

УДК 546(786+742):548.73

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Ni}^{2+}—\text{WO}_4^{2-}—\text{H}^+—\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,00$).
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТА (2+) НАТРИЯ
 $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$**

© 2009 Г.М. Розанцев^{1*}, С.В. Радио¹, Н.И. Гумерова¹, В.Н. Баумер², О.В. Шишкин²¹Донецкий национальный университет, Украина²НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков

Статья поступила 21 июля 2008 г.

Из подкисленных до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,00$ растворов систем $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2—\text{Na}_2\text{WO}_4—\text{HNO}_3—\text{H}_2\text{O}$ выделены кристаллы $\text{Ni}_{1,5}\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ (зеленые) и кристаллы $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (синие). Синтезированные соли идентифицированы методами химического анализа, РФА и ИК спектроскопии. Показана принадлежность гетерополианионов к структурному типу Андерсона—Эванса. Проведено рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 1932,07$, триклинный, пр. гр. $P-1$, $a = 8,0089(11)$, $b = 10,5758(14)$, $c = 12,1987(16)$ Å; $\alpha = 69,268(13)$, $\beta = 71,069(12)$, $\gamma = 83,816(11)^\circ$; $V = 914,0(2)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 3,510$ г/см³, $F_{000} = 874$, $\mu = 19,470$ мм⁻¹, $-16 \leq h \leq 16$, $-21 \leq k \leq 21$, $-24 \leq l \leq 24$; окончательные значения факторов недостоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,0277$, $wR^2 = 0,0469$ ($R_F = 0,0606$, $wR^2 = 0,0523$ по всем независимым отражениям), $S = 0,953$; CSD-419883). Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены в разностном синтезе и уточнены в изотропном приближении с наложением геометрических ограничений. Методом ДТА охарактеризована природа воды в $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Методом РФА идентифицированы продукты термолитического гетерополиисоединений.

Ключевые слова: гетерополиисоединение, вольфрамат, гетерополигексавольфрамоникелат (2+) натрия, структура Андерсона—Эванса, кристаллическая структура, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день структурно охарактеризовано довольно ограниченное число гетерополиисоединений со структурой Андерсона—Эванса. Причем в большей степени это относится к гетерополимолибдометаллатам, таким как $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{Na}_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2], $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ [3], $(\text{H}_3\text{O})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ [4], $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [4]. Отмечается [1], что соединения с анионом $[\text{H}_6\text{X}^{n+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{(6-n)-}$ (X^{n+} — гетероатом) чаще всего не образуют кристаллов, подходящих для определения структуры. Причина данного явления связана с нарушением эффективной упаковки шестью недиссоциированными атомами водорода, образующими связи с атомами кислорода почти планарной группы XO_6 .

Для вольфрама также известны соединения с анионом $[\text{X}^{n+}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{(6-n)-}$. Имеются данные о синтезе, ИК-спектроскопическом, дифференциально-термическом, рентгенофазовом ис-

* E-mail: rozantsev@dongu.donetsk.ua

следовании $M_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot nH_2O$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$) [5], $M_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot nH_2O$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ [5]; Ni^{2+} [6]) и об апробации $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 8H_2O$ в качестве электродно-активного вещества в твердофазном ионселективном электроде для определения Ni(II) в растворе [6]. Структурная информация по гетерополивольфрамометаллатам со структурой Андерсона—Эванса ограничена только определением по порошковым дифрактограммам параметров элементарной ячейки в $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ [7], а также проведением рентгеноструктурного анализа кристаллов с другим гидратным составом — $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 13H_2O$ [8]. Следует также отметить, что в случае отсутствия никеля (2+) в катионной подрешетке гексавольфрамоникелаты чаще всего имеют синюю окраску. В то же время определение структуры $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 13H_2O$ проводилось в [8] с оливково-зеленых кристаллов. Скорее всего, это указывает на то, что часть никеля не должна входить в состав гетерополианиона.

В данной работе представлены итоги синтеза, изучения некоторых свойств и определения кристаллической структуры гетерополигексавольфрамоникелата (2+) натрия $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Раствор вольфрамата натрия готовили путем растворения навески $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде. Точную концентрацию ($C_W = 0,5230$ моль/л) устанавливали гравиметрически по описанной в [9] методике (гравиметрическая форма WO_3 , $\delta = 0,5$ %).

Раствор азотной кислоты ($C = 0,8701$ моль/л) готовили из концентрированной HNO_3 (х.ч.). Точную концентрацию устанавливали титрованием навески $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ($\delta = 0,5$ %) [10].

Раствор $Ni(NO_3)_2$ ($C_{Ni} = 0,5093$ моль/л) готовили из $Ni(NO_3)_2$ (ч.д.а.). Точную концентрацию устанавливали гравиметрически по известной методике [11] (гравиметрическая форма $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$, $\delta = 0,5$ %).

Раствор диметилглиоксима ($\omega = 1$ %) готовили по методике [10], растворяя 2 г $C_4H_8N_2O_2$ (ч.д.а.) в 200 мл 96%-го этанола.

Методика синтеза и анализа солей. Кристаллические осадки были получены из подкисленных до $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-})$ растворов вольфрамата натрия ($C_W = 0,1$ и $0,3$ моль/л). Кристаллы отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и проводили анализ на содержание основных компонентов. При проведении химического анализа выделенных солей вначале точные навески (по $\sim 0,2$ г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный желтый триоксид $WO_3 \cdot xH_2O$ и частичного отделения его от никеля. Для полного отделения никеля 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 3%-м раствором азотной кислоты, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы WO_3 при 800 °C ($\delta = 0,5$ %). Далее в упаренном до объема ~ 2 мл фильтрате определяли содержание никеля. Для этого добавляли 50 мл дистиллированной воды, нагревали раствор до 80 °C, приливали 20 мл 1%-го раствора диметилглиоксима в этаноле и добавляли небольшой избыток 25%-го аммиака. Раствор с образовавшимся красным осадком нагревали в течение 20 мин и оставляли остывать. После этого осадок отфильтровывали через фильтр Шотта (пористость 40) и промывали холодной водой. Осадок высушивали при 120 °C до постоянной массы до гравиметрической формы $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$. Параллельно устанавливали содержание натрия в фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре "Сатурн-3" в пламени ацетилен-воздух с аналитической линией 589,0 нм, используя в качестве источника резонансного излучения высоко-частотную безэлектродную лампу ВСБ-2 ($I = 70$ мА). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при 550 °C ($\delta = 0,5$ %).

Инструментальные методы исследования. ИК спектры записывали для образцов, таблетированных в монокристаллическом бромиде калия на ИК спектрометре с преобразователем Фурье FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $\bar{\nu} = 400 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ (массовая доля образца в матрице составляла 0,5 %).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q1500 в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 20—700 °С. Скорость повышения температуры составляла 5 °С/мин, образцы находились в керамическом тигле без крышки.

Рентгенофазный анализ проводили методом порошка на рентгендифрактометре "ДРОН-3" (CuK_α -излучение, Ni-фильтр).

Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2) выполнено на монокристалльном дифрактометре "Xcalibur-3" фирмы "Oxford Diffraction" (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, CCD-детектор "Sapphire-3", ω/θ -сканирование в интервале $2,69^\circ \leq 2\theta \leq 45,71^\circ$, 15220 измеренных отражений, из которых 9339 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0,048$). Расшифровка и уточнение структуры выполнены по программе SHELX-97 [12]. Для анализа структуры и изготовления рисунков использованы программы WinGX [13] и Ball&Stick [14].

Основные кристаллографические данные: $\text{H}_{38}\text{Na}_4\text{NiO}_{40}\text{W}_6$, $M_r = 1932,07$, триклинный, пр. гр. $P-1$, $a = 8,0089(11)$, $b = 10,5758(14)$, $c = 12,1987(16) \text{ \AA}$; $\alpha = 69,268(13)$, $\beta = 71,069(12)$, $\gamma = 83,816(11)^\circ$; $V = 914,0(2) \text{ \AA}^3$ при $T = 293 \text{ K}$, $Z = 1$, $\rho = 3,510 \text{ г/см}^3$, $F_{000} = 874$, $\mu = 19,470 \text{ мм}^{-1}$, $-16 \leq h \leq 16$, $-21 \leq k \leq 21$, $-24 \leq l \leq 24$; окончательные факторы недоверности по наблюдае-

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4, \text{ \AA}$) и эквивалентные тепловые поправки ($\times 10^3, \text{ \AA}^2$) в структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2). U_{eq} определены как $1/3$ следа ортогонализированного тензора U_{ij}

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
W(1)	1511(1)	7345(1)	7235(1)	15(1)	O(18)	2599(1)	11459(1)	10249(1)	28(1)
W(2)	2968(1)	7248(1)	9515(1)	13(1)	O(19)	6945(1)	11149(1)	8150(1)	31(1)
W(3)	1318(1)	4993(1)	12317(1)	13(1)	O(20)	4023(1)	13711(1)	7385(1)	31(1)
Ni(1)	0	5000	10000	10(1)	H(1)	1870(1)	4665(1)	7859(1)	17
Na(1)	2148(1)	11375(1)	5884(1)	28(1)	H(2)	-454(1)	7529(1)	9518(1)	16
Na(2)	3923(1)	11280(1)	8211(1)	27(1)	H(3)	3079(1)	4479(1)	10167(1)	15
O(1)	1072(1)	5113(1)	8216(1)	14(1)	H(13A)	2531(1)	11813(1)	3396(1)	34
O(2)	392(1)	7054(1)	9244(1)	13(1)	H(13B)	4126(1)	12183(1)	3341(1)	34
O(3)	2312(1)	5047(1)	10366(1)	12(1)	H(14A)	-1435(1)	12969(1)	5478(1)	41
O(4)	3437(1)	7076(1)	7932(1)	17(1)	H(14B)	-1274(1)	11971(1)	6498(1)	41
O(5)	1515(1)	6871(1)	11235(1)	16(1)	H(15A)	19(1)	11150(1)	8196(1)	33
O(6)	822(1)	3108(1)	12675(1)	17(1)	H(15B)	1097(1)	12241(1)	7693(1)	33
O(7)	2761(1)	7112(1)	5856(1)	27(1)	H(16A)	5715(1)	11572(1)	5719(1)	38
O(8)	1245(1)	9071(1)	6837(1)	29(1)	H(16B)	5557(1)	10263(1)	6072(1)	38
O(9)	2833(1)	8985(1)	9155(1)	25(1)	H(17A)	3433(1)	13928(1)	4481(1)	54
O(10)	5064(1)	6873(1)	9683(1)	22(1)	H(17B)	2284(1)	14056(1)	5525(1)	54
O(11)	3391(1)	4775(1)	12512(1)	24(1)	H(18A)	3270(1)	11961(1)	10339(1)	33
O(12)	-24(1)	5284(1)	13646(1)	24(1)	H(18B)	3069(1)	10682(1)	10406(1)	33
O(13)	3341(1)	11566(1)	3736(1)	29(1)	H(19A)	7355(1)	11670(1)	8397(1)	37
O(14)	-682(1)	12457(1)	5779(1)	34(1)	H(19B)	7653(1)	10487(1)	8178(1)	37
O(15)	1097(1)	11381(1)	7959(1)	27(1)	H(20A)	4808(1)	14193(1)	7383(1)	38
O(16)	5001(1)	10939(1)	6235(1)	31(1)	H(20B)	4182(1)	13834(1)	6631(1)	38
O(17)	3294(1)	13745(1)	5242(1)	45(1)					

Длины связей d , Å в структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2)

Связь	d	Связь	d	Связь	d
W(1)—O(8)	1,7236(11)	W(3)—O(11)	1,7328(10)	Na(1)—O(13)	2,4212(7)
W(1)—O(7)	1,7443(11)	W(3)—O(12)	1,7403(10)	Na(1)—O(16)	2,4261(8)
W(1)—O(6)#1	1,9377(10)	W(3)—O(6)	1,9405(10)	Na(1)—O(14)	2,4476(7)
W(1)—O(4)	1,9414(10)	W(3)—O(5)	1,9467(9)	Na(1)—O(17)	2,5255(7)
W(1)—O(2)	2,2370(4)	W(3)—O(3)	2,2334(4)	Na(1)—Na(2)	3,5314(11)
W(1)—O(1)	2,2432(4)	W(3)—O(1)#1	2,2369(3)	Na(2)—O(15)	2,3675(8)
W(2)—O(9)	1,7312(10)	Ni(1)—O(1)	2,0278(4)	Na(2)—O(19)	2,3874(7)
W(2)—O(10)	1,7434(10)	Ni(1)—O(3)	2,0496(3)	Na(2)—O(20)	2,4064(7)
W(2)—O(4)	1,9152(10)	Ni(1)—O(2)	2,0510(3)	Na(2)—O(9)	2,4084(12)
W(2)—O(5)	1,9587(9)	Na(1)—O(8)	2,3743(12)	Na(2)—O(16)	2,4253(8)
W(2)—O(3)	2,2297(4)	Na(1)—O(15)	2,3959(9)	Na(2)—O(18)	2,4341(8)
W(2)—O(2)	2,2333(3)				

Пр и м е ч а н и е. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 $-x, -y+1, -z+2$.

мым отражениям $R_F = 0,0277$, $wR^2 = 0,0469$ ($R_F = 0,0606$, $wR^2 = 0,0523$ по всем независимым отражениям), $S = 0,953$. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены в разностном синтезе и уточнены в изотропном приближении с наложением геометрических ограничений. Координаты атомов и основные геометрические характеристики структуры приведены в табл. 1 и 2. Характеристики водородных связей в кристалле приведены в табл. 3. На рис. 1 показана схема нумерации и эллипсоиды тепловых колебаний в составе 2. Кристаллическая упаковка показана на рис. 2. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ICSD Database под номером 419883, откуда может быть получен по запросу на следующем интернет-сайте: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.

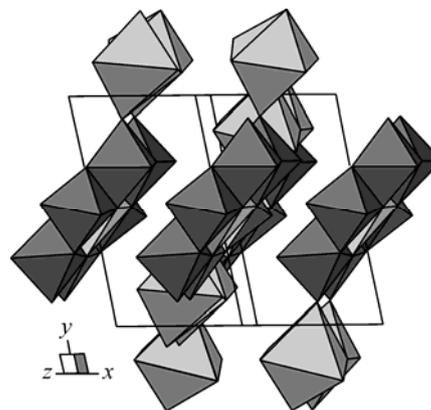
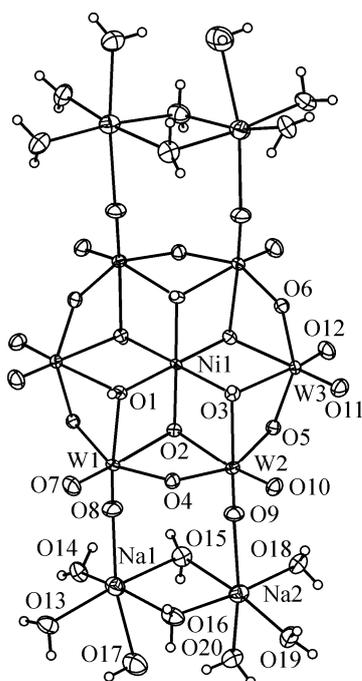


Рис. 1 (слева). Строение полианиона и координация натрия в структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2).

Нумерация атомов приведена только для симметрически независимых атомов

Рис. 2 (справа). Кристаллическая упаковка в $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2)

Т а б л и ц а 3

Характеристики водородных связей в структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2)

D—H...A	$d(\text{D—H}), \text{Å}$	$d(\text{H...A}), \text{Å}$	$d(\text{D...A}), \text{Å}$	$\angle(\text{DHA}), \text{град.}$
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)

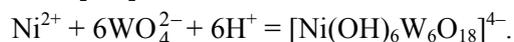
Примечание. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 $-x+1, -y+2, -z+2$, #2 $x, y-1, z$, #3 $-x, -y+2, -z+2$, #4 $-x+1, -y+1, -z+2$, #5 $x, y+1, z-1$, #6 $-x+1, -y+2, -z+1$, #7 $-x, -y+2, -z+1$, #8 $x-1, y, z$, #9 $-x+1, -y+2, -z+2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

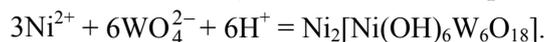
Известно [15, 16], что в подкисленном до $Z = 1,00$ растворе вольфрамата натрия, с одной стороны, может происходить образование изополигексавольфрамат-анионов:



С другой стороны, присутствие ионов Ni^{2+} при $Z = 1,00$ может вызвать образование гетерополигексавольфрамоникелат-анионов [17]:



Именно последняя реакция и была положена в основу синтеза соли этого гетерополивольфрамат-аниона. Для этого с целью получения продукта, описанного в [6], к подкисленному раствору вольфрамата натрия ($Z = 1,00$; $C_{\text{W}} = 0,1$ моль/л) был добавлен полтора кратный мольный избыток нитрата никеля ($C_{\text{Ni}}:C_{\text{W}} = 0,075:0,10$) в соответствии с предполагаемой реакцией:



При этом из раствора был получен аморфный осадок зеленого цвета с соотношением $\text{NiO}:\text{WO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1,8:6,6$, которое затруднительно приписать индивидуальному соединению. Однако через 3 недели после отделения осадка из маточного раствора были извлечены зеленые кристаллы состава 1. Найдено, мас. %: NiO 10,04, WO_3 74,45, H_2O 15,45. Вычислено для $\text{Ni}_{1,5}\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$, мас. %: NiO 10,01, WO_3 74,55, H_2O 15,46.

ИК спектр кристаллов состава 1 (рис. 3) практически совпадает (с незначительными отклонениями) с описанным в [6] ИК спектром $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (490, 575, 650, 860, 910, 935, 1050, 1635 cm^{-1}), что указывает на идентичность анионов в этих солях.

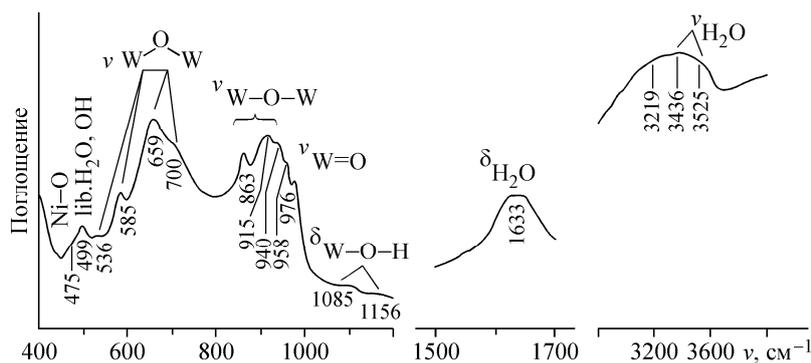


Рис. 3. ИК спектр
 $\text{Ni}_{1,5}\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$

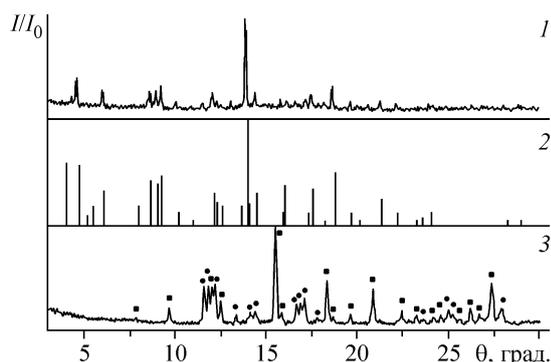
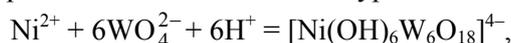


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы:
1 — $\text{Ni}_{1,5}\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6], 3 — продукты термоллиза $\text{Ni}_{1,5}\text{H}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ (2 ч при 550 °C; ■ — рефлексы NiWO_4 (JCPDS № 15-755), ● — рефлексы WO_3 (JCPDS № 20-1324)

В то же время положение рефлексов на дифрактограмме состава 1 несколько не совпадает с рефлексами $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4). Последнее связано с тем, что содержание воды и никеля в составе 1 и описанном в [6] гетерополисоединении заметно отличаются. Дифрактограмма синтезированного соединения содержит меньшее число рефлексов, чем описанная ранее, что косвенно может рассматриваться в пользу образования индивидуального соединения, а не смеси, например, кислой и средней соли. Методом РФА (см. рис. 4) было установлено, что продуктами термоллиза состава 1 являются фазы NiWO_4 (JCPDS № 15-755) и WO_3 (JCPDS № 20-1324).

Если уменьшить мольное соотношение между исходными компонентами ($C_{\text{Ni}}:C_{\text{W}} = 0,0167:0,10$) до стехиометрического в соответствии с уравнением



то сразу получается истинный раствор без первоначального образования гетерогенной системы.

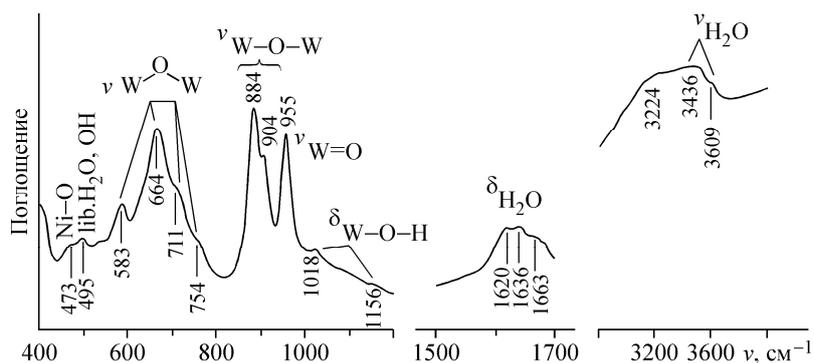
Следует отметить, что через 2 месяца после приготовления из раствора выпадает смесь синих и зеленых кристаллов, которая со временем переходит в однородную синюю кристаллическую массу. Спустя 4 месяца после приготовления раствора синие кристаллы $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2) были отделены фильтрованием.

Было установлено, что при увеличении концентрации исходного раствора процесс получения кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ускоряется, а состав их не меняется. Так, в 0,3 М подкисленном растворе вольфрамата натрия синие кристаллы $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 3) появлялись уже через 1 неделю после его приготовления и были механически отделены из отфильтрованной смеси с мелкими зелеными кристаллами. Из оставшегося маточного раствора через 2 недели был извлечен порошок $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ голубого цвета (состав 4).

По результатам химического анализа установлено, что все составы 2—4 представляют собой гетерополивольфрамоникелат (2+) натрия.

		NiO	WO ₃	H ₂ O	Na ₂ O
Найдено, мас. %	Состав 2	4,01	71,88	17,55	6,31
	Состав 3	3,66	71,92	17,52	6,57
	Состав 4	3,71	71,98	17,41	6,60
Вычислено для $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, мас. %		3,87	72,00	17,71	6,42

Рис. 5. ИК спектр
 $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
 (состав 2)



ИК спектры составов 2—4, как и ожидалось исходя из результатов химического анализа, оказались одинаковыми. ИК спектр полученных синих прозрачных кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2) (рис. 5) имеет набор полос поглощения, типичный для гексавольфрамо- и гексамолибдометаллатов [5, 6, 18]. Отнесение колебаний сделано на основании литературных данных [18, 19].

Для структурного анализа был взят монокристалл состава 2. Расшифровка структуры показала, что в ней все атомы металлов находятся в октаэдрическом окружении. При этом координационная сфера Ni состоит только из гидроксильных групп, атомов W — из атомов кислорода и тех же гидроксильных групп; атомы Na соединены с полианионом через терминальные атомы кислорода полианиона и окружены молекулами воды, так что натриевые октаэдры соединяются в пары посредством общего ребра. При упаковке в кристалл металлоатомы полианиона располагаются в плоскостях, параллельных (1-10), и слои полианионов чередуются со слоями натриевых октаэдров в направлении оси *y*. Все атомы кислорода, за исключением O_8 и O_9 , входящих в координационную сферу атомов вольфрама и натрия, участвуют в образовании трехмерной системы водородных связей в структуре (см. табл. 3).

Полученные нами данные интересно сравнить с недавно опубликованными данными о структуре $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [8]. Кроме различия в количестве кристаллизационной воды в $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ полианион находится в общем положении, а 2 атома Na занимают центры симметрии в триклинной ячейке, образуя тройки натриевых октаэдров, попарно имеющих общие ребра. В целом, в структуре [8] 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. Если использовать терминологию и обозначения, принятые в работе [1], описывающей структуру молибдоникелата $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ со структурой Андерсона—Эванса, и считать кислородные атомы гидроксильных групп центральными ($\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$), атомы, соединяющие соседние атомы вольфрама, мостиковыми ($\text{O}_4, \text{O}_5, \text{O}_6$), а остальные атомы кислорода в полианионе — терминальными ($\text{O}_7—\text{O}_{12}$), то для структуры $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ расстояния W—O для соответствующих групп атомов кислорода составляют 2,111—2,305, 1,924—1,988 и 1,707—1,788 Å (для состава 2 $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 2,2297—2,2432, 1,9152—1,9587 и 1,7236—1,7443 Å соответственно, см. табл. 2). Отчасти наблюдаемые различия можно объяснить большим разбросом значений для нецентросимметричного полианиона в $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, но все же обращает на себя внимание укорочение расстояний между атомами вольфрама и мостиковыми атомами кислорода в случае $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

В вольфрамовых октаэдрах структуры $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2) *цис*-углы O—W—O находятся в пределах 71,13—104,04° (среднее значение 89,25°), *транс*-углы в пределах 150,48—164,43° (среднее 158,25°). Для натриевых октаэдров соответствующие пределы составляют 74,84—105,64° (среднее 89,84°) и 160,12—174,71° (среднее 168,39°); для центросимметричного никелевого октаэдра 82,40—97,60° (средние 90° и 180° соответственно).

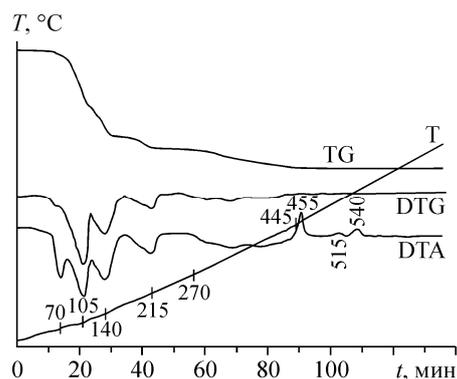
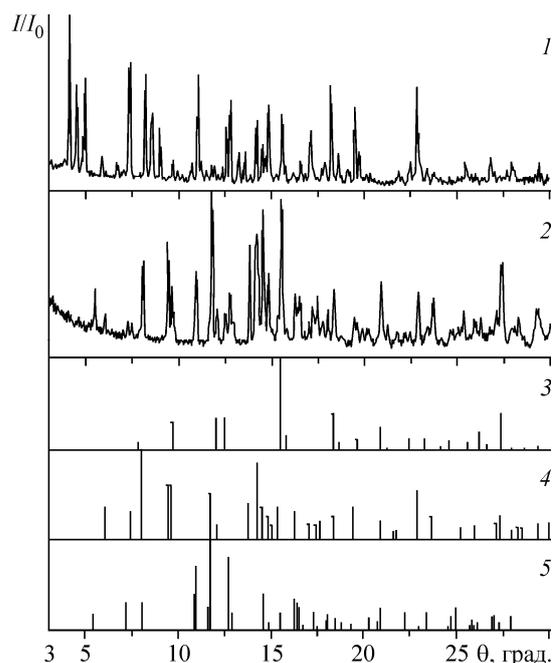


Рис. 6 (слева). Дериватограмма
 $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Кривые: Т — температуры, TG — термогравиметрическая, DTG — дифференциальная термогравиметрическая, ДТА — дифференциально-термического анализа

Рис. 7 (справа). Порошковые дифрактограммы:
1 — воздушно-сухой $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 2 — продукты термолитиза $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (2 ч при 550 °С), 3 — NiWO_4 (JCPDS № 15-755), 4 — $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (JCPDS № 32-1185), 5 — $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (JCPDS № 27-1425)



В процессе термолитиза синтезированного $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (состав 2) на дериватограмме (рис. 6) фиксируется несколько температурных областей потери массы: 55—100—115 °С; 115—138—155 °С; 160—215—225 °С; 270—445 °С. На кривой ДТА наблюдаются эндо-эффекты при $T = 70, 105, 140, 215, 270$ —445 °С (широкий) и экзо-эффекты при $T = 455, 515$ и 540 °С. Эндо-эффекты сопровождаются потерей массы, что обусловлено процессом дегидратации соединения. Эндотермические эффекты при 70—215 °С объясняются удалением слабо-связанной (адсорбированной и кристаллизационной) воды, а эндо-эффект 270—445 °С — удалением воды, входящей в структуру аниона соединения. Количество воды, теряющейся на разных этапах дегидратации, приведено в табл. 4.

Из кривых ТГ и ДТГ видно, что убыль массы наблюдается вплоть до температуры экзо-эффекта на кривой ДТА (455 °С), после чего происходит полное разрушение полианиона и кристаллизация фаз дивольфрамата натрия (JCPDS № 32-1185), тетравольфрамата натрия (JCPDS № 27-1425) и ортовольфрамата никеля (JCPDS № 15-755) [20], рефлексы которых фиксируются на дифрактограмме продуктов термолитиза (рис. 7).

По данным РФА фазовый состав прокаленного при 700 °С образца аналогичен прокален-

Т а б л и ц а 4

Результаты термогравиметрического анализа

$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	
Температура, °С	Количество потерянной воды, моль/1 моль $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
55—100—115	9
115—138—155	5
160—215—225	2
270—445	3

ному при 550 °С. В то же время фазы термолитиза $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ отличаются от продуктов разложения солей калия, рубидия, цезия и таллия с гетерополигексавольфрамоникелат (2+)-анионом. Прокаливание последних сопровождалось единственным экзо-эффектом, соответствующим образованию фаз переменного состава с кубической гранцентрированной структурой типа пирохлора $\text{M}_{8/7}\text{Ni}_{2/7}\text{W}_{12/7}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) [5].

Максимумы частот поглощения в ИК спектре, прокаленного при 550 °С, состава 2 (табл. 5) совпадают с частотами колебаний $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$,

$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ [21] и NiWO_4 (специально синтезированный для настоящей работы из раствора по обменной реакции $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с Na_2WO_4 ; прокаленный 2 ч при 550°C). Т.е. по результатам ДТА, РФА и ИК-спектроскопического анализа установлено, что термолиз $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ протекает с образованием фаз тетравольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, дивольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и ортовольфрамата никеля NiWO_4 .

Таким образом, при фиксированном значении кислотности раствора $Z = 1,00$, независимо от условий синтеза, образуются соли с гетерополианионом структурного типа Андерсона—Эванса. Показано, что соотношение компонентов при синтезе влияет на природу катионов в соли, а содержание воды влияет не только на кристаллическую структуру соли, но и на длины связей W—O в гетерополианионе.

Т а б л и ц а 5

Частоты максимумов полос поглощения (cm^{-1}) в ИК спектре продуктов термолиза состава 2

Продукты термолиза (550°C) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	NiWO_4 (прокаленный при 550°C)	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ [21]	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ [21]
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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee U., Joo H.-C., Kwon J.-S. // Acta Crystallogr. E. – 2002. – E58. – P. i6.
2. Perloff A. // Inorg. Chem. – 1970. – 9, N 10. – P. 2228.
3. Wu C., Lin X., Yu R. et al. // Science in China (Ser. B). – 2001. – 44, N 1. – P. 49.
4. Zhang Q.-Z., Yu Y.-Q., Chen S.-M. et al. // Chinese J. Struct. Chem. – 2004. – 23, N 11. – P. 1269.
5. Мороз Я.А., Груба А.И., Заяц М.Н. и др. // Журн. неорган. химии. – 1987. – 32, N 4. – С. 927.
6. Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. и др. // Неорган. матер. – 2002. – 38, № 9. – С. 1133.
7. Eriks K., Yannoni N.F., Agarwala U.C. et al. // Acta Crystallogr. – 1960. – 13, N 12. – P. 1139.
8. Sun C.Y., Liu S.X., Xie L.H. et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – 179, N 7. – P. 2093.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – С. 597 – 602.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 87 – 88, 227 – 230.
11. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – С. 460 – 463.
12. Sheldrick G.M. SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – 32, N 4. – P. 837.
14. Ozawa T.C., Kang S.J. // Ibid. – 2004. – 37, N 4. – P. 679.
15. Cruywagen J.J., van der Merve F.I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – N 7. – P. 1701.
16. Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В. // Журн. неорган. химии. – 1998. – 43, № 11. – С. 1894 – 1899.
17. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Под ред. Э.Н. Юрченко. – Новосибирск: Наука, 1990. (Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. – Berlin: Springer – Verlag, 1983.)
18. Ольгин Киньонес С., Иванов-Эмин Б.Н. // Журн. неорган. химии. – 1978. – 23, № 2. – С. 461.
19. George B.L., Aruldas G., Botto I.L. // J. Mater. Sci. Let. – 1992. – 11, N 21. – P. 1421 – 1423.
20. X-Ray PDF JCPDS, Philadelphia 1964—1989.
21. Caillet P., Saumagne P. // J. Mol. Struct. – 1969. – 4. – P. 351 – 359.