

СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТОВ (II) ЕВРОПИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

Н.И. Гумерова, Е.В. Касьянова, А.В. Нотич, Г.М. Розанцев, С.В. Радио

Определены условия синтеза гетерополигексавольфрамоникилатов (II) европия и лютеция $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) из растворов системы $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$) и по обменной реакции из $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК-спектроскопического анализа показано, что анионы в выделенных солях относятся к структуре Андерсона $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных солей и установлена их однофазность.

Ключевые слова: гетерополисоединения, гетерополианионы со структурой Андерсона, европий, лютеций, микроскопический анализ.

Введение. Полианионы со структурой Андерсона $[\text{H}_x\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ ($\text{M} - \text{Mo}, \text{W}, \text{X} - \text{гетероатом}$) были впервые описаны в 1937 г., но только в последние годы эти соединения в основном исследуются как неорганические блоки для построения необычных 0D, 1D, 2D и даже 3D многофункциональных соединений. Основываясь на эти данные, было получено ряд соединений, в которых в качестве линкеров гетерополианионов со структурой Андерсона выступают катионы редкоземельных металлов.

Первой в ряду таких соединений была соль $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ [1], в которой в полимерной цепи анионы Андерсона выступают как бидентатные лиганды скоординированные двумя катионами La^{3+} через терминальные атомы кислорода, так что лантан имеет координационное число девять и находится в центре трехшапочной тригональной призмы. На сегодняшний день известно о люминесцентных свойствах соединений с анионом структуры Андерсона, содержащие ионы лантаноидов. Так, в [2] сообщается о синтезе, кристаллической структуре и люминесцентных свойствах $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Соединение $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет одномерную цепочечную структуру, образованную полианионами $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ и гидратированными катионами Eu^{3+} , а соединение $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ имеет трехмерную супрамолекулярную структуру. Измерение люминесценции при комнатной температуре указывает на то, что соединения $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ проявляют интенсивное красное и оранжевое флуоресцентное свечение соответственно. Природа разного излучения может быть связана с разной симметрией расположения центров Eu^{3+} в двух соединениях.

Для европия также описаны соединения $[(\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]_n$ [3] и $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4], которые также проявляют люминесцентные свойства.

Следует отметить, что данных о полиоксометаллатах с анионом структуры Андерсона и катионами лютеция на сегодняшний день в литературе нет.

Возможность образования никельсодержащих гетерополианионов со структурой Андерсона и получение растворимой в воде соли $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [5] были взяты за основу для разработки условий синтеза новых полиоксвольфраматов с катионами европия (+3) и лютеция (+3) – $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$). Новизна данной работы состоит в том, что впервые синтезированы соли с катионами лантанидов и вольфрамсодержащим анионом структуры Андерсона как по прямой реакции взаимодействия $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) с подкисленным водным раствором Na_2WO_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (способу, характерному для получения гетерополигексамолибдометаллатов [2, 3]), так и по обменной реакции взаимодействия $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с раствором гетерополигексавольфрамоникилата (II) натрия.

Экспериментальная часть. *Характеристика и стандартизация исходных веществ.* При проведении исследований были использованы водные растворы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), HNO_3 (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) (х.ч.). Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам: Na_2WO_4 – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\delta = 0,5\%$) [6]; HNO_3 – титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\delta = 0,5\%$) [7]; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – гравиметрически, гравиметрическая форма $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ ($\delta = 0,5\%$) [8]. Раствор диметилглиоксима ($\omega = 1\%$) готовили по методике [7], растворяя 2 г $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (ч.д.а.) в 200 мл 96 %-го этанола. Стандартизацию растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ проводили прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буферного раствора (pH 5-5,5) с индикатором ксиленовым оранжевым ($\delta = 0,8\%$). Точку эквивалентности фиксировали визуально по переходу розовой окраски в желтую.

Методика синтеза солей. Синтез солей производился двумя способами.

Способ 1. Для получения солей гадолиния по прямой реакции необходимое для образования гетерополигексавольфрамоникелат-аниона $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ количество нитрата никеля прибавляли по каплям к подкисленным до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,00$ растворам вольфрамата натрия. К полученным растворам добавляли стехиометрическое количество раствора $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$.

Способ 2. Синтез солей по обменной реакции осуществляли следующим образом. Навеску гетерополигексавольфрамоникелата (II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, предварительно синтезированного по описанной в [5] методике, растворяли в нагретой до 60°C дистиллированной воде. После полного растворения соли к полученному раствору при перемешивании добавляли стехиометрическое количество $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$.

Образовавшиеся осадки оставляли под маточным раствором на 1 месяц, затем отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и проводили анализ на содержание основных компонентов.

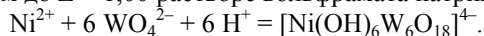
Методика химического анализа солей. Вначале точные навески (по $\sim 0,2$ г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный желтый триоксид $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и частичного отделения его от никеля и гадолиния. Для полного отделения никеля и гадолиния 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 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента», промывали 3 %-м раствором азотной кислоты, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы WO_3 при 800°C ($\delta = 0,5$ %). В полученном фильтрате затем определяли содержание Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) и Ni^{2+} . Для этого сначала к фильтрату добавляли 10 мл 10% щавелевой кислоты и нагревали до образования и укрупнения осадка $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента» и промывали 3 %-м раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. После чего осадок высушивали и прокаливали при 800°C до гравиметрической формы Ln_2O_3 ($\delta = 0,8$ %). Далее в упаренном до объема ~ 2 мл фильтрате определяли содержание никеля. Для этого добавляли 50 мл дистиллированной воды, нагревали раствор до 80°C , 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°C 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°C до постоянной массы – гравиметрической формы $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ ($\delta = 0,8$ %). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при 550°C ($\delta = 0,5$ %).

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).

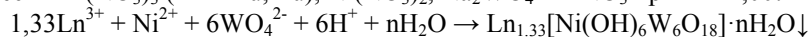
ИК-спектроскопический анализ. Для идентификации анионов в составе синтезированных солей был использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $400 \div 4000$ cm^{-1} . Для этого навеску соли 0,0030 г перетирали с 0,6000 г монокристаллического КВг и спрессовывали в тонкие диски.

Микроскопический анализ. Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490 LV (JEOL). Съемка проводилась для воздушно-сухих образцов, нанесенных 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 морфологии поверхности. Использование графита улучшало качество изображения за счет 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).

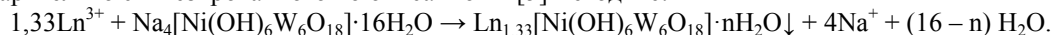
Обсуждение результатов. При разработке условий синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов р.з.э. учитывалась возможность образования гетерополигексавольфрамоникелат (II)-анионов в подкисленном до $Z = 1,00$ растворе вольфрамата натрия в присутствии ионов Ni^{2+} [9]:



Для синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция использовали два подхода. В первом случае (Способ 1) соли получали по прямой реакции взаимодействия стехиометрических количеств $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2WO_4 и HNO_3 при $Z = 1,00$:



Во втором (Способ 2) – по обменной реакции из гетерополисоединения $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, предварительно синтезированного по описанной в [5] методике:



При этом из раствора в обоих случаях были получены рентгеноаморфные осадки голубого цвета, результаты химического анализа которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа солей

Результаты химического анализа	Ln ₂ O ₃	NiO	WO ₃	H ₂ O
Найдено для соли, полученной по Способу 1, мас. %	12,1	3,5	69,0	14,9
Вычислено для Eu ₄ [Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ₃ ·41H ₂ O, мас. %	11,74	3,73	69,53	15,00
Найдено для соли, полученной по Способу 2, мас. %	12,3	3,3	69,3	14,1
Вычислено для Eu ₄ [Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ₃ ·39H ₂ O, мас. %	11,80	3,76	69,95	14,49
Найдено для соли, полученной по Способу 1, мас. %	12,6	3,8	67,7	14,9
Вычислено для Lu ₄ [Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ₃ ·42H ₂ O, мас. %	13,10	3,69	68,70	14,51
Найдено для соли, полученной по Способу 2, мас. %	12,5	3,9	68,4	14,8
Вычислено для Lu ₄ [Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ₃ ·41H ₂ O, мас. %	13,14	3,70	68,89	14,27

Отмечается [10], что соединения с анионом $[X^{n+}(OH)_6M_6O_{18}]^{(6-n)-}$ (X^{n+} – гетероатом, $M = Mo, W$) чаще всего не образуют кристаллов, подходящих для определения структуры. Причём причина данного явления связана с нарушением эффективной упаковки шестью недиссоциированными атомами водорода, образующими связи с атомами кислорода почти планарной группы XO_6 .

ИК-спектры полученных по Способу 1 (рис. 1, б, г) и Способу 2 (рис. 1, а, в) солей имеют одинаковый вид и практически совпадают, с незначительными отклонениями, с описанным в [5] ИК-спектром $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ (рис. 1, д), что указывает на идентичность анионов в этих солях и принадлежность их к структуре гетерополианиона Андерсона. Колебания $950-960\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям концевых связей $W=O$, $470-900\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям связей $W-O$ в мостиковых группах $W-O-W$, $1620-1630\text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям $H-O-H$, $3300-3500\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям связей $O-H$ в молекулах H_2O и OH -группах в структурном фрагменте $Ni(OH)_6$ гетерополианиона.

Микроскопический анализ показывает, что поверхность зерен полученных солей имеет нечеткие размытые края. В случае европиевых солей порошок имеет более мелкодисперсную природу, у лутециевых же образцов зерна образуют более крупные конгломераты. Размер зерен, полученных по Способу 1, находится в пределах $150-250\text{ нм}$, а для образца, полученного по Способу 2 – $200-400\text{ нм}$ (рис. 2).

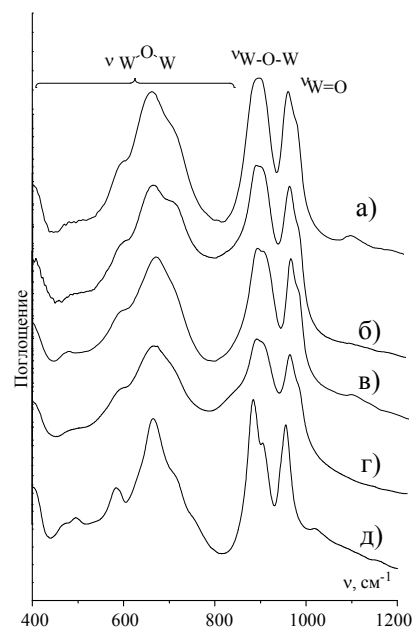


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных гетерополисоединений:
 а) $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$;
 б) $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$;
 в) $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$;
 г) $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$;
 д) $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ [5]

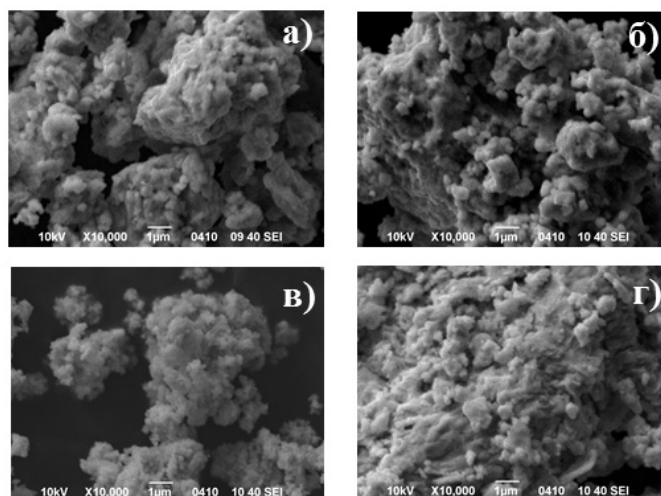


Рис. 2. SEM-изображение поверхности порошка $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$: а) и в) получены по прямой реакции (а) – Eu, в) – Lu); б) и г) получены по обменной реакции (б) – Eu, г) – Lu)

Равномерный контраст поверхности всех выделенных солей в режиме BEI может свидетельствовать об однофазности полученных соединений (рис. 3).

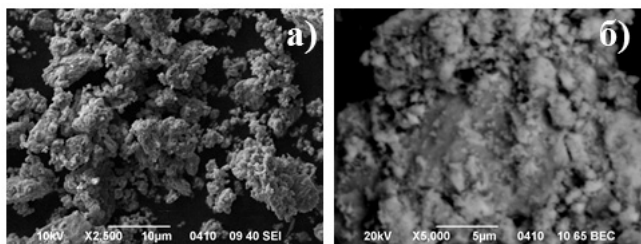


Рис. 3. Контраст поверхности порошков $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (б) в режиме обратно рассеянных электронов

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 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$), Ni, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов (рис. 4).

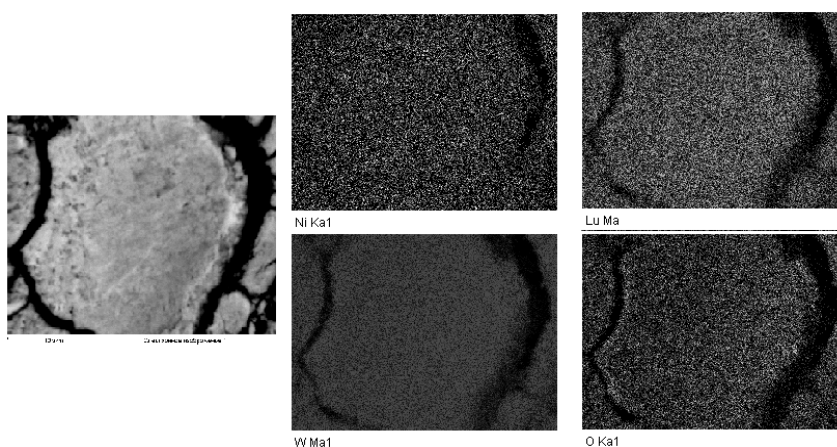


Рис. 4. Съемка поверхности порошка $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении (Lu La1, Ni Ka1, W La1, O Ka1).

Рентгеноспектральный микроанализ проводили в разных областях поверхности порошка с различной площадью. Результаты элементного анализа (рис. 5) во всех случаях идентичны с результатами классического химического анализа и дают следующие мольные соотношения элементов: для $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Eu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,28 : 1,00 : 6,03$, для $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Eu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,39 : 1,00 : 5,97$, для $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Lu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,30 : 1,00 : 6,09$, для $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Lu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,26 : 1,00 : 5,98$ (вычисленное $\text{Ln} : \text{Ni} : \text{W} = 1,33 : 1,00 : 6,00$).

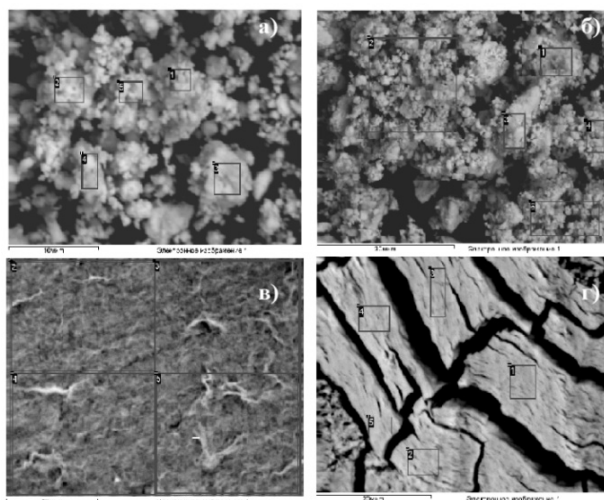


Рис. 5. SEM-изображение порошков $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: а) $\text{Ln} = \text{Eu}$, $n = 41$; б) $\text{Ln} = \text{Eu}$, $n = 39$, в) $\text{Ln} = \text{Lu}$, $n = 42$; г) $\text{Ln} = \text{Lu}$, $n = 41$. Указаны области, в которых выполнен элементный анализ

Выводы. Установлено, что гетерополигексавольфрамоникелаты (II) европия и лютеция $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) можно синтезировать как по прямой реакции в системе $\text{Ln}^{3+} - \text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\nu(\text{Ln}^{3+}) : \nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1,33 : 1 : 6 : 6$), так и по обменной реакции стехиометрических количеств Ln^{3+} и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Принадлежность анионов к структурному типу Андерсона в выделенных солях установлена методом ИК-спектроскопии. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных солей и установлено, что способ получения влияет на размер зерен – 150-250 нм в случае прямой реакции, 200-400 нм в случае обменной реакции. Однородность полученных солей подтверждена равномерным контрастом поверхности образцов солей в режиме обратно рассеянных электронов.

РЕЗЮМЕ

Визначено умови синтезу європій та лютецій гетерополігексавольфрамонікелатів (II) $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) за прямою реакцією в системі $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$) та за обмінною реакцією з $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Методом ІЧ-спектроскопічного аналізу показано, що аніони в виділених солях відносяться до структури Андерсона $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні синтезованих солей та встановлено їх однорідність.

Ключові слова: гетерополіполуки, гетерополіаніони зі структурою Андерсона, європій, лютецій, мікроскопічний аналіз.

SUMMARY

The conditions for europium and lutetium heteropoly hexatungstonickelate (II) $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) synthesis by direct reaction in the system $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$), and by an exchange reaction from $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ were elaborated. By FTIR spectroscopy showed that the anions in the isolated salts corresponds to the Anderson structure $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. The surface morphology of obtained salts was investigated by scanning electron microscopy. It was found that the way of obtaining is influence on the grain size – 100–250 nm in the case of the direct reaction, and 200–400 nm in the case of the exchange reaction. Homogeneity of the obtained phase was confirmed by the uniform contrast of the surface mode of backscattered electrons.

Keywords: heteropoly, heteropolyanion, Anderson structure, europium, lutetium, electron microscopy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A novel polyoxometalate chain formed from heteropolyanion building blocks and rare earth metal ion linkers: $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ / V. Shivaiah, P.V.N. Reddy, L.Cronin [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 3781-3782.
2. Influence of different site symmetries of Eu^{3+} 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.
3. Drewes D. Synthesis and structure of a novel type of polyoxomolybdate lanthanide complex: $[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$) / D. Drewes, B. Krebs // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – Vol. 631. – P. 2591-2594.
4. Self-Assembly of polyoxometalate-supported In-hydroxo/oxo clusters with 1d extended structure: $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$) / D.-M. Shia, F.-X. Mab, C.-J. Zhang [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – Vol. 634. – P. 758-763.
5. Фазообразование в системе $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,00$). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ / Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Н.И. Гумерова [и др.] // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 311-319.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Л: Химия, 1965. – 975 с.
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М: Наука, 1964. – 400 с.
8. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. – М: Химия, 1966. – 1112 с.
9. Радио С.В. Моделирование равновесий в растворах $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ / С.В. Радио, Ф.Н. Павлий, Г.М. Розанцев // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 152-158.
10. Lee U. Tetraammonium hexahydrogen hexamolybdonickelate (II) tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / U. Lee, H.-S. Joo, J.-S. Kwon // Acta Cryst. Sec. E. – 2002. – Vol. E58. – С. i6-i8.

Поступила в редакцию 30.09.2013 г.