

УДК 546(786+655) : 546.05 : 543.421/.424

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $Ce^{3+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Г. М. Розанцев, А. Ю. Марийчак, Ю. А. Олексий, Ж. А. Румянцева, С. В. Радио *

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, химический факультет,
г. Винница, Украина

Исследовано образование $Ce(III)$ -содержащих изополивольфраматов в подкисленных до различной кислотности $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 1,00-1,364$ растворов системы $Na_2WO_4 - HNO_3 - CeCl_3 - H_2O$. Методами химического анализа, РФА и ИК-спектроскопии установлено, что из неподкисленного раствора Na_2WO_4 ($Z = 0,00$) происходит осаждение ортовольфрамата церия $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Из свежеприготовленного раствора при $Z = 1,00$ синтезирован гептавольфрамат церия $Ce_2W_7O_{24} \cdot 20H_2O$, методом РФА показано, что его термическое разложение при $500^\circ C$ сопровождается кристаллизацией фаз $Ce_4W_9O_{33}$ и WO_3 . Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что из свежеприготовленного раствора при $Z = 1,17$ происходит осаждение $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$. Методом РФА показано, что при термоллизе $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$ при $500^\circ C$ уже происходит разложение аниона, но кристаллизуется только WO_3 и образуется аморфная фаза, которая при $700^\circ C$ разлагается с кристаллизацией $Ce_4W_9O_{33}$ и WO_3 . Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что из выдержанных подкисленными при $Z = 1,17$ и $1,29$ растворов Na_2WO_4 синтезированы соли церия(III) с анионом паравольфрамата Б – $Ce_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 94H_2O$ ($Z = 1,17$) и $Na_{10}Ce_{20}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_7 \cdot 180H_2O$ ($Z = 1,29$). Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что из раствора при $Z = 1,364$ осаждается $Na_2Ce_2[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{72}(OH)_2] \cdot 35H_2O$, в котором два лакунарных производных метавольфрамат-аниона, соединенные двумя общими μ_2 -O вершинами, дополнительно стабилизируются двумя Ce -атомами.

Ключевые слова: изополивольфрамат, церий(III), ИК-спектроскопия, синтез.

Введение

Среди соединений церия с полиоксовольфрамат-анионами в их составе преимущественно изучены соли, в которых лакунарные производные гетерополианионов со структурой Кеггина либо Уэллса–Доусона координированы к иону $Ce(III)$ либо к $Ce(IV)$ [1–4]. Также выделены и структурно охарактеризованы соли с гетерополианионом со структурой Пикока–Уикли, в котором лакунарные производные изополианиона со структурой Линдквиста координированы к $Ce(III)$ либо $Ce(IV)$ гетероатому с образованием квадратной антипризмы из атомов кислорода [1, 5–6].

В то же время, взаимодействие ионов $Ce(III)$ с подкисленными водными растворами ортовольфрамат-аниона было объектом изучения только в [7–8].

В [7] исследовано взаимодействие раствора $CeCl_3$ с раствором Na_2WO_4 при $pH = 2,2$. Было показано, что после отделения желтого осадка неуставленного состава в

оставленном фильтрате наблюдалось образование желтых кристаллов $Na_2Ce_2[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{72}(OH)_2] \cdot 44H_2O$, строение которых установлено методом РСА. В [7] отмечается, что координационное число $Ce(III)$ в данном соединении равно 9, а структура построена из изополианионов $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$, к которым координированы два катиона $\{Ce(H_2O)_5\}^{3+}$.

В [8] изучено взаимодействие $Ce(NO_3)_3$ с различными солями натрия (Na_2WO_4 , $Na_{10}W_{12}O_{41}$ и $Na_6W_{12}O_{39}$) методами pH-метрии и кондуктометрического титрования при различных значениях pH в водной и спиртовой средах. Электрометрические эксперименты позволили зафиксировать образование среднего вольфрамата церия $Ce_2O_3 \cdot 3WO_3$ и паравольфрамата церия $5Ce_2O_3 \cdot 36WO_3$ вблизи $pH = 6,2$ и $5,3$. При этом данные о гидратном составе выделенных солей и резуль-

* E-mail: radio@donnu.edu.ua

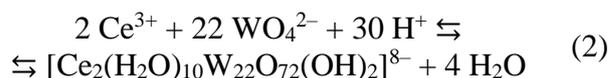
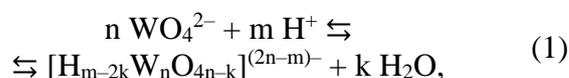
таты спектроскопических исследований, которые бы позволили определить тип аниона, не приведены.

Ранее [9] из водного и водно-ацетонового растворов при $Z = 0,80$ были синтезированы $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_9[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ с гетерополианионом со структурой Пикока-Уикли и ионами $\text{Ce}(\text{IV})$ и $\text{Ce}(\text{III})$. В данной работе продолжены исследования по разработке условий синтеза $\text{Ce}(\text{III})$ -содержащих изополивольфраматов из растворов $\text{Ce}^{3+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при различной кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,00-1,364$. Установлено, что для синтеза гептавольфраматов ($\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$) необходимо использовать свежеподкисленные до $Z = 1,00-1,17$ растворы вольфрамата натрия; для синтеза солей церия(III) с анионом паравольфрамата Б раствор вольфрамата натрия предварительно должен быть выдержан подкисленным до $Z = 1,17-1,29$; для синтеза соли с лакунарным метавольфрамат-анионом, $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, раствор вольфрамата натрия должен быть подкислен до $Z = 1,364$. Состав полученных солей охарактеризован методами химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

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.», $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «ч.». Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам: Na_2WO_4 – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\delta = 0,5\%$) [10]; HNO_3 – титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\delta = 0,5\%$) [11]; CeCl_3 – прямым комплексонометрическим титрованием ($\delta = 0,8\%$) (ацетатный буферный раствор с рН 6,0; индикатор ксиленоловый оранжевый) [12]. Для приготовления ацетатного буферного раствора с рН ≈ 6 навеску CH_3COONa («ч. д. а.») (236,5 г) растворяли в дистиллированной воде, добавляли 1 фиксинал CH_3COOH и доводили дистиллированной водой до общего объема 1 л).

Методика синтеза. Для синтеза солей полуторакратный мольный избыток (в пересчете на теоретически ожидаемый изополивольфрамат-анион (ИПВА)) раствора CeCl_3 прибавляли при интенсивном перемешивании к растворам Na_2WO_4 ($C_{\text{W}} = 0,1$ моль/л), подкисленным до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,00; 1,00; 1,17; 1,29; 1,364$. Данные значения Z соответствуют существованию ортовольфрамат-аниона (WO_4^{2-} , $Z = 0,00$) и образованию паравольфрамат-анионов ($[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $Z = 1,00$; $\text{H}_x[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$, $Z = 1,17-1,42$; $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $Z = 1,29$) и ундекавольфрамат-аниона ($[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$, $Z = 1,364$) в соответствии с уравнениями 1–2 [13–15]:



Осадки получали из двух типов растворов: 1) из свежеподкисленного раствора: к подкисленному до необходимой кислотности Z раствору вольфрамата натрия сразу же прибавляли раствор CeCl_3 ; 2) из выдержанных подкисленными растворов: подкисленный раствор Na_2WO_4 оставляли на 2 месяца для достижения равновесия между отдельными ИПВА и после этого прибавляли раствор CeCl_3 . Прибавление хлорида церия(III) проводили при интенсивном перемешивании, а образующиеся осадки перемешивали в течение 4 часов и оставляли при 6°C на 3 суток. После этого отделяли осадок от маточного раствора фильтрованием через обеззоленный фильтр «синяя лента», промывали холодной дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и подвергали химическому анализу.

Методика химического анализа. Точные навески (по $\sim 0,2000$ г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный триоксид $\text{WO}_3 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$ и частичного отделения его от катионов Ce^{3+} (Ce^{4+}). Для полного отделения Ce^{3+} (Ce^{4+}) к мокрому осадку после упаривания добавляли

10 мл HNO_3 ($w = 63\%$) и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной воды и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали через обеззоленный фильтр «синяя лента», промывали 3 %-м раствором HNO_3 , высушивали и прокаливали при $800\text{ }^\circ\text{C}$ до гравиметрической формы WO_3 ($\delta = 0,5\%$) [10]. В фильтрате, который оставался после отделения $\text{WO}_3 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$, определяли содержание Ce^{3+} прямым комплексонометрическим титрованием [12]. Для этого фильтрат упаривали практически досуха, прибавляли 20 мл дистиллированной воды, приливали 30 мл ацетатного буферного раствора (рН 6) и проводили титрование раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксировали визуально по изменению окраски индикатора ксиленолового оранжевого с розовой на желтую.

Параллельно методом атомно-абсорбционной спектроскопии устанавливали содержание Na^+ ($\delta = 1,0\%$) в фильтрате (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен-воздух; аналитическая линия $589,6\text{ нм}$; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2; $I = 70\text{ мА}$).

Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($\delta = 0,5\%$).

ИК-спектроскопический анализ. Для идентификации анионов в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ (FTIR Spectrum ВХП, Perkin-Elmer). ИК-спектры записывали в области волновых чисел $400-4000\text{ см}^{-1}$. Для этого навеску соли $0,0030\text{ г}$ перетирали с $0,6000\text{ г}$ KBr («ос. ч.») и спрессовывали в тонкие диски.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных солей методом порошка проводили на рентгендифрактометре «ДРОН-3» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Рентгенограммы записывали в областях брегговских углов $3^\circ < \theta < 30^\circ$.

Результаты и их обсуждение

1. Раствор $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $Z = 0,00$. Из неподкисленного ($Z = 0,00$) раствора Na_2WO_4 был выделен ортовольфрамат церия $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, результаты химического анализа которого приведены в табл. 1.

ИК-спектр $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) свидетельствует о том, что окружение атомов вольфрама атомами кислорода в анионе соли не является тетраэдрическим (T_d), а в блочном строении соли приближается либо к октаэдрическому (O_h), либо к искаженному октаэдрическому (P_{4h} , C_{4v} и даже C_{2v}).

Таблица 1. Результаты химического и ИК-спектроскопического анализа солей, выделенных при $Z = 0,00$ и $1,00-1,17$

Результаты химического анализа	w, %		
	Ce_2O_3	WO_3	H_2O
Найдено для соли, выделенной при $Z = 0,00$	27,01	58,10	13,32
Вычислено для $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	27,68	58,65	13,67
ИК, см^{-1} : 605с, 717ср 829с ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 918ср ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1630с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3402с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)			
Найдено для соли, выделенной при $Z = 1,00$	13,83	69,74	15,32
Вычислено для $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, %	14,20	70,21	15,59
ИК, см^{-1} : 411сл, 418пл ($\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 605ср, 753ср 849с ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 936с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1625с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3396с ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)			
Найдено для соли, выделенной при $Z = 1,17$	12,10	72,29	15,21
Вычислено для $\text{Ce}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$	12,20	72,40	15,40
ИК, см^{-1} : 409сл, 417пл ($\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 618ср, 756ср 841с ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 938с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1626с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3397с ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)			
Найдено для соли, выделенной при $Z = 1,17$ из раствора, выдержанного подкисленным в течение двух месяцев	14,06	70,48	14,93
Вычислено для $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$	13,99	71,12	14,89
ИК, см^{-1} : 418сл, 444пл ($\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 502сл, 618ср, 706с, 837с ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 939с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1622с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3366с ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)			

Идентификация продуктов термоліза $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ методом РФА показала, что прокаленный при 500°C продукт представляет собой индивидуальную фазу $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS № 31–340), что косвенно подтверждает индивидуальность полученного соединения и отсутствие примесей.

2. Раствор $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $Z = 1,00$. Из подкисленного до $Z = 1,00$ раствора Na_2WO_4 был выделен рентгеноаморфный осадок желтого цвета, результаты химического анализа и описание ИК-спектра которого приведены в табл. 1.

ИК-спектр синтезированной соли по характеру колебаний в области каркаса W–O может соответствовать колебаниям в гепта-

вольфрамат-анионе $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. По результатам химического и ИК-спектроскопического анализа выделенной соли приписан состав $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Изучение продуктов термоліза $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ методом РФА (рис. 2) показало, что прокаленный при 500°C состав представляет собой смесь фаз $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$ (JCPDS № 25–0192) и WO_3 (JCPDS № 45–1035).

Результат РФА позволяет предложить схему термоліза:

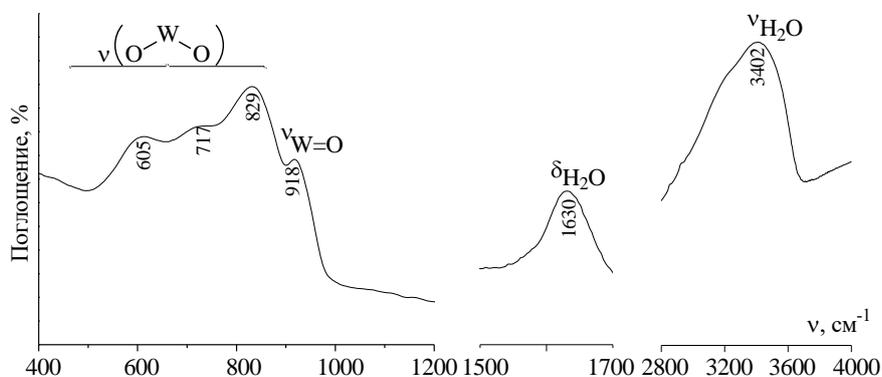
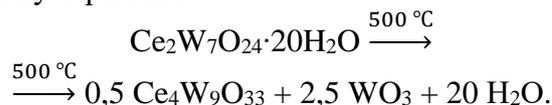


Рис. 1. ИК-спектр $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

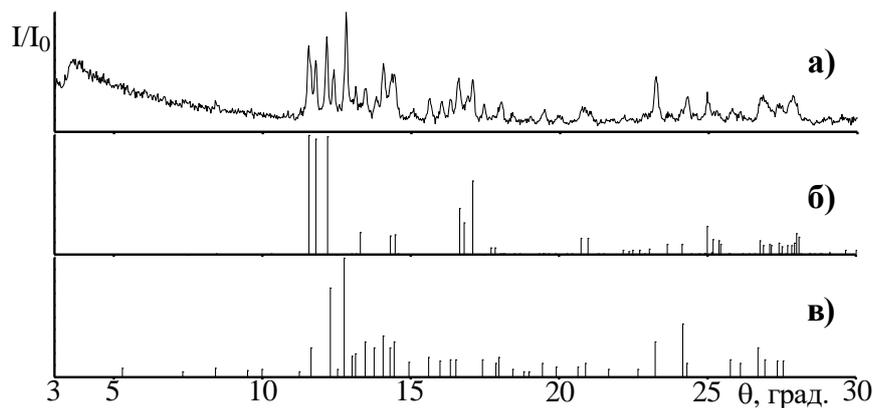


Рис. 2. Рентгенограммы: а) продуктов термоліза $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (2 ч; 500°C); б) WO_3 (JCPDS № 45–1035 [16]); в) $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$ (JCPDS № 25–0192 [16])

3. Раствор $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $Z = 1,17$. Из подкисленного до $Z = 1,17$ раствора Na_2WO_4 был выделен рентгеноаморфный осадок желтого цвета, которому по результатам химического и ИК-спектроскопического анализа (табл. 1) соответствует фор-

му соответствует формула $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$.

мула $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$. ИК-спектр выделенной при $Z = 1,17$ фазы по характеру колебаний в области каркаса W–O является идентичным ИК-спектру $Ce_2W_7O_{24} \cdot 20H_2O$ и соответствует колебаниям связей в гептавольфрамат-анионе.

Исследование продуктов термоллиза $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$ методом РФА показало,

что прокаливание при $500\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается кристаллизацией только фазы WO_3 (JCPDS № 45–1035) (рис. 3а). Тогда как кристаллизации Ce-содержащей фазы после прокаливания при данной температуре не наблюдается. Скорее всего, разложение при этой температуре приводит к образованию наряду с WO_3 рентгенаморфной фазы А.

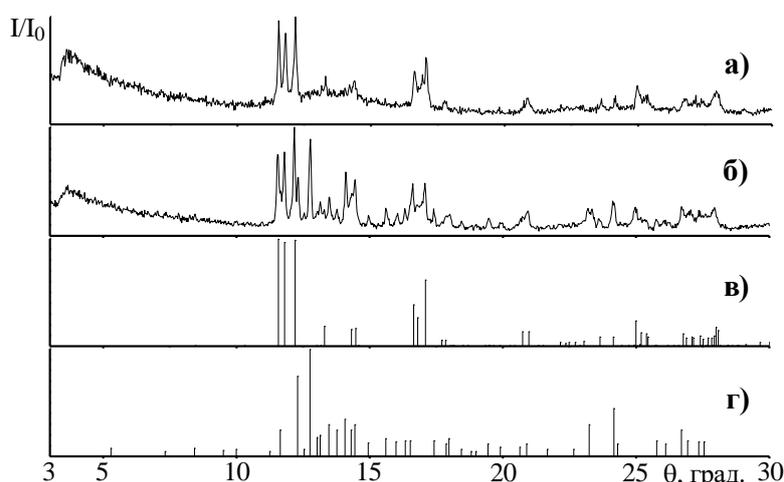
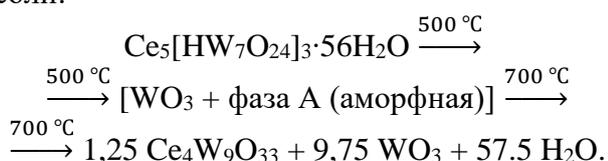


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов термоллиза $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$: а) соль прокалена 2 ч при $500\text{ }^\circ\text{C}$; б) соль прокалена 2 ч при $700\text{ }^\circ\text{C}$; в) WO_3 (JCPDS № 45–1035 [16]); г) $Ce_4W_9O_{33}$ (JCPDS № 25–0192 [16])

Разложение последней сопровождается появлением Ce-содержащей фазы $Ce_4W_9O_{33}$ (JCPDS № 25–0192), которая фиксируется на рентгенограмме продуктов термоллиза после прокаливания при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3б). Это позволяет предложить схему термоллиза данной соли:



Данные РФА также подтверждают отсутствие натрия в составе выделенных солей, поскольку при его присутствии в продуктах термоллиза будет присутствовать либо дивольфрамат натрия $Na_2W_2O_7$, либо тетравольфрамат натрия $Na_2W_4O_{13}$, как это наблюдалось в [17–18].

Если раствор Na_2WO_4 подкислить до $Z = 1,17$, выдержать в течение 2 месяцев и после этого добавить раствор $CeCl_3$, то также наблюдается образование желтого рентгенаморфного осадка, которому по результатам

химического и ИК-спектроскопического анализа (табл. 1) соответствует формула паравольфрамата Б церия, $Ce_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 94H_2O$.

4. *Раствор $CeCl_3 - Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$ при $Z = 1,29$ и $1,364$.* Из подкисленного до $Z = 1,29$ раствора Na_2WO_4 были выделены рентгенаморфные осадки желтого цвета, которым по результатам химического и ИК-спектроскопического анализа (табл. 2) соответствуют формулы $NaCe_8[HW_7O_{24}]_5 \cdot 86H_2O$ и $Na_{10}Ce_{20}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_7 \cdot 180H_2O$.

Из подкисленного до $Z = 1,364$ раствора Na_2WO_4 был выделен рентгенаморфный осадок желтого цвета, которому по результатам химического и ИК-спектроскопического анализа (табл. 2) соответствует формула $Na_2Ce_2[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{71}(OH)_2] \cdot 35H_2O$.

ИК-спектр выделенной при $Z = 1,364$ соли (рис. 4а) по характеру колебаний в области каркаса W–O соответствует колебаниям аниона $[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{72}(OH)_2]^{8-}$, выделенного в [7] в составе кристаллической двойной соли (рис. 4б).

Анион в $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$, по данным структурных исследований [7], построен из двух лакунарных производных метавольфрамат-аниона, соединенных двумя

общими вершинами и дополнительно стабилизированными двумя $\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\}^{3+}$ фрагментами.

Таблица 2. Результаты химического и ИК-спектроскопического анализа солей, выделенных при $Z = 1,29$ и $1,364$

Результаты химического анализа	w, %			
	Na ₂ O	Ce ₂ O ₃	WO ₃	H ₂ O
Найдено для соли, выделенной при $Z = 1,29$ (свежеподкисленный раствор)	0,20	11,74	73,21	14,32
Вычислено для $\text{NaCe}_8[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_5\cdot 86\text{H}_2\text{O}$	0,28	11,88	73,42	14,43
ИК, см ⁻¹ : 407сл, 422сл ($\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 513сл, 590пл 716пл 835с 876пл ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 939с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1627с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3402с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				
Найдено для соли, выделенной при $Z = 1,29$ из раствора, выдержанного подкисленным в течение двух месяцев	1,28	12,91	73,10	12,89
Вычислено для $\text{Na}_{10}\text{Ce}_{20}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_7\cdot 180\text{H}_2\text{O}$	1,17	12,42	73,67	12,74
ИК, см ⁻¹ : 411сл, 427сл ($\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 505сл, 614сл 710с 838с 869пл ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 939с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1624с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3390с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				
Найдено для соли, выделенной при $Z = 1,364$ (свежеподкисленный раствор)	0,75	10,04	76,16	12,85
Вычислено для $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{71}(\text{OH})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$	0,93	9,88	76,73	12,47
ИК, см ⁻¹ : 419сл ($\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 517сл, 658пл 729с 827с 870с ($\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$); 941с ($\nu(\text{W}=\text{O})$); 1627с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 3425с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)				

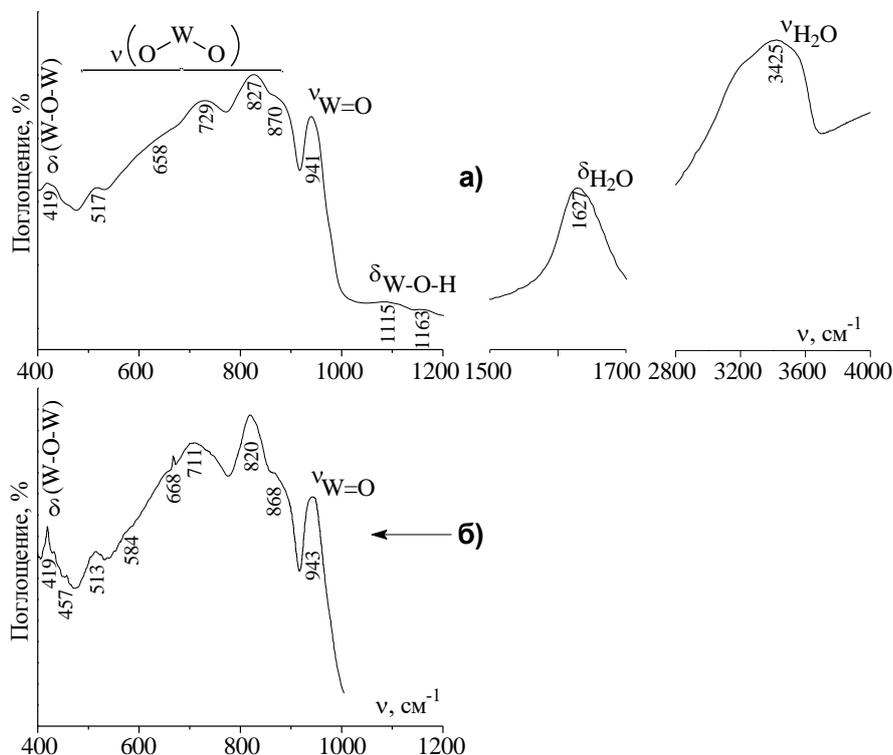


Рис. 4. ИК-спектры: а) $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (выделен при $Z = 1,364$); б) $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 44\text{H}_2\text{O}$ [7]

Заключення

Таким образом, установлена возможность синтеза ортовольфрамата церия $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 0,00$) и Ce(III)-содержащих изополивольфраматов – $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,00$), $\text{Ce}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,17$), $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,17$), $\text{Na}_{10}\text{Ce}_{20}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_7 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,29$) и $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,364$) – из растворов $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при различной кислотности Z . Выделенные соли охарактеризованы методами химического анализа и ИК-спектроскопии. Методом РФА показано различие в температурном характере термолитиза солей $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$.

Благодарности

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

Список литературы

1. Reinoso S., San Felices L., Gutiérrez-Zorrilla J. M. Ceriopolyoxotungstates: from monomeric species to nanosized molecular assemblies. In: Cerium / Editors: A. Izyumov and G. Plaksin. Nova Science Publishers, Inc. 2013. P. 1–41.
2. 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. DOI: 10.1039/B105967J
3. Ostuni A., Pope M. T. A large heteropolytungstotetracerate(III) based on a new divacant lacunary derivative of the Wells-Dawson tungstophosphate anion. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences. Serie IIC – Chimie.* 2000. Vol. 3, N 3. P. 199–204. DOI: 10.1016/S1387-1609(00)00133-X
4. Synthesis and anti-influenza virus activities of heteropoly compounds containing rare earth elements / Liu J., Wang E., Zhou Y., et al. *Yao Xue Xue Bao.* 1998. Vol. 33, N 7. P. 544–547.
5. Peacock R. D., Weakley T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *J. Chem. Soc. Sect. A.* 1971. N 11. P. 1836–1839. DOI: 10.1039/J19710001836
6. 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. DOI: 10.1023/A:1020555116986

7. Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U. 22-Isopolytungstate Fragment $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions. *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, N 4. P. 1559–1565. DOI: 10.1021/ic801946m

8. Electrometric investigations on the formation of cerium(III) tungstates as a function of pH / Prasad S., de Brito A. L. F., Muniz A. C. S., et al. *Eclat. Quim.* 2000. Vol. 25. P. 77–87. DOI: 10.1590/S0100-46702000000100007

9. Марийчак А. Ю., Розанцев Г. М., Радио С. В. Синтез, ИК-спектроскопический анализ и микроморфология поверхности Ce(III) и Ce(IV)-содержащих гетерополивольфраматов с анионом со структурой Пикока-Уикли. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2017. Т. 22, № 3(63). С. 42–52. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388

10. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 975 с.

11. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 400 с.

12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

13. Cruywagen, J. J.; Izak, F. J. Van Der Merve. Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. N 7. P. 1701–1705. DOI: 10.1039/DT9870001701

14. Розанцев Г. М., Радио С. В., Белоусова Е. Е. Изменение состояния изополивольфрамат-анионов в водных растворах по мере достижения равновесия. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2005. № 5. С. 32–36.

15. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate $\text{B Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ / Radio S. V., Kryuchkov M. A., Zavialova E. G., et al. *J. Coord. Chem.* 2010. Vol. 63, N 10. P. 1678–1689. DOI: 10.1080/00958972.2010.489947

16. X-Ray PDF JCPDS, Philadelphia 1964–1989.

17. Phase formation in the $\text{Ni}^{2+}\text{-WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ system ($Z = 1.00$). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungsten nickelate(2+) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ / Rozantsev G. M., Radio S. V., Gumerova N. I., et al. *J. Struct. Chem.* 2009. Vol. 50, N 2. P. 296–305. DOI: 10.1007/s10947-009-0041-z

18. Марийчак А. Ю., Розанцев Г. М., Радио С. В. Синтез и исследование гетерополидекавольфраматов(III) с анионом со структурой Пикока-Уикли. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2017. № 6(115). С. 23–31.

Рукопис надійшов до редакції 05.11.2017

УДК 546(786+655) : 546.05 : 543.421/424

Взаємодія в системі $Ce^{3+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ за різної кислотності

Г. М. Розанцев, О. Ю. Марійчак, Ю. А. Олексій, Ж. О. Румянцева, С. В. Радіо

Донецький національний університет імені Василя Стуса, хімічний факультет, Вінниця, Україна

Досліджено утворення $Ce(III)$ -вмісних ізополівольфраматів у підкислених до різної кислотності $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 1,00-1,364$ розчинах системи $Na_2WO_4 - HNO_3 - CeCl_3 - H_2O$. Методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового (РФА) аналізу встановлено, що з невідкисленого розчину Na_2WO_4 ($Z = 0,00$) відбувається осадження церію(III) ортовольфрамату $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Ідентифікація продуктів термолізу $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$ методом РФА показала, що прожарений за $500^\circ C$ продукт являє собою індивідуальну фазу $Ce_2(WO_4)_3$. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що оточення Вольфраму Оксигеном в аніоні солі $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$ не є тетраедричним, а у блочній будові солі наближається до октаедричного або викривленого октаедричного. З розчину за $Z = 1,00$ синтезовано церію(III) гептавольфрамат $Ce_2W_7O_{24} \cdot 20H_2O$, методом РФА показано, що його термічний розклад (після прожарювання за $500^\circ C$) супроводжується кристалізацією фаз $Ce_4W_9O_{33}$ та WO_3 . Методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що з розчину за $Z = 1,17$ відбувається осадження $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$. Методом РФА показано, що під час прожарювання $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$ за $500^\circ C$ відбувається кристалізація тільки WO_3 , а прожарювання за $700^\circ C$ супроводжується кристалізацією фази $Ce_4W_9O_{33}$. Методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що з витриманих підкисленими за $Z = 1,17$ та $1,29$ розчинів синтезовано солі церію(III) з аніоном паравольфрамату Б – $Ce_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 94H_2O$ ($Z = 1,17$) та $Na_{10}Ce_{20}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_7 \cdot 180H_2O$ ($Z = 1,29$). Методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що з розчину за $Z = 1,364$ осаджується ундекавольфрамоцерат $Na_2Ce_2[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{72}(OH)_2] \cdot 35H_2O$ з лакунарними метавольфрамат-аніонами в якості лігандів, які з'єднані двома спільними μ_2-O вершинами та додатково стабілізованими двома $\{Ce(H_2O)_5\}^{3+}$ катіонами.

Ключові слова: ізополівольфрамат, Церій(III), ІЧ-спектроскопія, синтез.**Interaction in the $Ce^{3+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ system at various acidity**

G. M. Rozantsev, O. Yu. Mariichak, Yu. A. Oleksii, Zh. O. Rumiantseva, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Vinnytsia, Ukraine

Formation of $Ce(III)$ -containing isopoly tungstates in acidified to different acidity $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 0.00$, and $1.00-1.364$ solutions of the $Na_2WO_4 - HNO_3 - CeCl_3 - H_2O$ system was studied.

Formation of cerium(III) orthotungstate $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$ from non-acidified solution of Na_2WO_4 ($Z = 0.00$) was determined by the chemical analysis, XRD, and FTIR spectroscopy. Obtaining of an individual $Ce_2(WO_4)_3$ phase after $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$ calcination at $500^\circ C$ was confirmed by X-ray diffraction analysis. Absence of tetrahedral surrounding of tungsten atoms by oxygen atoms in $Ce_2(WO_4)_3 \cdot 9H_2O$ salt anion was established by the analysis of FTIR spectroscopy data. From the solution with $Z = 1.00$ the cerium heptatungstate $Ce_2W_7O_{24} \cdot 20H_2O$ was synthesized. Presence of $Ce_4W_9O_{33}$ and WO_3 phases in products of $Ce_2W_7O_{24} \cdot 20H_2O$ thermal decomposition were identified by X-ray diffraction analysis. Conditions for $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$ synthesis from the $Na_2WO_4 - HNO_3 - CeCl_3 - H_2O$ system with $Z = 1.17$ were elaborated. Presence of only WO_3 phase in products of $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$ thermal decomposition at $500^\circ C$ was identified by X-ray diffraction analysis. Crystallization of $Ce_4W_9O_{33}$ phase in products of $Ce_5[HW_7O_{24}]_3 \cdot 56H_2O$ thermal decomposition was observed after calcination at $700^\circ C$. Conditions for the synthesis of Cerium(III) salts with paratungstate B anion, $Ce_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 94H_2O$ and $Na_{10}Ce_{20}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_7 \cdot 180H_2O$, from the $Na_2WO_4 - HNO_3 - CeCl_3 - H_2O$ system with $Z = 1.17$, and 1.29 respectively were established. Presence of $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ anion was detected by FTIR spectroscopy. Procedure for the double sodium-cerium(III) salt $Na_2Ce_2[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{72}(OH)_2] \cdot 35H_2O$ synthesis from the solution with $Z = 1.364$ was elaborated. Presence of lacunary metatungstate anion in the salt composition was determined by FTIR spectroscopy. Two Cerium(III) cations in $[Ce_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{72}(OH)_2]^{8-}$ are coordinated to polyoxotungstate anion additionally stabilizing two Keggin-type lacunary metatungstate anions, connected by two μ_2-O vertices.

Keywords: isopoly tungstate, Cerium (III), FTIR spectroscopy, synthesis.**References**

- Reinoso, S.; San Felices, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Ceriopolyoxotungstates: from monomeric species to nanosized molecular assemblies. In: *Cerium: molecular structure, technological applications and health effects* / Editors: A. Izyumov and G. Plaksin. Nova Science Publishers, Inc.: Hauppauge, NY, 2013. 1–41.
- Sadakane, M.; Ostuni, A.; Pope, M. T. Formation of 1 : 1 and 2 : 2 complexes of $Ce(III)$ with the heteropolytungstate anion $\alpha_2-[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, and their interaction with proline. The structure of $[Ce_2(P_2W_{17}O_{61})_2(H_2O)_8]^{14-}$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **2002**, No. 1, 63–67 DOI: 10.1039/b105967j.
- Ostuni, A.; Pope, M. T. A large heteropolytungstotetracerate(III) based on a new divacant lacunary derivative of the Wells–Dawson tungstophosphate anion. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Serie IIC – Chemistry*. **2000**, 3 (3), 199–204 DOI: 10.1016/S1387-1609(00)00133-X.
- Liu, J.; Wang, E.; Zhou, Y.; Hu, C. Synthesis and anti-influenza virus activities of heteropoly compounds containing rare earth elements. *Yao Xue Xue Bao*. **1998**, 33 (7), 544–547.

5. Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. **1971**, No. 11, 1836–1839 DOI: 10.1039/J19710001836.
6. Xue, G.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P. Cerium(III) Complexes with Lacunary Polyoxotungstates. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Heteropolyoxotungstate Based on α -[SbW₉O₃₃]⁹⁻ Units. *Journal of Cluster Science*. **2002**, 13 (3), 409–421 DOI: 10.1023/A:1020555116986.
7. Ismail, A.H.; Dickman, M. H.; Kortz, U. 22-Isopolytungstate Fragment [H₂W₂₂O₇₄]¹⁴⁻ Coordinated to Lanthanide Ions. *Inorganic Chemistry*. **2009**, 48 (4), 1559–1565 DOI: 10.1021/ic801946m.
8. Prasad, S.; Brito, A. L. F. D.; Muniz, A. C. S.; Leite, V. D. Electrometric investigations on the formation of cerium(III) tungstates as a function of pH. *Eclética Química*. **2000**, 25, 77–87 DOI: 10.1590/S0100-46702000000100007.
9. Mariichak, O. Yu.; Rozantsev, G. M.; Radio, S. V. Synthesis, FTIR spectroscopy, and surface micromorphology of Ce(III) and Ce(IV)-containing heteropoly tungstates with Peacock–Weakley structure of anion. *Visnyk Odeskogo Natsionalnogo Universytetu. Khimiia / Odesa National University Herald. Chemistry*. **2017**, 22 (3(63)), 42–52. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388. (in Russian)
10. Charlot, G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]; Moscow: Khimiya, 1965. (in Russian)
11. Korostelev, P. P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimicheskikh i analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]; Moscow: Nauka, 1964. (in Russian)
12. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. *Kompleksonometricheskoe titrovaniie* [Complexometric Titrations]; Moscow: Khimiya, 1970. (in Russian)
13. Cruywagen, J. J.; Izak F. J. Van Der Merve. Tungsten(VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1987**, No. 7, 1701–1705 DOI: 10.1039/DT9870001701.
14. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Belousova, E. E. Changes of the isopoly tungstate anion state in aqueous solutions during the chemical equilibria achievement. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii / Issues of Chemistry and Chemical Technology*. **2005**, No. 5, 32–36. (in Russian)
15. Radio, S. V.; Kryuchkov, M. A.; Zavialova, E. G.; Baumer, V. N.; Shishkin, O.V.; Rozantsev, G.M. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B Co₅[W₁₂O₄₀(OH)₂] \cdot 37H₂O. *Journal of Coordination Chemistry*. **2010**, 63 (10), 1678–1689 DOI:10.1080/00958972.2010.489947.
16. *X-Ray PDF JCPDS*, Philadelphia 1964–1989.
17. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; Baumer, V. N.; Shishkin, O. V. Phase formation in the Ni²⁺–WO₄²⁻ – H⁺ – H₂O system (Z = 1.00). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungsten nickelate(2+) Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈] \cdot 16H₂O. *Journal of Structural Chemistry*. **2009**, 50 (2), 296–305 DOI: 10.1007/s10947-009-0041-z.
18. Mariichak, O.Yu.; Rozantsev, G.M.; Radio, S.V. Synthesis and Study of Heteropoly Decatungstosamarates(III) With Peacock–Weakley Type Anion. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii / Issues of Chemistry and Chemical Technology*. **2017**, No. 6(115), 23–31. (in Russian)