

УДК 546(786+655.3+655.4):546.05:543.427.34

**А. Ю. Марийчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радио**Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, химический факультет,  
кафедра неорганической и аналитической химии,  
ул. 600-летия, 21-215А, г. Винница 21021, Украина**СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ce(III)  
И Ce(IV)-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ  
С АНИОНОМ СО СТРУКТУРОЙ ПИКОКА-УИКЛИ**

Определены различия в условиях синтеза гетерополисоединений  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  из подкисленного водного раствора вольфрамата натрия. Методом ИК-спектроскопии установлена принадлежность анионов в составе солей к структуре Пикока–Уикли и показано, что в случае присутствия Ce(IV) наблюдается смещение ( $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ ) как деформационных, так и валентных мостиковых колебаний в структуре  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$  по сравнению с  $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность полученных солей и показаны различия в микроморфологии и размере частиц  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 200\text{--}400\text{ нм}$ ) и  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $d < 2.5\text{ мкм}$ ).

**Ключевые слова:** гетерополианион, вольфрамат, церий, микроморфология, ИК-спектроскопия

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящий момент известны две методики синтеза гетерополидекавольфрамолантанидатов(III). Первая предложена в 1971 году Reacock R.D. и Weakley T.J.R. [1], именем которых и назван гетерополианион  $[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Она заключается в подкислении раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  уксусной кислотой до pH 7.0–7.2 и добавлении растворов нитратов либо хлоридов лантанидов при  $t=90^\circ\text{C}$  при тщательном перемешивании. При этом получение кристаллического осадка происходит либо при медленной кристаллизации при комнатной температуре, либо при охлаждении раствора до  $5^\circ\text{C}$ . При этом во многих случаях получаемые по данной методике соли оказываются кислыми –  $\text{M}_7\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Cs}, \text{CH}_6\text{N}_3; \text{Ln}=\text{Ce}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}; n=8\text{--}17$ ) [1],  $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  [2]. Другая методика разработана по итогам исследования равновесий в системах  $\text{Ln}^{3+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+\text{--}\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Nd}$ ) [3–4] и заключается в создании в растворе необходимого pH введением ацетатного буферного раствора и добавлением нитрата таллия. По данной методике удавалось целенаправленно выделять соли с необходимым числом протонов  $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2\text{--}4; m=7\text{--}9$ ) [3] и  $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot k\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1\text{--}3, k=7, 11$ ) [4].

Данная работа продолжает исследования [5–6] по установлению оптимальных условий синтеза гетерополисоединений с анионом со структурой Пикока–Уикли и представляет итоги получения и исследования свойств  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ . Установленные в работе различия в проведении синтеза позволяют выделять соли как с ионами Ce(III), так и с Ce(IV) в качестве гетероатома.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Исходные вещества.** Раствор вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $C_w = 0.5190$  моль/л) готовили растворением  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) в дистиллированной воде. Раствор азотной кислоты ( $C = 0.4545$  моль/л) готовили из концентрированной  $\text{HNO}_3$  (х.ч.,  $w = 63$  %). Точные концентрации вольфрамата натрия устанавливали гравиметрически (в форме  $\text{WO}_3$ ,  $\delta = 0.5$  %), а  $\text{HNO}_3$  – титрованием навески перекристаллизованного декагидрата тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный;  $\delta = 0.5$  %) по методикам, использованным в предыдущих работах [5–6]. Раствор хлорида церия(III)  $\text{CeCl}_3$  ( $C = 0.09874$  моль/л) готовили растворением  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ч.) в дистиллированной воде. Концентрацию церия(III) устанавливали прямым комплексонометрическим титрованием ( $\delta = 0.8$  %) раствором трилона Б (ч.д.а.) в ацетатном буферном растворе с pH 6.0 (236.5 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), 1 фиксанал  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 1 л раствора) (индикатор ксиленоловый оранжевый) [7]. Для выделения гетерополидекавольфрамоцерата(III) натрия использовали ацетон  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$  (ч.д.а.).

**Атомно-абсорбционная спектроскопия.** Определение содержания натрия(I) в солях ( $\delta = 1.5$  %) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн–3» в пламени ацетилен–воздух ( $\lambda = 589.6$  нм), используя в качестве источника резонансного излучения высокочастотную безэлектродную лампу ВСБ–2 (сила тока  $I = 70$  мА).

**ИК-спектроскопический анализ.** Для идентификации аниона в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры воздушно–сухих образцов записывали на ИК–Фурье–спектрометре FTIR Spectrum BXII (Perkin–Elmer) в области волновых чисел  $400$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$ . Для этого навески образцов  $0.0030$  г перетирали с  $0.6000$  г кристаллического КВг (ос.ч.) и спрессовывали в тонкие диски.

**Микроскопический анализ.** Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490LV (JEOL). Съёмка поверхности порошков  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  проводилась для воздушно–сухих образцов, нанесённых на токопроводящий графитовый скотч в режиме обратно рассеянных электронов (BEC) при элементном анализе фаз, входящих в состав образца, и в режиме вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученной соли. Использование графита улучшало качество изображения за счёт исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. При проведении микроскопических исследований был выполнен элементный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

**Методика синтеза.** Получение  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  проводили следующим образом. К  $53.00$  мл дистиллированной воды при  $25^\circ\text{C}$  добавляли раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $19.27$  мл,  $C = 0.5190$  моль/л) и по каплям при интенсивном перемешивании приливали раствор  $\text{HNO}_3$  ( $17.60$  мл,  $C = 0.4545$  моль/л). Далее очень медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор  $\text{CeCl}_3$  ( $10.13$  мл,  $C = 0.09874$  моль/л). Следует отметить, что следующую порцию раствора  $\text{CeCl}_3$  прибавляли только после исчезновения опалесценции, появлявшейся после добавления предыдущей капли. Затем добавляли  $100$  мл ацетона (ч.д.а.), плотно

закрывали пленкой и оставляли раствор с образовавшимся осадком горчично-желтого цвета на 3 суток при 6 °С .

Ярко-желтые кристаллы  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  получали по описанной выше методике. Основное отличие заключалось в том, что после прикапывания раствора  $\text{CeCl}_3$  не проводили добавление ацетона, а полученный раствор оставляли открытым при комнатной температуре для медленного испарения воды.

**Элементный анализ.** Химический анализ выделенных солей проводили по описанной в [5–6] методике. Точные навески воздушно-сухих солей (по ~0.2000 г) разлагали смесью концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3:1). Содержание вольфрама(VI) определяли гравиметрически (гравиметрическая форма  $\text{WO}_3$ ) при 800 °С ( $\delta = 0.5\%$ ). Содержание церия в растворе после анализа содержания вольфрама устанавливали комплексонометрическим титрованием ( $\delta = 0.8\%$ ), а натрия – атомно-абсорбционной спектроскопией ( $\delta = 1.5\%$ ). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок (по 0.1500 г) воздушно-сухих образцов при 500 °С ( $\delta = 0.5\%$ ).

Для  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  найдено (вычислено), мас. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 8.4$  (8.54),  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 5.1$  (5.03),  $\text{WO}_3 - 71.1$  (70.99),  $\text{H}_2\text{O} - 15.5$  (15.45). Выход 89 %.

Для  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  найдено (вычислено), мас. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 5.6$  (5.75),  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 5.3$  (5.32),  $\text{WO}_3 - 71.5$  (71.67),  $\text{H}_2\text{O} - 17.2$  (17.26). Выход 88 %.

Рентгеноспектральный микроанализ, проведенный в разных областях поверхности порошков с различной площадью (рис. 1, табл. 1), показал результат, идентичный результатам химического анализа. Мольное отношение элементов составило для  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O} - \text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 6.01 : 9.95$  (вычисленное  $\text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 6.00 : 10.00$ ). Мольное отношение элементов составило для  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O} - \text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 8.95 : 10.01$  (вычисленное  $\text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 9.00 : 10.00$ ).

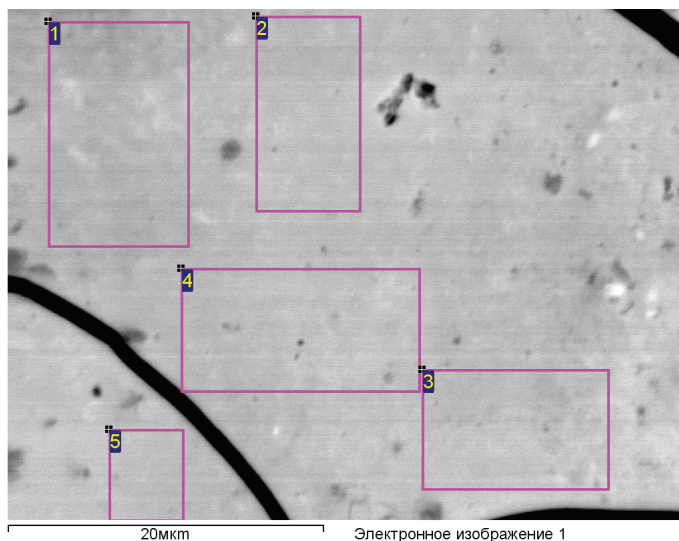


Рис. 1. SEM–изображение порошка  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : указаны области, в которых выполнен элементный анализ (см. табл. 1)

Таблица 1

Мольное отношение\* элементов Ce:Na:W в разных областях порошка  
 $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

|  | v(Ce) | v(Na) | v(W)  |
|--|-------|-------|-------|
| Теоретическое отношение                              | 1     | 6.00  | 10.00 |
| Область 1  | 1     | 5.96  | 10.14 |
| Область 2  | 1     | 5.94  | 9.83  |
| Область 3  | 1     | 6.02  | 10.29 |
| Область 4  | 1     | 6.01  | 10.01 |
| Область 5  | 1     | 6.01  | 9.95  |
| Среднее значение                                     |       | 6.01  | 9.95  |
| Стандартное отклонение, S                            |       | 0.03  | 0.19  |
| * – отношение пересчитано на 1 моль Ce для упрощения |       |       |       |

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [3–6], в подкисленных до кислотности  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов лантанидов Ln(III) происходит реакция самосборки гетерополидекавольфрамолантанидат(III)-анионов:

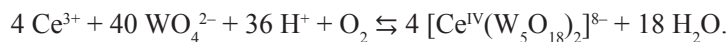


В данном случае самосборка из  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  в подкисленном водном растворе приводит к формированию гетерополианиона  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  со структурой Пикока–Уикли, в котором ион лантанида координирует два тетраденатных пентавольфрамат-аниона  $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ , являющихся лакунарными производными аниона со структурой Линдквиста.

В первом способе получения для выделения таких частиц с ионами Ce(III) в качестве гетероатома был использован раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , подкисленный до  $Z = 0.80$ , в который по каплям добавляли раствор  $\text{CeCl}_3$  при тщательном перемешивании. После сливания компонентов в стехиометрическом соотношении Ce:W = 1 : 10 к системе прибавляли ацетон (50 об.%) и наблюдали образование осадка  $\text{Na}_9[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  горчично-желтой окраски. Выход целевого продукта составил 89 %; потеря ~10 %, скорее всего, связана с растворимостью соли при промывании осадка смесью вода : ацетон (1 : 1) при его отделении от маточного раствора.

Во втором способе проведения синтеза высаливание действием ацетона не проводилось. При этом раствор со стехиометрическим соотношением реагентов был оставлен при комнатной температуре для медленного испарения растворителя воды и спустя два месяца из раствора были извлечены кристаллы  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ярко-желтой окраски (выход до 90 %). Образование данного продукта обусловлено окислением Ce(III) до Ce(IV), которое происходит,

по всей видимости, под действием кислорода воздуха в течение длительного испарения растворителя в лабораторных условиях:



Также следует добавить, что перекристаллизация  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  из водного раствора путем выдерживания последнего открытым при комнатной температуре приводит к кристаллизации  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что характер валентных и деформационных колебаний в каркасе Вольфрам — Кислород в ИК-спектрах воздушно-сухих образцов солей (рис. 2, табл. 2) свидетельствует о наличии в их составе гетерополианиона 10-го ряда со структурой Пикока–Уикли —  $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  [4, 6, 8–11].

Таблица 2

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

| Гетероатом           | $\delta(\text{W-O-W})$ | $\nu(\text{W-O-W, Ce-O-W})$ |     |     |     |     |     | $\nu(\text{W=O})$ |
|----------------------|------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------|
| Ce(IV)               | 436                    | 491                         | 553 | 583 | 677 | 783 | 828 | 941               |
| Ce(III)              | 416                    | 485                         | 542 | 575 | 711 | 787 | 845 | 955               |
| Ce(III) <sup>1</sup> | 420                    | –                           | –   | –   | 702 | 783 | 839 | 943               |
| Ce(III) <sup>2</sup> | 410                    | –                           | 543 | –   | 701 | –   | 850 | 951               |
| Tm(III) <sup>3</sup> | 422                    | 492                         | 544 | 582 | 715 | 791 | 849 | 932               |
| Nd(III) <sup>4</sup> | 421                    | 500                         | 542 | 598 | 724 | 794 | 852 | 943               |
| Y(III) <sup>5</sup>  | 422                    | 490                         | 547 | 615 | 707 | 782 | 845 | 940               |

<sup>1</sup>  $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\text{Cl} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  [8]; <sup>2</sup>  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  [9]  
<sup>3</sup>  $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$  [6]; <sup>4</sup>  $\text{Ti}_8\text{H}[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [4];  
<sup>5</sup>  $\text{Na}_9[\text{Y}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  [10]

Из анализа данных табл. 2 можно видеть, что в случае соли с гетероатомом Ce(IV) наблюдается смещение (10–30  $\text{cm}^{-1}$ ) как деформационных, так и валентных мостиковых колебаний в ИК-спектре. Такое смещение может также косвенно свидетельствовать именно о наличии четырехзарядного иона-гетероатома в гетерополисоединении.

Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах можно также наблюдать и в гетерополисоединениях с лакунарным анионом Уэллса–Доусона, в которых ионы Ce(III) либо Ce(IV) координированы к тетрадентатному аниону  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  [12–13]. В ИК-спектре  $\text{K}_{15}(\text{NH}_4)[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 49\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний каркаса Вольфрам–Кислород присутствуют колебания при 724с, 735с, 795ср, 890сл, 922ср, 944с  $\text{cm}^{-1}$  [12]. Тогда как в  $\text{K}_{0.25}(\text{NH}_4)_{6.75}[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})] \cdot 0.27\text{H}_2\text{O} \cdot 0.15\text{NH}_4\text{Cl}$  присутствуют колебания при 783с, 812оч с, 918с, 923с, 943с  $\text{cm}^{-1}$  [13], которые также наблюдаются и в случае трехзарядного иона Eu(III) –  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  (773оч с, 820с, 893ср, 954с  $\text{cm}^{-1}$  [14].

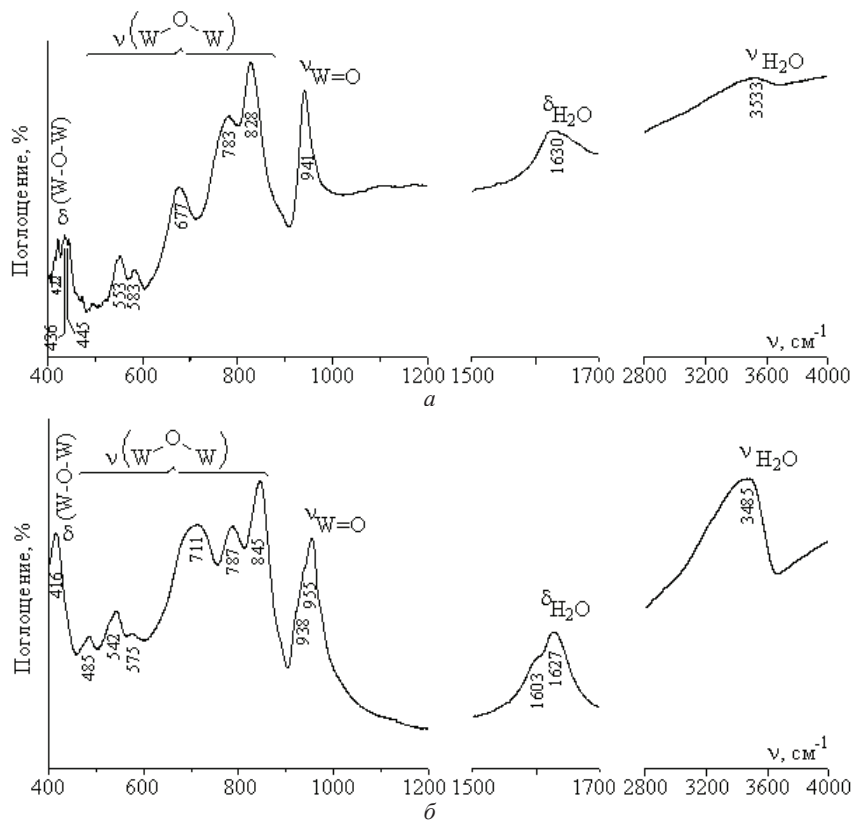


Рис. 2. ИК-спектры: а)  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ .

Следует добавить, что соли с гетероатомом Ce(III) ранее удавалось выделить из свежеприготовленного раствора декавольфрамата натрия  $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ , в который добавляли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  до pH 4.8 и избыток  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [8]. При этом в [8] выделение кристаллического осадка проводилось спустя неделю после начала синтеза. Также в [9] при pH 7 получены красные кристаллы  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot \text{NaCl}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  из раствора вольфрамата натрия ( $C = 1.43$  моль/л), в который сначала был добавлен раствор  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в 6M  $\text{HCl}$ , после чего прилит раствор  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . После этого раствор был выдержан при 90°C до уменьшения объема в 3 раза, а образование кристаллов наблюдали из охлажденного раствора спустя 1 сутки. При этом авторы отмечали [9], что параллельно с Ce(III)-содержащим полиоксометаллатом наблюдалось образование бесцветных кристаллов паравольфрамата Б натрия.

Проведение микроскопического анализа в настоящий момент является действенным механизмом установления однофазности синтезируемых солей, когда это невозможно сделать с применением рентгенофазового анализа. Так, в [15] установлен факт получения по методике, предложенной Peacock R. D. и Weakley T. J. R. [1], смеси трех полиоксовольфраматов из раствора  $\text{Ln}^{3+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$ ): основного продукта  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  и примесей  $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Ln}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ рис. 3 позволяет определить размер зёрен синтезованных солей. Так, для  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  он составляет  $d = 200\text{--}400$  нм. В то же время, анализ рис. 3б показывает, что размер зёрен  $\text{Na}_9[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  имеет значительно больший диапазон значений –  $d < 2.5$  мкм. Микроскопический анализ показывает, что поверхность зёрен  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  имеет нечеткие размытые края (рис. 3а), в то время как поверхность зёрен  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  имеет четко выраженную границу (рис. 3б).

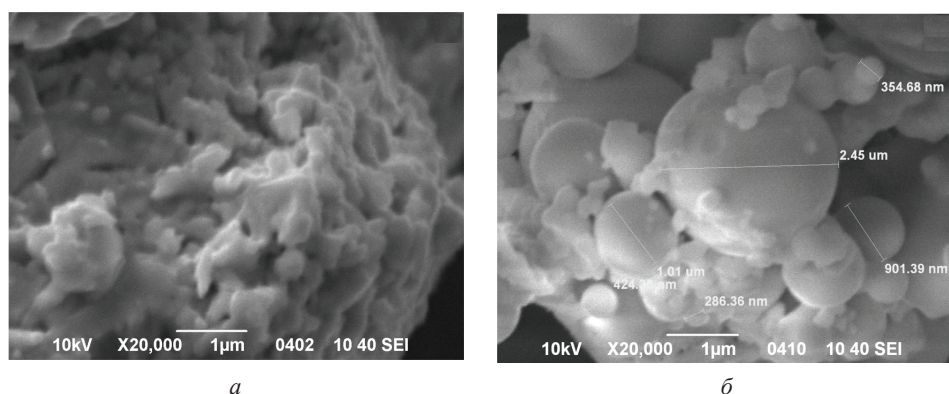


Рис. 3. SEM–изображения поверхностей порошков солей в режиме вторичных электронов: а)  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 20\,000$  раз); б)  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 20\,000$  раз).

Равномерный контраст поверхности в режиме ВЕС свидетельствует об однофазности полученных солей (рис. 4).

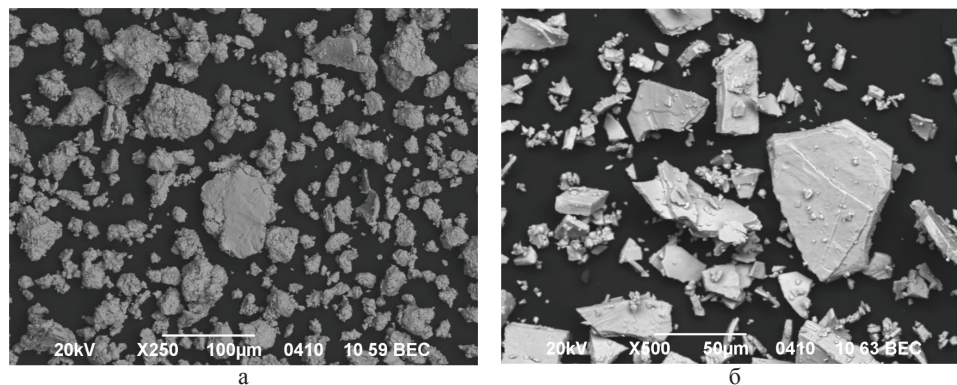


Рис. 4. SEM–изображения поверхностей порошков солей в режиме обратно рассеянных электронов: а)  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 250$  раз); б)  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 500$  раз).

На микрофотографиях порошков солей в характеристическом рентгеновском излучении (Ce La1, W La1, NaKa1–2, O Ka1) отсутствовали области с разной морфологией поверхности, и наблюдалось равномерное распределение Ce, W, Na и O без сегрегаций и ликваций, что также подтверждает однофазность продуктов.

## ВЫВОДЫ

1. Из подкисленного до  $Z=0.80$  раствора с  $\nu(\text{Ce}) : \nu(\text{W}) = 1 : 10$  действием апротонного растворителя ацетона выделена соль  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что без добавления ацетона в растворе при  $Z = 0.80$  после медленного удаления растворителя воды происходит кристаллизация соли  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , в которой ион церия приобретает степень окисления +4.

2. Методом ИК-спектроскопического анализа установлено, что в случае присутствия Ce(IV) наблюдается смещение ( $10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ ) как деформационных, так и валентных мостиковых колебаний в структуре  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$  по сравнению с  $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

3. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность полученных солей и показаны различия в микроморфологии и размере частиц  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 200\text{--}400 \text{ нм}$ ) и  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $d < 2.5 \text{ мкм}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peacock R.D., Weakley T.J.R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. — 1971. — P. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
2. Xu J., Zhao Sh., Chen W., Wang M., Song Y.-F. Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using  $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  in [bmim]BF<sub>4</sub> at Room Temperature // Chem. Eur. J. — 2012. — Vol.18, N 15. — P. 4775-4781. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201102754>
3. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. — 2006. — Vol.51, N 9. — P. 1509-1515. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606090166>
4. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstoneodimates: Study and Modeling // Russ. J. Coord. Chem. — 2007. — Vol. 33, N 9. — P. 641-647. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328407090035>
5. Радио С.В., Каплюк Т.А., Иванцова Э.С., Розанцев Г.М. Гетерополидекавольфрамодиспрозиат (III) натрия  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : синтез, свойства, микроморфология поверхности // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 6. — С. 91-97.
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology // Вопр. химии и хим. технологии. — 2015. — № 3. — С. 38-44.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
8. Yuan L., Qin Ch., Wang X., Wang E. A Chain-like Polyoxotungstate Constructed from  $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ ,  $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]^{4+}$ , and  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  Units:  $(\text{NH}_4)_3[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]\{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // Z. Naturforsch. — 2007. — Vol.62b. — P. 1471-1475. <https://doi.org/10.1515/znb-2007-1201>
9. Xue G., Vaissermann J., Gouzerh P. Cerium(III) Complexes with Lacunary Polyoxotungstates. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Heteropolyoxotungstate Based on  $\alpha\text{-}[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$  Units // J. Clust. Sci. — 2002. — Vol.13, N 3. — P. 409-421. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020555116986>
10. Barsukova M., Dickman M.H., Visser E., Mal S.S., Kortz U. Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate  $[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$  // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2008. — Vol.634, N 12-13. — P. 2423-2427. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200800240>
11. Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $\text{Na}_6\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La–Yb): the contribution of 4<sup>f</sup> electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates // J. Alloys Compounds. — 1996. — Vol.234, N 2. — P. 193-198. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)



12. Iijima J., Naruke H. Synthesis and structural characterization of  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$  in the solid state and in aqueous solution // J. Mol. Struct. – 2013. – Vol.1040. – P. 33-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.067>
13. Sadakane M., Ostuni A., Pope M.T. Formation of 1:1 and 2:2 complexes of Ce(III) with the heteropolytungstate anion  $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ , and their interaction with proline. The structure of  $[\text{Ce}_2(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$  // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1039/b105967j>
14. Zhang Ch., Howell R.C., Scotland K.B., Perez F.G., Todaro L., Francesconi L.C. Aqueous Speciation Studies of Europium(III) Phosphotungstate // Inorg. Chem. – 2004. – Vol.43, N 24. – P. 7691-7701. <http://dx.doi.org/10.1021/ic049655h>
15. Ortiz-Acosta D., Feller R.K., Scott B.L., Del Sesto R.E. Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate,  $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ , Containing Two Distinct Isopolyanions // J. Chem. Crystallogr. – 2012. – Vol.42, N 7. – P. 651-655. <http://dx.doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>

Стаття надійшла до редакції 16.06.2017

**О. Ю. Марійчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо**

Донецький національний університет імені Василя Стуса, хімічний факультет,  
кафедра неорганічної та аналітичної хімії, вул. 600-річчя, 21-215А,  
м. Вінниця 21021, Україна

**СИНТЕЗ, ІЧ–СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ  
І МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ Ce(III) Й Ce(IV)-ВМІСНИХ  
ГЕТЕРОПОЛІВОЛЬФРАМАТИВ ІЗ АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ  
ПІКОКА-УІКЛІ**

Встановлено відмінності в умовах синтезу гетерополісполук  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  із підкисленого водного розчину натрію вольфраму. Методом ІЧ–спектроскопії встановлено приналежність аніонів у складі солей до структури Пікока–Уіклі й показано, що у випадку наявності Ce(IV) спостерігається зміщення ( $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ ) як деформаційних, так і валентних місткових коливань у структурі  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$  порівняно з  $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність одержаних солей і показано різницю в мікроморфології та розмірі частинок  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 200\text{--}400\text{ нм}$ ) та  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ( $d < 2.5\text{ мкм}$ ).

**Ключові слова:** гетерополіаніон, вольфрамат, Церій, мікроморфологія, ІЧ-спектроскопія

**O. Yu. Mariichak, G. M. Rozantsev, S. V. Radio**

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, vul. 600-richchia, 21-215A, Vinnytsia 21021, Ukraine

**SYNTHESIS, FTIR SPECTROSCOPY, AND SURFACE  
MICROMORPHOLOGY OF Ce(III) AND Ce(IV)-CONTAINING  
HETEROPOLY TUNGSTATES WITH PEACOCK-WEAKLEY  
STRUCTURE OF ANION**

The conditions for the synthesis of sodium heteropoly decatungstocerate(III)  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  from the aqueous solution of sodium tungstate acidified to  $Z=\nu(\text{H}^+)$ /

$\nu(\text{WO}_4^{2-})=0.80$  with a ratio  $\nu(\text{Ce}):\nu(\text{W})=1:10$  and with acetone admixture were elaborated. The methods of chemical analysis, EDX, and FTIR spectroscopy were used to show that sodium-hydrogen heteropoly decatungstocerate(IV)  $\text{Na}_9\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  was synthesized by self-assembly in solutions with mononuclear initial components ( $\text{WO}_4^{2-}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ ) with  $Z=0.80$  and precipitated through slow  $\text{H}_2\text{O}$  evaporation at room temperature. Nature of stretching and deformation vibrations in the tungsten-oxygen framework within FTIR spectra of air-dry samples of salts indicate the presence of Peacock-Weakley heteropoly anions of 10th row in the composition of salts. In these anions, two lacunar tetradentate pentatungstate-anions  $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  are coordinated to Ce(III)- and Ce(IV)-heteroatoms, thus forming a coordination polyhedron in the shape of a square antiprism. Using FTIR spectroscopy it was shown that the presence of Ce(IV) results in the displacement ( $10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ ) of both deformational and stretching bridge vibrations in the structure of  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$  if compared to  $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . The method of scanning electron microscopy was used to show that the grain size of  $\text{Na}_9\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$  is within the range of  $200\text{--}400\text{ nm}$ , while the grain size of  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$  makes up to  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ . Homogeneity of the obtained samples was confirmed by the uniform contrast of the surface mode of backscattered electrons. On the micrographs of salts powder in characteristic X-ray emission there are no regions with different surface morphology, and there is an even distribution of Ce, Na, W, and O, without segregation and eliquation. These clearly point to the formation of single phase samples.

**Key words:** heteropoly anion, tungstate, Cerium, surface micromorphology, FTIR.

## REFERENCES

1. Peacock R.D., Weakley T.J.R. *Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions*. J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor., 1971, pp. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
2. Xu J., Zhao Sh., Chen W., Wang M., Song Y.-F. *Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using  $\text{Na}_9\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  in  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  at Room Temperature*. Chem. Eur. J., 2012, vol. 18, no 15, pp. 4775-4781. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201102754>
3. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions*. Russ. J. Inorg. Chem., 2006, vol. 51, no 9, pp. 1509-1515. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606090166>
4. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstoneodimates: Study and Modeling*. Russ. J. Coord. Chem., 2007, vol. 33, no 9, pp. 641-647. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328407090035>
5. Radio S.V., Kaplyuk T.A., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M. *Heteropolydekavolframodisproziat(III) natriia  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : sintez, svoystva, mikromorfologiya poverhnosti [Sodium heteropoly decatungstodysprosiate(III)  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : synthesis, properties, surface micromorphology]*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii / Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2013, no 6, pp. 91-97. (in Russian)
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii / Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2015, no 3, pp. 38-44.
7. Schwarzenbach G., Flaschka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye [Complexometric Titrations]*. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (in Russian).
8. Yuan L., Qin Ch., Wang X., Wang E. *A Chain-like Polyoxotungstate Constructed from  $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ ,  $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]^{4+}$ , and  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  Units:  $(\text{NH}_4)_3[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]\{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]\}_6\text{H}_2\text{O}$* . Z. Naturforsch., 2007, vol. 62b, pp. 1471-1475. <https://doi.org/10.1515/znb-2007-1201>
9. Xue G., Vaissermann J., Gouzerh P. *Cerium(III) Complexes with Lacunary Polyoxotungstates. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Heteropolyoxotungstate Based on  $\alpha\text{-}[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$  Units*. J. Clust. Sci., 2002, vol. 13, no 3, pp. 409-421. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020555116986>
10. Barsukova M., Dickman M.H., Visser E., Mal S.S., Kortz U. *Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate  $[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, vol. 634, no 12-13, pp. 2423-2427. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200800240>
11. Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. *Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $\text{Na}_9\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La-Yb): the contribution*

- of 4f<sup>n</sup> electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates. *J. Alloys Compounds.*, 1996, vol. 234, no 2, pp. 193-198. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)
12. Iijima J., Naruke H. *Synthesis and structural characterization of [Ce<sup>IV</sup>(α<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>)<sub>2</sub>]<sup>16-</sup> in the solid state and in aqueous solution.* *J. Mol. Struct.*, 2013, vol. 1040, pp. 33-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.067>
  13. Sadakane M., Ostuni A., Pope M.T. *Formation of 1:1 and 2:2 complexes of Ce(III) with the heteropolytungstate anion α<sub>2</sub>-[P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>]<sup>10-</sup>, and their interaction with proline. The structure of [Ce<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>14-</sup>.* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, pp. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1039/b105967j>
  14. Zhang Ch., Howell R.C., Scotland K.B., Perez F.G., Todaro L., Francesconi L.C. *Aqueous Speciation Studies of Europium(III) Phosphotungstate.* *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, no 24, pp. 7691-7701. <http://dx.doi.org/10.1021/ic049655h>
  15. Ortiz-Acosta D., Feller R.K., Scott B.L., Del Sesto R.E. *Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate, Na<sub>12</sub>H[(W<sub>5</sub>O<sub>19</sub>)Tb(H<sub>3</sub>W<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)]·42H<sub>2</sub>O, Containing Two Distinct Isopolyanions.* *J. Chem. Crystallogr.*, 2012, vol. 42, no 7, pp. 651-655. <http://dx.doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>