

СОЛІ ЛАНТАНІДІВ ІЗ АНІОНОМ ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ *Марійчак О. Ю.*, Розанцев Г. М., Радіо С. В.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

o.mariychak@donnu.edu.ua

У представленій роботі проаналізовано способи отримання солей із аніоном паравольфрамата Б, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, і обговорено результати синтезу та характеристики будови і мікроморфології поверхні солей $Ln_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$ ($Ln^{3+} = Ce^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}$).

Серед способів отримання солей із аніоном паравольфрамата Б виділяють такі:

– «самозбирання» – синтез із підкислених до $Z = \nu(H^+) / \nu(WO_4^{2-}) = 1,17$ водних розчинів Na_2WO_4 за кімнатної температури;

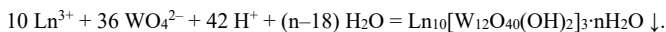
– обмінна взаємодія розчину натрію паравольфрамата Б $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$ з розчинами солей багатозарядних катіонів M^{x+} ;

– з підкислених до $Z = 1,25-1,42$ і витриманих у часі за лабораторних умов водних розчинів Na_2WO_4 , що може призводити до отримання кислих солей $M^I_{(10-x)}H_x[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot nH_2O$ ($x = 1-3$), $M^{II}_{(5-x)}H_{2x}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot mH_2O$ ($x = 0,5-1,5$);

– з розчинів із $Z = 1,50-1,60$ завдяки гідролізу метавольфрамат-аніона $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ і декавольфрамат-аніона $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ у протоновані форми аніона паравольфрамата Б;

– за гідротермальних умов, що дозволяє отримувати солі з високопротонованими аніонами $H_5[H_2W_{12}O_{42}]^{5-}$ та $H_8[H_2W_{12}O_{42}]^{2-}$.

Під час встановлення умов синтезу солей лантанідів із аніоном паравольфрамата Б було враховано можливість їх утворення самозбиранням у підкисленому до $Z = 1,17$ водному розчині Na_2WO_4 :



Проте результати аналізу свідчать, що крім утворення паравольфраматів Б, скоріше за все, відбувається співосадження метавольфраматів, які утворюються через зниження рН розчину під час формування твердої фази.

Оскільки синтез за прямою реакцією виявився неможливим, було проведено спробу синтезувати солі лантанідів із аніоном паравольфрамата Б у результаті обмінної реакції з попередньо отриманого натрію паравольфрамата Б $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$:



За даними хімічного й ІЧ-спектроскопічного аналізу отриманих рентгенаморфних фаз встановлено утворення середніх солей лантанідів із аніоном паравольфрамата Б – $Ln_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$ (Ce , $n = 94$; Sm , $n = 104$; Dy , $n = 100$; Ho , $n = 54$). Відсутність іонів $Na(I)$ у складі синтезованих солей доведено методами атомно-абсорбційної спектроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу. Мікроскопічний аналіз показав, що поверхня зерен отриманих солей має нечіткі розмиті границі, розмір зерен у всіх випадках знаходиться у межах 300–750 нм. Однофазність отриманих солей встановлено за рівномірністю контрасту поверхні під час сканування в режимі зворотно розсіяних електронів та в режимі характеристичного рентгенівського випромінювання.

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (фундаментальна НДР 0122U000762).