13)	104.3(3)	O(28)-K(1)-O(13)#2	73.1(2)
O(14)-W(3)-O(8)	102.3(3)	O(3)-K(1)-O(13)#2	74.76(16)
O(13)-W(3)-O(8)	95.0(2)	O(1)-K(1)-O(13)#2	51.16(14)
O(14)-W(3)-O(12)	96.8(3)	O(25)#5-K(1)-O(13)#2	168.11(18)
O(13)-W(3)-O(12)	93.1(2)	O(10)-K(1)-O(13)#2	105.37(16)
O(8)-W(3)-O(12)	156.7(2)	O(17)-K(1)-O(13)#2	51.11(15)
O(14)-W(3)-O(4)	93.3(2)	O(27)-K(1)-O(13)#2	109.7(2)
O(13)-W(3)-O(4)	162.2(2)	O(26)#5-K(1)-O(13)#2	134.41(18)
O(8)-W(3)-O(4)	83.3(2)	O(30)-K(2)-O(28)#6	146.1(3)
O(12)-W(3)-O(4)	82.3(2)	O(30)-K(2)-O(29)	109.4(4)
O(14)-W(3)-O(5)	163.3(2)	O(28)#6-K(2)-O(29)	70.2(3)
O(13)-W(3)-O(5)	88.6(2)	O(30)-K(2)-O(21)#3	86.1(3)
O(8)-W(3)-O(5)	86.8(2)	O(28)#6-K(2)-O(21)#3	84.4(3)
O(12)-W(3)-O(5)	71.5(2)	O(29)-K(2)-O(21)#3	152.8(3)
O(4)-W(3)-O(5)	73.70(19)	O(30)-K(2)-O(12)	124.0(3)
O(17)-W(4)-O(18)	103.0(3)	O(28)#6-K(2)-O(12)	86.0(2)
O(17)-W(4)-O(1)	99.6(3)	O(29)-K(2)-O(12)	107.3(3)
O(18)-W(4)-O(1)	97.3(2)	O(21)#3-K(2)-O(12)	79.66(17)
O(17)-W(4)-O(16)	93.9(3)	O(30)-K(2)-O(10)#6	72.4(3)
O(18)-W(4)-O(16)	97.4(2)	O(28)#6-K(2)-O(10)#6	75.4(2)
O(1)-W(4)-O(16)	157.2(2)	O(29)-K(2)-O(10)#6	73.2(2)
O(17)-W(4)-O(15)	161.6(2)	O(21)#3-K(2)-O(10)#6	91.52(18)
O(18)-W(4)-O(15)	92.5(2)	O(12)-K(2)-O(10)#6	160.19(19)
O(1)-W(4)-O(15)	87.9(2)	O(30)-K(2)-O(4)	101.8(3)
O(16)-W(4)-O(15)	74.2(2)	O(28)#6-K(2)-O(4)	109.7(3)
O(17)-W(4)-O(13)#2	87.1(2)	O(29)-K(2)-O(4)	72.2(2)
O(18)-W(4)-O(13)#2	169.5(2)	O(21)#3-K(2)-O(4)	127.81(17)
O(1)-W(4)-O(13)#2	83.4(2)	O(12)-K(2)-O(4)	53.00(15)
O(16)-W(4)-O(13)#2	79.0(2)	O(10)#6-K(2)-O(4)	140.31(17)

Таблица Д.2 (продолжение)

Угол	град.	Угол	град.
O(15)-W(4)-O(13)#2	77.1(2)	O(30)-K(2)-O(14)	72.5(3)
O(19)-W(5)-O(20)	103.3(3)	O(28)#6-K(2)-O(14)	138.0(2)
O(19)-W(5)-O(11)#2	97.1(3)	O(29)-K(2)-O(14)	122.3(3)
O(20)-W(5)-O(11)#2	101.3(3)	O(21)#3-K(2)-O(14)	83.16(17)
O(19)-W(5)-O(16)	99.7(3)	O(12)-K(2)-O(14)	52.25(15)
O(20)-W(5)-O(16)	97.1(3)	O(10)#6-K(2)-O(14)	144.77(19)
O(11)#2-W(5)-O(16)	151.5(2)	O(4)-K(2)-O(14)	52.24(15)
O(19)-W(5)-O(8)#2	161.6(2)	O(27)#1-K(3)-O(18)	169.1(2)
O(20)-W(5)-O(8)#2	94.3(2)	O(27)#1-K(3)-O(19)	111.4(2)
O(11)#2-W(5)-O(8)#2	73.8(2)	O(18)-K(3)-O(19)	72.76(19)
O(16)-W(5)-O(8)#2	83.3(2)	O(27)#1-K(3)-O(6)#1	97.0(3)
O(19)-W(5)-O(15)	87.8(2)	O(18)-K(3)-O(6)#1	74.59(19)
O(20)-W(5)-O(15)	165.9(2)	O(19)-K(3)-O(6)#1	70.50(17)
O(11)#2-W(5)-O(15)	85.7(2)	O(27)#1-K(3)-O(18)#1	89.4(2)
O(16)-W(5)-O(15)	72.2(2)	O(18)-K(3)-O(18)#1	86.41(18)
O(8)#2-W(5)-O(15)	75.74(19)	O(19)-K(3)-O(18)#1	159.1(2)
O(21)-W(6)-O(7)#2	104.0(3)	O(6)#1-K(3)-O(18)#1	105.90(18)
O(21)-W(6)-O(15)	101.2(3)	O(27)#1-K(3)-O(15)	131.2(2)
O(7)#2-W(6)-O(15)	94.4(2)	O(18)-K(3)-O(15)	59.62(17)
O(21)-W(6)-O(12)	99.7(2)	O(19)-K(3)-O(15)	58.44(16)
O(7)#2-W(6)-O(12)	93.1(2)	O(6)#1-K(3)-O(15)	118.26(19)
O(15)-W(6)-O(12)	155.3(2)	O(18)#1-K(3)-O(15)	109.78(17)
O(21)-W(6)-O(2)	93.0(2)	O(27)#1-K(3)-O(21)	76.4(2)
O(7)#2-W(6)-O(2)	162.9(2)	O(18)-K(3)-O(21)	114.35(17)
O(15)-W(6)-O(2)	84.1(2)	O(19)-K(3)-O(21)	83.89(17)
O(12)-W(6)-O(2)	81.9(2)	O(6)#1-K(3)-O(21)	149.30(18)
O(21)-W(6)-O(5)	164.0(2)	O(18)#1-K(3)-O(21)	104.00(18)
O(7)#2-W(6)-O(5)	89.8(2)	O(15)-K(3)-O(21)	55.87(16)
O(15)-W(6)-O(5)	85.4(2)	O(27)#1-K(3)-O(1)#1	74.0(2)
O(12)-W(6)-O(5)	71.1(2)	O(18)-K(3)-O(1)#1	95.43(17)
O(2)-W(6)-O(5)	73.1(2)	O(19)-K(3)-O(1)#1	127.28(17)
O(9)-Ni(1)-O(25)	175.8(3)	O(6)#1-K(3)-O(1)#1	56.92(16)
O(9)-Ni(1)-O(23)	86.2(3)	O(18)#1-K(3)-O(1)#1	54.77(16)
O(25)-Ni(1)-O(23)	91.0(3)	O(15)-K(3)-O(1)#1	153.17(17)
O(9)-Ni(1)-O(26)	89.4(3)	O(21)-K(3)-O(1)#1	143.21(17)
O(25)-Ni(1)-O(26)	87.5(3)	O(27)#1-K(3)-O(2)	108.7(3)
O(23)-Ni(1)-O(26)	91.7(3)	O(18)-K(3)-O(2)	78.26(17)
O(9)-Ni(1)-O(24)	93.6(2)	O(19)-K(3)-O(2)	109.81(17)
O(25)-Ni(1)-O(24)	89.2(2)	O(6)#1-K(3)-O(2)	151.37(19)
O(23)-Ni(1)-O(24)	179.5(3)	O(18)#1-K(3)-O(2)	63.07(16)
O(26)-Ni(1)-O(24)	88.7(3)	O(15)-K(3)-O(2)	51.66(15)
O(9)-Ni(1)-O(22)	92.9(2)	O(21)-K(3)-O(2)	53.54(15)
O(25)-Ni(1)-O(22)	90.2(3)	O(1)#1-K(3)-O(2)	117.81(15)
O(23)-Ni(1)-O(22)	89.2(3)	O(27)#1-K(3)-O(31)	61.2(4)
O(26)-Ni(1)-O(22)	177.6(3)	O(18)-K(3)-O(31)	120.9(3)
O(24)-Ni(1)-O(22)	90.4(3)	O(19)-K(3)-O(31)	50.5(3)
O(17)#4-K(1)-O(28)	82.5(2)	O(6)#1-K(3)-O(31)	72.5(3)
O(17)#4-K(1)-O(3)	162.75(19)	O(18)#1-K(3)-O(31)	149.5(3)

Таблица Д.2 (продолжение)

Угол	град.	Угол	град.
O(28)-K(1)-O(3)	113.7(2)	O(15)-K(3)-O(31)	96.8(3)
O(17)#4-K(1)-O(1)	112.67(19)	O(21)-K(3)-O(31)	78.3(3)
O(28)-K(1)-O(1)	124.2(3)	O(1)#1-K(3)-O(31)	105.3(3)
O(3)-K(1)-O(1)	53.91(16)	O(2)-K(3)-O(31)	131.1(3)
O(17)#4-K(1)-O(25)#5	71.61(18)		

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов:

#1	-x,-y+1,-z+1	#2	-x+1,-y,-z+1	#3	-x,-y,-z+1
#4	-x+1,-y+1,-z+1	#5	-x+1,-y+1,-z	#6	x-1,y,z

Приложение Е

Таблица Е.1

Координаты атомов (×10^4, Å) и эквивалентные тепловые поправки (×10^3, Å^2) в структуре $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$. U_{eq} определены как 1/3 следа ортогонализованного тензора U_{ij}

Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}	Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
W(1)	4517(1)	312(1)	6272(1)	11(1)	O(14)	5224(5)	1089(6)	5855(2)	19(1)
W(2)	2443(1)	1255(1)	6915(1)	11(1)	O(15)	1341(5)	477(6)	6499(2)	19(1)
W(3)	3002(1)	1180(1)	8208(1)	11(1)	O(16)	1830(6)	2626(5)	6929(3)	20(2)
W(4)	5686(1)	263(1)	8847(1)	11(1)	O(17)	2401(5)	2560(5)	8223(3)	18(1)
W(5)	7767(1)	-618(1)	8192(1)	10(1)	O(18)	2239(5)	377(6)	8601(3)	20(1)
W(6)	7158(1)	-620(1)	6894(1)	10(1)	O(19)	5000(5)	-539(5)	9277(3)	22(2)
Ni(1)	5084(1)	269(1)	7556(1)	8(1)	O(20)	6764(5)	1088(6)	9255(3)	21(2)
Ni(2)	0	0	5000	13(1)	O(21)	8876(5)	197(5)	8584(3)	17(1)
K(1)	4539(2)	-3013(2)	6180(1)	21(1)	O(22)	8433(5)	-1970(5)	8193(3)	19(1)
K(2)	4152(2)	3630(2)	6051(1)	34(1)	O(23)	7820(5)	-1981(5)	6880(3)	20(2)
K(3)	5291(2)	3719(2)	8736(1)	19(1)	O(24)	7850(5)	191(5)	6469(2)	14(1)
O(1)	5878(4)	836(5)	6954(2)	11(1)	O(25)	1363(5)	1045(5)	4830(3)	20(1)
O(2)	3725(5)	-249(5)	6957(2)	9(1)	O(26)	1153(5)	-1134(5)	5482(2)	16(1)
O(3)	3938(4)	1656(5)	7565(2)	11(1)	O(27)	-116(6)	1098(6)	5600(3)	25(2)
O(4)	4295(4)	-276(5)	8151(2)	10(1)	O(28)	5269(5)	-3172(5)	7328(3)	19(1)
O(5)	6420(4)	813(5)	8147(2)	10(1)	O(29)	6025(7)	-2617(7)	5465(4)	47(2)
O(6)	6246(4)	-1095(4)	7548(2)	9(1)	O(30)	3541(8)	-4585(9)	5331(4)	65(3)
O(7)	3574(5)	1587(5)	6467(2)	15(1)	O(31)	5658(10)	3398(9)	5369(4)	78(4)
O(8)	2060(4)	612(5)	7556(2)	12(1)	O(32)	1896(6)	3125(6)	5355(3)	26(2)
O(9)	4532(5)	1520(5)	8669(2)	14(1)	O(33)	4608(5)	3874(5)	7602(3)	25(2)
O(10)	6661(5)	-996(5)	8651(2)	14(1)	O(34)	6414(6)	-242(7)	5205(3)	32(2)
O(11)	8112(5)	14(5)	7535(2)	15(1)	O(35)	3760(7)	1526(6)	9779(3)	34(2)
O(12)	5624(5)	-965(5)	6447(2)	13(1)	O(36)	7150(6)	7047(5)	9221(3)	23(2)
O(13)	3458(5)	-514(5)	5852(2)	17(1)					

Таблица Е.2

Длины связей (Å)и валентные углы (°) в структуре $K_3Ni_{0,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
W(1)-O(14)	1.718(7)	Ni(1)-O(2)	2.057(5)
W(1)-O(13)	1.741(5)	Ni(2)-O(27)	2.034(7)
W(1)-O(12)	1.923(6)	Ni(2)-O(25)	2.063(6)
W(1)-O(7)	1.934(6)	Ni(2)-O(26)	2.086(6)
W(1)-O(1)	2.201(5)	K(1)-O(12)	2.683(6)
W(1)-O(2)	2.240(6)	K(1)-O(21)#2	2.716(6)
W(2)-O(16)	1.724(6)	K(1)-O(29)	2.771(10)
W(2)-O(15)	1.733(6)	K(1)-O(18)#4	2.862(7)
W(2)-O(7)	1.924(7)	K(1)-O(30)	2.914(10)
W(2)-O(8)	1.951(6)	K(1)-O(28)	2.961(7)
W(2)-O(3)	2.201(5)	K(1)-O(17)#4	2.988(7)
W(2)-O(2)	2.241(5)	K(1)-O(13)	3.173(6)
W(3)-O(18)	1.725(7)	K(2)-O(31)	2.695(13)
W(3)-O(17)	1.727(6)	K(2)-O(7)	2.717(6)
W(3)-O(8)	1.941(5)	K(2)-O(30)#7	2.781(10)
W(3)-O(9)	1.945(5)	K(2)-O(18)#1	2.801(7)
W(3)-O(3)	2.215(6)	K(2)-O(21)#8	2.878(6)
W(3)-O(4)	2.242(5)	K(2)-O(32)	2.889(6)
W(4)-O(20)	1.736(6)	K(2)-O(22)#8	3.119(6)
W(4)-O(19)	1.742(7)	K(2)-O(14)	3.237(7)
W(4)-O(9)	1.940(5)	K(3)-O(9)	2.662(6)
W(4)-O(10)	1.944(6)	K(3)-O(15)#1	2.722(6)
W(4)-O(5)	2.235(6)	K(3)-O(24)#8	2.819(6)
W(4)-O(4)	2.251(5)	K(3)-O(26)#1	2.847(7)
W(5)-O(22)	1.725(6)	K(3)-O(25)#9	2.896(7)
W(5)-O(21)	1.732(5)	K(3)-O(33)	2.919(8)
W(5)-O(10)	1.934(6)	K(3)-O(23)#8	3.009(7)
W(5)-O(11)	1.969(7)	K(3)-O(27)#1	3.265(7)
W(5)-O(5)	2.226(5)	O(15)-K(3)#4	2.722(6)
W(5)-O(6)	2.228(5)	O(17)-K(1)#1	2.988(7)
W(6)-O(23)	1.736(6)	O(18)-K(2)#4	2.801(7)
W(6)-O(24)	1.743(6)	O(18)-K(1)#1	2.862(7)
W(6)-O(12)	1.933(5)	O(21)-K(1)#8	2.716(6)
W(6)-O(11)	1.950(6)	O(21)-K(2)#2	2.878(6)
W(6)-O(6)	2.221(6)	O(22)-K(2)#2	3.119(6)
W(6)-O(1)	2.234(5)	O(23)-K(3)#2	3.009(7)
Ni(1)-O(4)	2.029(6)	O(24)-K(3)#2	2.819(6)
Ni(1)-O(5)	2.040(5)	O(25)-K(3)#5	2.896(7)
Ni(1)-O(6)	2.045(5)	O(26)-K(3)#4	2.847(7)
Ni(1)-O(3)	2.054(5)	O(27)-K(3)#4	3.265(7)
Ni(1)-O(1)	2.056(6)	O(30)-K(2)#6	2.781(10)
Угол	град.	Угол	град.
O(14)-W(1)-O(13)	103.2(3)	O(5)-Ni(1)-O(2)	178.9(2)
O(14)-W(1)-O(12)	101.0(3)	O(6)-Ni(1)-O(2)	99.0(2)
O(13)-W(1)-O(12)	94.0(2)	O(3)-Ni(1)-O(2)	81.7(2)
O(14)-W(1)-O(7)	96.7(3)	O(1)-Ni(1)-O(2)	83.1(2)
O(13)-W(1)-O(7)	103.5(3)	O(27)-Ni(2)-O(25)#3	92.1(3)

Таблица Е.2 (продолжение)

Угол	град.	Угол	град.
O(12)-W(1)-O(7)	151.5(3)	O(27)#3-Ni(2)-O(25)#3	87.9(3)
O(14)-W(1)-O(1)	92.0(2)	O(27)-Ni(2)-O(25)	87.9(3)
O(13)-W(1)-O(1)	161.4(3)	O(27)#3-Ni(2)-O(25)	92.1(3)
O(12)-W(1)-O(1)	72.3(2)	O(27)-Ni(2)-O(26)#3	87.4(2)
O(7)-W(1)-O(1)	85.0(2)	O(27)#3-Ni(2)-O(26)#3	92.6(2)
O(14)-W(1)-O(2)	163.6(3)	O(25)#3-Ni(2)-O(26)#3	95.2(2)
O(13)-W(1)-O(2)	91.0(3)	O(25)-Ni(2)-O(26)#3	84.8(2)
O(12)-W(1)-O(2)	85.9(2)	O(27)-Ni(2)-O(26)	92.6(2)
O(7)-W(1)-O(2)	71.7(2)	O(27)#3-Ni(2)-O(26)	87.4(2)
O(1)-W(1)-O(2)	75.8(2)	O(25)#3-Ni(2)-O(26)	84.8(2)
O(16)-W(2)-O(15)	104.0(3)	O(25)-Ni(2)-O(26)	95.2(2)
O(16)-W(2)-O(7)	98.4(3)	O(12)-K(1)-O(21)#2	110.97(18)
O(15)-W(2)-O(7)	101.5(3)	O(12)-K(1)-O(29)	74.2(2)
O(16)-W(2)-O(8)	100.0(3)	O(21)#2-K(1)-O(29)	79.8(2)
O(15)-W(2)-O(8)	95.4(3)	O(12)-K(1)-O(18)#4	144.7(2)
O(7)-W(2)-O(8)	151.2(2)	O(21)#2-K(1)-O(18)#4	85.37(19)
O(16)-W(2)-O(3)	92.4(2)	O(29)-K(1)-O(18)#4	140.9(2)
O(15)-W(2)-O(3)	160.5(2)	O(12)-K(1)-O(30)	146.4(3)
O(7)-W(2)-O(3)	86.0(2)	O(21)#2-K(1)-O(30)	81.1(2)
O(8)-W(2)-O(3)	71.3(2)	O(29)-K(1)-O(30)	77.5(3)
O(16)-W(2)-O(2)	163.9(2)	O(18)#4-K(1)-O(30)	64.4(3)
O(15)-W(2)-O(2)	90.6(2)	O(12)-K(1)-O(28)	76.41(18)
O(7)-W(2)-O(2)	71.8(2)	O(21)#2-K(1)-O(28)	71.26(19)
O(8)-W(2)-O(2)	84.9(2)	O(29)-K(1)-O(28)	127.3(2)
O(3)-W(2)-O(2)	74.48(19)	O(18)#4-K(1)-O(28)	80.09(18)
O(18)-W(3)-O(17)	103.7(3)	O(30)-K(1)-O(28)	136.5(2)
O(18)-W(3)-O(8)	95.3(3)	O(12)-K(1)-O(17)#4	90.72(18)
O(17)-W(3)-O(8)	100.2(3)	O(21)#2-K(1)-O(17)#4	124.2(2)
O(18)-W(3)-O(9)	102.8(3)	O(29)-K(1)-O(17)#4	155.5(2)
O(17)-W(3)-O(9)	96.1(2)	O(18)#4-K(1)-O(17)#4	55.25(17)
O(8)-W(3)-O(9)	152.0(2)	O(30)-K(1)-O(17)#4	108.6(2)
O(18)-W(3)-O(3)	161.0(3)	O(28)-K(1)-O(17)#4	64.84(17)
O(17)-W(3)-O(3)	92.0(3)	O(12)-K(1)-O(13)	53.73(15)
O(8)-W(3)-O(3)	71.1(2)	O(21)#2-K(1)-O(13)	161.54(19)
O(9)-W(3)-O(3)	85.8(2)	O(29)-K(1)-O(13)	85.4(2)
O(18)-W(3)-O(4)	92.5(3)	O(18)#4-K(1)-O(13)	113.08(17)
O(17)-W(3)-O(4)	161.6(3)	O(30)-K(1)-O(13)	106.4(2)
O(8)-W(3)-O(4)	86.8(2)	O(28)-K(1)-O(13)	110.33(17)
O(9)-W(3)-O(4)	71.4(2)	O(17)#4-K(1)-O(13)	70.14(17)
O(3)-W(3)-O(4)	74.0(2)	O(31)-K(2)-O(7)	114.0(3)
O(20)-W(4)-O(19)	103.8(3)	O(31)-K(2)-O(30)#7	74.4(3)
O(20)-W(4)-O(9)	95.7(3)	O(7)-K(2)-O(30)#7	149.4(2)
O(19)-W(4)-O(9)	101.0(3)	O(31)-K(2)-O(18)#1	138.2(3)
O(20)-W(4)-O(10)	101.8(3)	O(7)-K(2)-O(18)#1	107.4(2)
O(19)-W(4)-O(10)	96.7(3)	O(30)#7-K(2)-O(18)#1	67.0(3)
O(9)-W(4)-O(10)	151.3(2)	O(31)-K(2)-O(21)#8	74.8(3)
O(20)-W(4)-O(5)	91.3(3)	O(7)-K(2)-O(21)#8	129.56(19)
O(19)-W(4)-O(5)	162.6(3)	O(30)#7-K(2)-O(21)#8	80.7(2)

Таблица Е.2 (продолжение)

Угол	град.	Угол	град.
O(9)-W(4)-O(5)	85.9(2)	O(18)#1-K(2)-O(21)#8	83.54(19)
O(10)-W(4)-O(5)	71.3(2)	O(31)-K(2)-O(32)	98.8(3)
O(20)-W(4)-O(4)	160.8(3)	O(7)-K(2)-O(32)	80.18(19)
O(19)-W(4)-O(4)	92.8(2)	O(30)#7-K(2)-O(32)	69.3(3)
O(9)-W(4)-O(4)	71.3(2)	O(18)#1-K(2)-O(32)	82.49(19)
O(10)-W(4)-O(4)	85.6(2)	O(21)#8-K(2)-O(32)	149.9(2)
O(5)-W(4)-O(4)	74.0(2)	O(31)-K(2)-O(22)#8	79.3(2)
O(22)-W(5)-O(21)	102.8(3)	O(7)-K(2)-O(22)#8	78.59(17)
O(22)-W(5)-O(10)	97.3(3)	O(30)#7-K(2)-O(22)#8	131.7(2)
O(21)-W(5)-O(10)	103.4(3)	O(18)#1-K(2)-O(22)#8	115.28(19)
O(22)-W(5)-O(11)	100.1(3)	O(21)#8-K(2)-O(22)#8	53.38(16)
O(21)-W(5)-O(11)	94.4(3)	O(32)-K(2)-O(22)#8	155.64(19)
O(10)-W(5)-O(11)	151.6(2)	O(31)-K(2)-O(14)	60.4(2)
O(22)-W(5)-O(5)	163.2(2)	O(7)-K(2)-O(14)	53.77(18)
O(21)-W(5)-O(5)	92.2(2)	O(30)#7-K(2)-O(14)	127.6(3)
O(10)-W(5)-O(5)	71.7(2)	O(18)#1-K(2)-O(14)	161.1(2)
O(11)-W(5)-O(5)	85.8(2)	O(21)#8-K(2)-O(14)	109.25(17)
O(22)-W(5)-O(6)	92.9(2)	O(32)-K(2)-O(14)	91.64(18)
O(21)-W(5)-O(6)	160.6(2)	O(22)#8-K(2)-O(14)	66.09(16)
O(10)-W(5)-O(6)	85.4(2)	O(9)-K(3)-O(15)#1	119.69(18)
O(11)-W(5)-O(6)	71.6(2)	O(9)-K(3)-O(24)#8	142.9(2)
O(5)-W(5)-O(6)	73.98(19)	O(15)#1-K(3)-O(24)#8	90.29(19)
O(23)-W(6)-O(24)	102.9(3)	O(9)-K(3)-O(26)#1	83.29(19)
O(23)-W(6)-O(12)	98.1(3)	O(15)#1-K(3)-O(26)#1	70.39(19)
O(24)-W(6)-O(12)	100.4(3)	O(24)#8-K(3)-O(26)#1	130.20(19)
O(23)-W(6)-O(11)	100.7(3)	O(9)-K(3)-O(25)#9	102.8(2)
O(24)-W(6)-O(11)	96.1(3)	O(15)#1-K(3)-O(25)#9	106.84(19)
O(12)-W(6)-O(6)	85.6(2)	O(15)#1-K(3)-O(33)	71.90(19)
O(11)-W(6)-O(6)	72.1(2)	O(24)#8-K(3)-O(33)	80.42(18)
O(23)-W(6)-O(1)	164.1(3)	O(26)#1-K(3)-O(33)	130.34(18)
O(24)-W(6)-O(1)	90.9(2)	O(25)#9-K(3)-O(33)	167.2(2)
O(12)-W(6)-O(1)	71.4(2)	O(9)-K(3)-O(23)#8	87.83(18)
O(11)-W(6)-O(1)	85.3(2)	O(15)#1-K(3)-O(23)#8	126.4(2)
O(6)-W(6)-O(1)	74.4(2)	O(24)#8-K(3)-O(23)#8	55.54(17)
O(4)-Ni(1)-O(5)	83.2(2)	O(26)#1-K(3)-O(23)#8	163.18(18)
O(4)-Ni(1)-O(6)	98.3(2)	O(25)#9-K(3)-O(23)#8	110.39(18)
O(5)-Ni(1)-O(6)	82.0(2)	O(33)-K(3)-O(23)#8	63.34(17)
O(4)-Ni(1)-O(3)	82.2(2)	O(9)-K(3)-O(27)#1	141.1(2)
O(5)-Ni(1)-O(3)	97.3(2)	O(15)#1-K(3)-O(27)#1	52.52(17)
O(6)-Ni(1)-O(3)	179.1(2)	O(24)#8-K(3)-O(27)#1	73.75(18)
O(4)-Ni(1)-O(1)	179.5(2)	O(26)#1-K(3)-O(27)#1	57.87(18)
O(5)-Ni(1)-O(1)	96.7(2)	O(25)#9-K(3)-O(27)#1	56.82(17)
O(6)-Ni(1)-O(1)	82.2(2)	O(33)-K(3)-O(27)#1	117.20(18)
O(3)-Ni(1)-O(1)	97.4(2)	O(23)#8-K(3)-O(27)#1	128.93(18)
O(4)-Ni(1)-O(2)	97.0(2)		

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов:

#1	-x+1/2,y+1/2,-z+3/2	#2	-x+3/2,y-1/2,-z+3/2	#3	-x,-y,-z+1
#4	-x+1/2,y-1/2,-z+3/2	#5	x-1/2,-y+1/2,z-1/2	#6	x,y-1,z
#7	x,y+1,z	#8	-x+3/2,y+1/2,-z+3/2	#9	x+1/2,-y+1/2,z+1/2

Приложение Ж

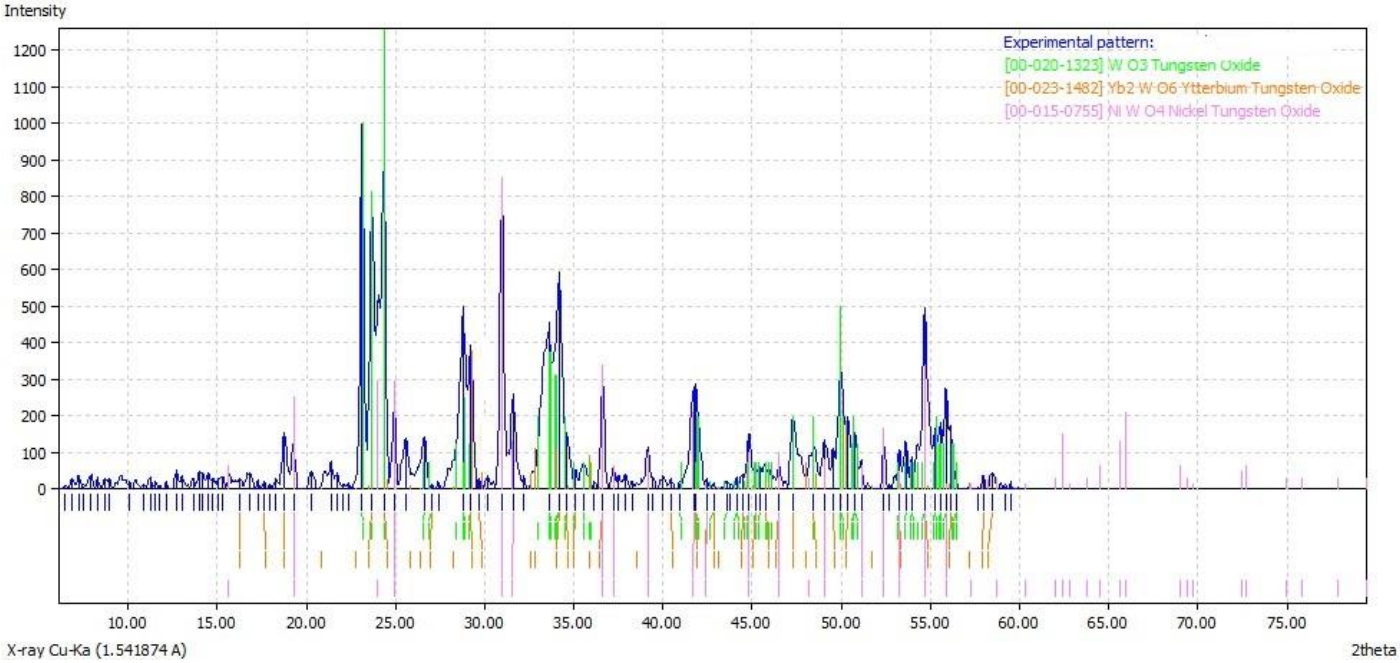


Рис. З 1. Расшифровка продуктов термолиза $Yb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 22H_2O$.

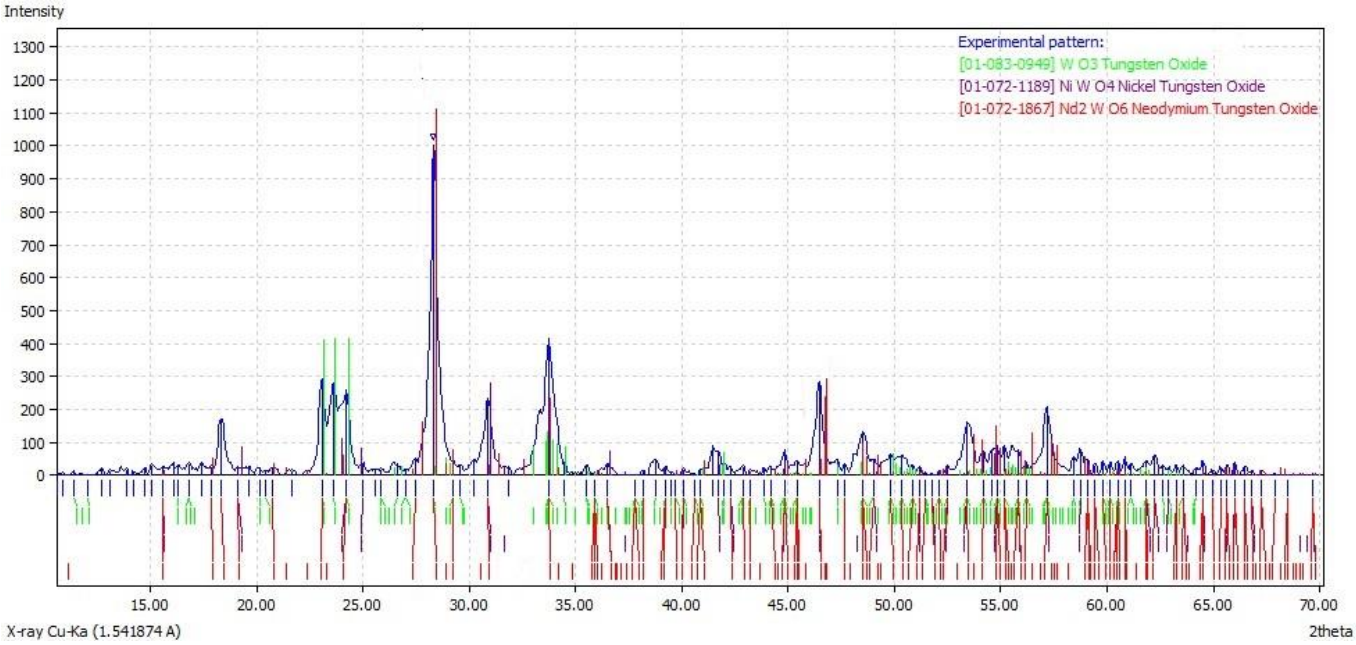


Рис. З 2. Расшифровка продуктов термолиза $Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$.

Приложение 3

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(м. Вінниця)

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Ректор
_____ Р.Ф. Гринюк
"15" грудня 2014 р.

АКТ № 2/12.1-33

про впровадження результатів дисертаційного дослідження ст. викладача кафедри неорганічної хімії **Гумерової Надії Ісмагілівни** на тему: **«Солі катіонів s- та f-металів із гетерополігексавольфрамонікелат (II)-аніоном структури Андерсона»** на здобуття наукового ступеня кандидата наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

1. Комісія у складі:

Голова: Радіо С. В., завідувач НДЧ
Члени комісії: Євтухова О.В., завідувач навчального відділу
Овчинникова Ю.Ю., завідувач навчальної лабораторії

в період з 01.12.2014 по 15.12.2014 розглянула матеріали впровадження результатів зазначеної дисертаційної роботи у навчальний процес.

2. Комісія встановила:
Результати дисертації (методики синтезу гетерополісполук із аніоном структури Андерсона та дані про будову та властивості цих солей) впроваджені у навчальний процес кафедри неорганічної хімії шляхом використання у лабораторному практикумі курсу «Поліоксометалати d-елементів V і VI груп» та конспекті лекцій з курсу «Координаційна хімія».

Пропозиції щодо подальшого впровадження роботи та інші зауваження: розробити лабораторну роботу з моделювання рівноваг у системах Ni^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O у спецкурсі для магістрантів кафедри неорганічної хімії «Спектральні методи в неорганічній хімії та моделювання рівноваг у розчині».

Декан факультету _____
Завідувач кафедри _____

Голова комісії
_____ С.В.Радіо
Члени комісії:
_____ О.В.Євтухова
_____ Ю.Ю. Овчинникова