

Дані мікроаналізу часток показав, що основними компонентами продукту взаємодії є атоми (іони) заліза й кобальту, що також підтверджує утворення фази CoFe_2O_4 .

Ключові слова: взаємодія, що самопоширюється, суперпарамагнетизм, ферит, наночастка, тепловий ефект, кінетичні параметри.

A.A. Berestovaya, V.V. Shapovalov THE SELF-PROPAGATION INTERACTION IN SYSTEM $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$

For reception of magnetic materials considerable interest can represent the solid-phase systems containing salts of inorganic acids and peroxide compounds of connection of alkaline metals in which, after initiation by a thermal source, the burning front (self-propagating interaction - SPI) develops.

It is established that high temperature which is reached in front SPI is enough, transformation of crystal lattices of reacting substances, formation of new crystal structures, and also oxygen allocation promote formation of these oxides in rather reactionary condition with the small sizes of particles. Attracts attention and that fact that temperatures in burning front it is obvious below temperatures of fusion formed oxides that will interfere with formation of the alloyed conglomerates. Formed Na_2SO_4 plays a role a reagent for a covering of a surface of particles and also interferes with aggregation and diffusive to sintering of particles. At the same time, interaction in the systems containing a blend of sulphates and peroxide of connections of sodium which topical for reception difficult oxidation systems it is not studied.

The work purpose consisted in an establishment of basic possibility of formation of a phase CoFe_2O_4 at exothermal self-propagation interactions in solid phase to system $\text{CoSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$.

Data X-ray of products of the self-propagating interaction washed from sulphate of sodium by water, shows that the most intensive reflexes correspond to CoFe_2O_4 . At products is present α - and γ - Fe_2O_3 and oxide of cobalt, and also some phases not identified by us.

The data of the microanalysis has shown that the basic components of a product of interaction are atoms (ions) of iron and cobalt that also confirms formation of phase CoFe_2O_4 .

Keywords: self-propagating interaction, superparamagnetism, ferrite, nanoflake, thermal effect, kinetic parametres.

Берестовая Алина Анатольевна – ассистент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: alina865@yandex.ru

Шапвалов Валерий Васильевич – доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: wwshapovalov@gmail.com

УДК 546.786'655'664'665+546.05+543.427.34

С.В. Радио, канд. хим. наук (Донецкий национальный университет)

**СИНТЕЗ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ С АНИОНОМ ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б,
 $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Dy, Ho)**

Установлены условия образования и из паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ синтезированы средние соли церия, диспрозия и гольмия с анионом паравольфрамата Б — $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность изополианиона в составе выделенных солей к структурному типу паравольфрамата Б. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность синтезированных солей и показано, что размер зерен образцов находится в пределах 300-750 нм.

Ключевые слова: паравольфрамат Б–анион, церий, диспрозий, гольмий, синтез, ИК–спектроскопический анализ, морфология поверхности.

Введение

Синтез изополисоединений с анионом паравольфрамата Б возможен только из водных растворов. При этом можно выделить несколько способов их получения:

– из подкисленных до $Z = v(\text{H}^+) / v(\text{WO}_4^{2-}) = 1.17$ водных растворов Na_2WO_4 при комнатной температуре, что приводит к получению солей с анионом $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ [1–3];

– путем обменной реакции взаимодействия раствора паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ с растворами солей многозарядных катионов M^{x+} [4–5];

– из подкисленных до $Z = 1.25–1.42$ и выдержанных длительное время водных растворов Na_2WO_4 при 25°C , что может приводить к получению кислых солей $\text{M}^{\text{I}}_9\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}_{4,5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}_4\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot k\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}_{3,5}\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6–7];

– из растворов с кислотностью $Z = 1.50–1.60$, в которых возможен переход метавольфрамат– $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ и декавольфрамат– $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ анионов в протонированные формы аниона паравольфрамата Б [8];

– в гидротермальных условиях при 493 К, что может приводить к образованию солей с высокопротонированными анионами $\text{Na}_5\text{H}_5[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{H}_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [9].

В представленной работе установлены условия синтеза средних паравольфраматов Б церия, диспрозия и гольмия – $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ – из растворов паравольфрамата Б натрия; показано, что из подкисленных водных растворов Na_2WO_4 не удается получить однофазный продукт. Полученные соли исследованы методами ИК–спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть

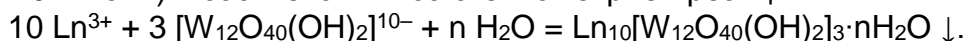
Исходные вещества и их стандартизация. При проведении исследований использованы водные растворы, приготовленные из $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и HNO_3 (х.ч.) в дистиллированной воде. Установление точных концентраций растворов проводилось по описанным в литературе методикам: вольфрамат натрия – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\delta = 0.25\%$) [10]; азотной кислоты – кислотно-основным титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\delta = 0.25\%$) [11].

Раствор CeCl_3 ($C = 0.09874$ моль/л) готовили растворением $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч) в дистиллированной воде. Раствор $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 0.1787$ моль/л) готовили растворением Dy_2O_3 (ДИО–Ч ТУ 48–4–524–90) в HNO_3 ; избыток HNO_3 удаляли двукратным выпариванием до мокрого осадка, который растворяли в дистиллированной воде. Раствор $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 0.2202$ моль/л) готовили растворением $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в дистиллированной воде. Концентрацию $\text{Ce}(\text{III})$ устанавливали прямым комплексометрическим титрованием 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 CH_3COOH в 1 л раствора) (индикатор ксиленоловый оранжевый) ($\delta = 0.5\%$) [12]. Для установления концентраций

Dy(III) и Ho(III) комплексонометрическое титрование проводили в ацетатном буферном растворе с pH 5.5 (74.8 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), 1 фиксанал CH_3COOH в 1 л раствора) (индикатор ксиленоловый оранжевый) ($\delta = 0.5\%$) [12].

Методика синтеза и анализа солей. Для получения паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ к раствору Na_2WO_4 ($C_w = 0.10$ моль/л, $V = 200$ мл) прибавляли раствор HNO_3 ($C = 0.4832$ моль/л; $V = 48.43$ мл) до кислотности $Z = 1.17$. Подкисленный раствор оставляли плотно закрытым при комнатной температуре. Через 2 месяца отфильтровывали бесцветные кристаллы $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, промывали холодной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы. Найдено, мас. % (вычислено): Na_2O 8.4 (8.6 %), WO_3 77.2 (77.4 %), H_2O 14.1 (14.0 %).

Синтез паравольфраматов Б церия, диспрозия и гольмия из паравольфрамата Б натрия проводили следующим образом. Навеску $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (2.7047 г, $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль) растворяли в 100 мл дистиллированной воды и при интенсивном перемешивании добавляли раствор Ln(III) ($2.50 \cdot 10^{-3}$ моль) в соответствии со стехиометрией реакции:



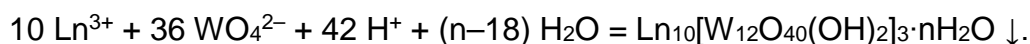
Образующиеся осадки перемешивали 8 часов при 279 К и оставляли при этой же температуре в течении 3 суток. После этого осадки отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Инструментальные методы исследования. Для идентификации аниона в составе синтезированных солей использован ИК–спектроскопический анализ. ИК–спектры воздушно–сухих образцов солей записывали на ИК–спектрометре с преобразователем Фурье FTIR Spectrum BXII (Perkin–Elmer) в области волновых чисел $400\text{—}4000\text{см}^{-1}$. Для этого навески образцов 0,0030г перетирали с 0,6000г монокристаллического KBr и спрессовывали в тонкие диски.

Микроскопический анализ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM–6490LV (JEOL). Съёмка проводилась для воздушно-сухих образцов, нанесенных на графитовый скотч и для сколов воздушно-сухих образцов, предварительно полимеризованных в протакриле, на которые был напылен графитовый электрод. При элементном анализе проводилась съёмка поверхности в режиме обратно рассеянных электронов (BEC), при изучении морфологии поверхности сканирование поверхности осуществлялось в режиме вторичных электронов (SEI). Элементный анализ выполнен с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

Обсуждение результатов

При установлении условий синтеза солей лантаноидов с анионом паравольфрамата Б была учтена возможность их образования в подкисленном до $Z = 1.17$ водном растворе Na_2WO_4 [2–3]. Для подтверждения данной гипотезы к раствору вольфрамата натрия ($C_w = 0.1$ моль/л) добавляли HNO_3 после чего при интенсивном перемешивании добавляли раствор, содержащий Ln(III) (Ln = Ce, Dy, Ho) в соответствии со стехиометрией реакции:



При этом были получены аморфные осадки, химический анализ которых показал соотношения $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3$, которые невозможно отнести к индивидуальным соединениям. Характер колебаний в ИК-спектрах выделенных фаз также не позволил установить принадлежность аниона к какому-либо известному типу изополивольфраматов. Как отмечается в [3], помимо образования паравольфраматов Б лантаноидов скорее всего происходит соосаждение метавольфраматов, образующихся из-за понижения pH раствора в процессе формирования твердой фазы.

Поскольку синтез по прямой реакции оказался невозможным, была проведена попытка синтезировать соли лантаноидов с анионом паравольфрамата Б в результате обменной реакции с предварительно полученным паравольфраматом Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$:



Такой подход ранее был успешно реализован при получении паравольфраматов Б алюминия, индия, галлия [4], редкоземельных элементов [5] и свинца [13]

По данным химического и ИК-спектроскопического анализа полученных рентгенаморфных фаз установлено образование средних солей лантаноидов с анионом паравольфрамата Б (табл. 1, рис. 1). Отсутствие ионов $\text{Na}(\text{I})$ в составе синтезированных солей доказано методами атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Таблица 1. Результаты химического анализа

Условия получения и состав соли	Ln_2O_3	WO_3	H_2O
Найдено для соли, полученной в результате обменной реакции CeCl_3 с паравольфраматом Б натрия, мас. %	14,1	70,5	14,9
Вычислено для $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$, мас. %	14,0	71,1	14,9
Найдено для соли, полученной в результате обменной реакции $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ с паравольфраматом Б натрия, мас. %	15,3	68,9	15,3
Вычислено для $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$, мас. %	15,5	69,2	15,4
Найдено для соли, полученной в результате обменной реакции $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ с паравольфраматом Б натрия, мас. %	16,7	73,9	9,2
Вычислено для $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$, мас. %	16,8	74,1	9,1

ИК-спектры выделенных солей (рис. 1 а–в) по положению максимумов поглощения валентных колебаний в каркасе W—O—W надежно согласуются с ранее определенными для солей с анионом паравольфрамата Б и различными катионами, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1 г) [6, 14]. Колебания $940\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям концевых связей W=O , $470\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ — валентным и $430\text{--}440 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям связей W—O в мостиковых группах W—O—W в структуре $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$.

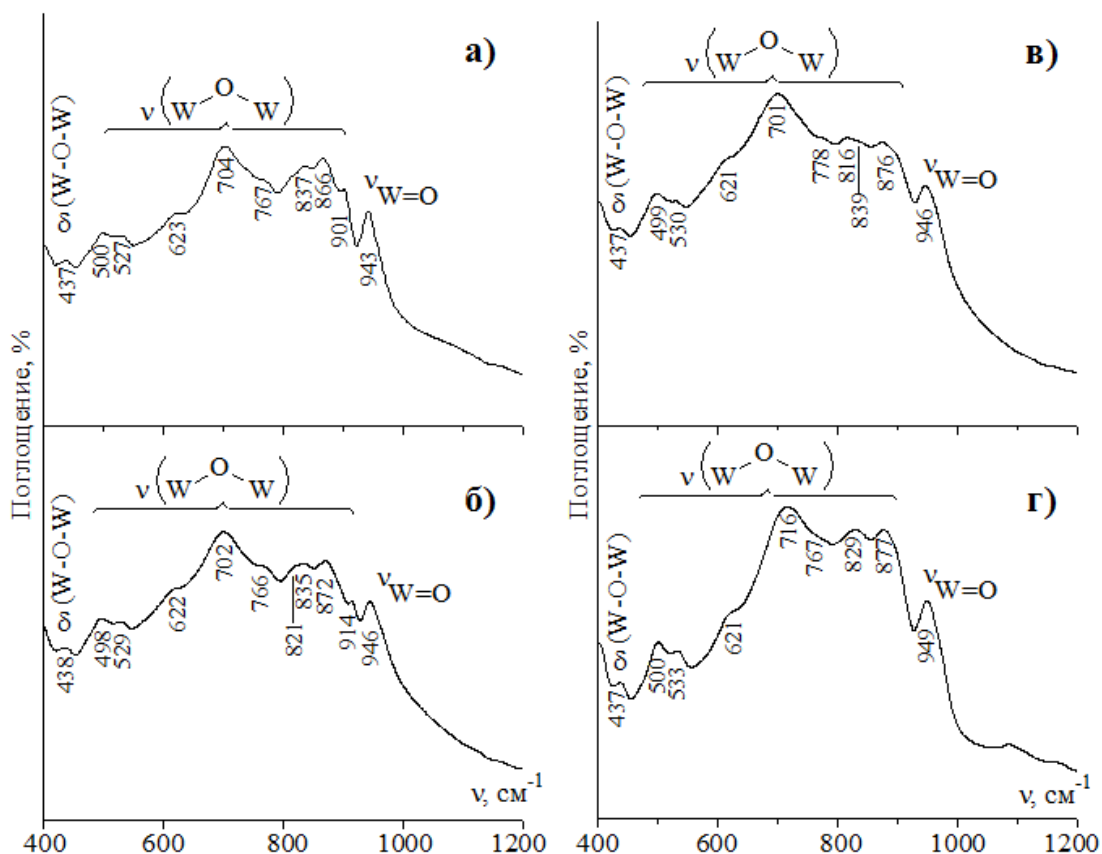


Рис. 1. ИК–спектры синтезированных солей и соли с анионом паравольфрамата Б:
 а) $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$;
 в) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ [14].

Микроскопический анализ показал, что поверхность зерен полученных солей имеет нечеткие размытые края. Размер зерен образцов находится в пределах 300-750 нм (рис. 2).

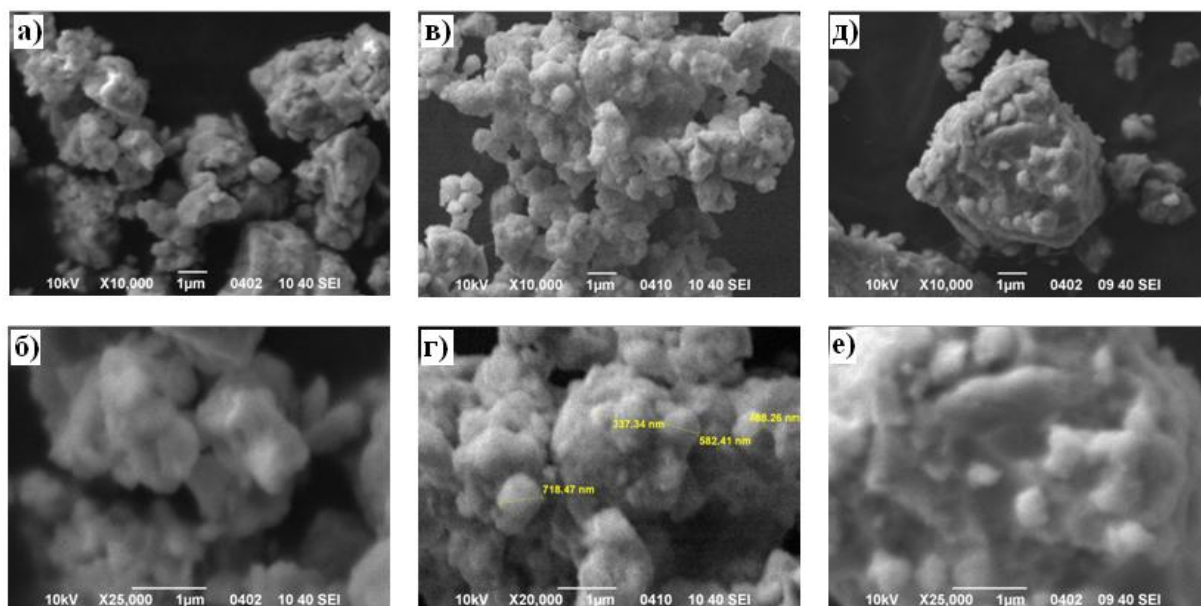


Рис. 2. SEM–изображение поверхности порошков $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: а) $\text{Ln} = \text{Ce}$, $\times 10\,000$ раз; б) $\text{Ln} = \text{Ce}$, $\times 25\,000$ раз; в) $\text{Ln} = \text{Dy}$, $\times 10\,000$ раз; г) $\text{Ln} = \text{Dy}$, $\times 20\,000$ раз; д) $\text{Ln} = \text{Ho}$, $\times 10\,000$ раз; е) $\text{Ln} = \text{Ho}$, $\times 20\,000$ раз

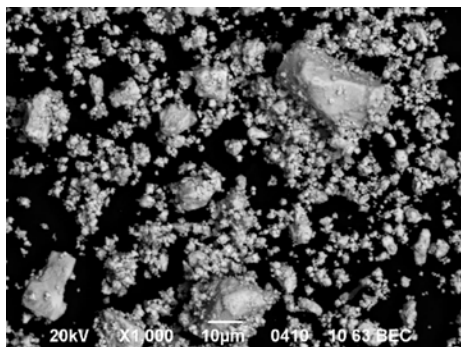


Рис. 3. Контраст поверхности порошка $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ в режиме обратно рассеянных электронов

Равномерный контраст поверхности в режиме ВЕС свидетельствует об однофазности полученных солей (рис. 3).

К аналогичному выводу можно прийти, проанализировав результаты рентгеноспектрального микроанализа. На микрофотографиях порошков солей в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют области с разной морфологией поверхности и наблюдается равномерное распределение элементов Ln (Ln = Ce, Dy, Ho), W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов (рис. 4).

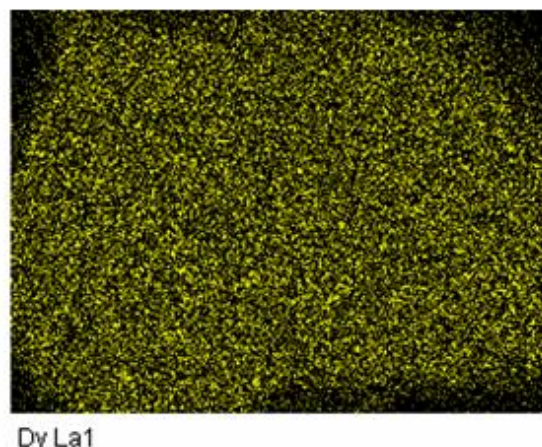
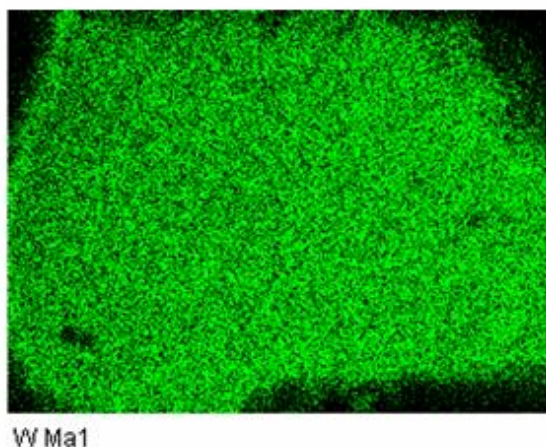
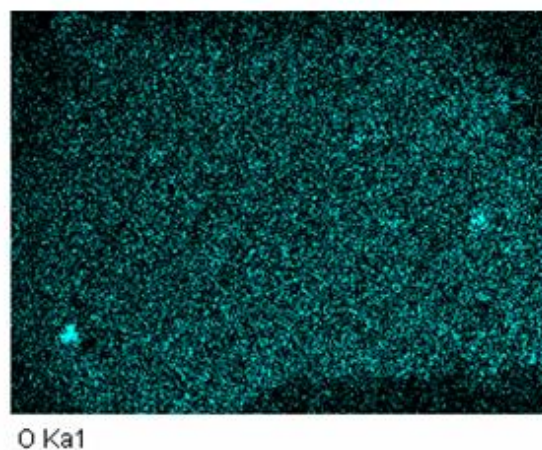
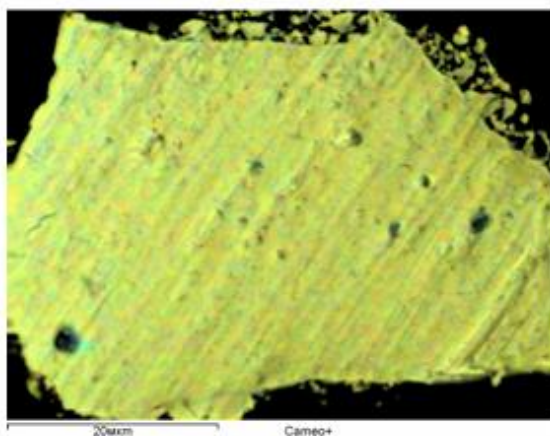


Рис. 4. Изображение поверхности порошка $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении (Dy Lα1, W Mα1, O Kα1).

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 $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$ – Ce : W = 1.00 : 3.70; для $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ – Dy : W = 1.00 : 3.57, для

$\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ho} : \text{W} = 1.00 : 3.61$ (для всех случаев вычисленное соотношение $\text{Ln} : \text{W} = 1.00 : 3.60$).

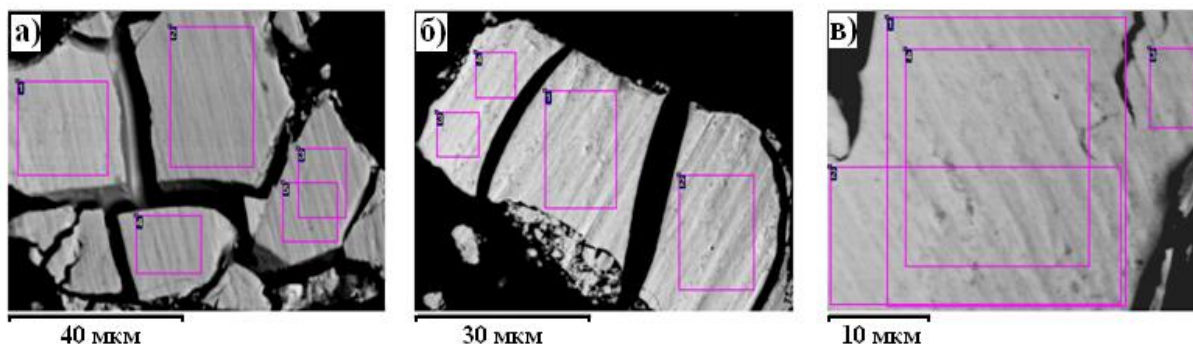


Рис. 5. SEM–ізображення поверхності порошків синтезованих солей: а) $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (прямоугольниками указаны области, в которых выполнен элементный анализ)

Заключение

Таким образом, в представленной работе установлены условия образования и по обменной реакции с паравольфраматом Б натрия синтезованы средние соли церия, диспрозия и гольмия с анионом паравольфрамата Б – $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК–спектроскопического анализа установлено, что в составе синтезованных солей присутствует паравольфрамат Б–анион. Методом сканирующей электронной микроскопии подтверждена однофазность синтезованных солей и показано, что размер зерен образцов находится в пределах 300–750 нм.

Список использованной литературы

1. Исследование строения паравольфраматов лития, натрия и калия методом п.м.р. / Х.И. Лунк, В.Ф. Чуваев, И.Д. Колли, В.И. Спицын // Докл. АН СССР. — 1968. — Т. 181, № 2. — С. 357–360.
2. Rozantsev G.M. Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties / G.M. Rozantsev, S.V. Radio, N.I. Gumerova // Polish J. Chem. — 2008. — Vol. 82, № 11. — P. 2067–2080.
3. Розанцев Г.М. Паравольфраматы редкоземельных элементов цериевой подгруппы / Г.М. Розанцев, В.И. Кривобок, В.Г. Пицюга // Журн. неорган. химии. — 1982. — Т. 27, № 4. — С. 923–925.
4. Патент РФ № 2088531. МПК C01G41/00 C01F17/00 C01G15/00. Способ получения паравольфраматов элементов III группы / Е.Е. Белоусова [UA], Г.М. Розанцев [UA], В.И. Кривобок [UA]; патентообладатель Донецкий гос. ун-тет; № 92009644, заявлено 03.12.1992, опубликовано 27.08.1997.
5. Синтез и некоторые свойства паравольфраматов редкоземельных элементов / Е.С. Разгон, И.В. Шахно, Т.И. Бельская [и др.] // Журн. неорган. химии. — 1980. — Т. 25, № 6. — С. 1479–1483.
6. Синтез и кристаллическая структура кислого паравольфрамата стронция, $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ / Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Н.И. Гумерова [и др.] // Журн. неорган. химии. — 2010. — Т. 55, № 5. — С. 737–745. (Russ. J. Inorg. Chem. — 2010. — Vol. 55, № 5. — P. 683–691).
7. Synthesis and characterization of one- to three-dimensional compounds composed of paradodecatungstate-B cluster and transition metals as linkers / C.-Y. Sun, S.-X. Liu, L.-H. Xie [et al.] // J. Solid State Chem. — 2006. — Vol. 179. — P. 2093–2100.

8. Transition of classic decatungstate to paratungstate: Synthesis, structure and luminescence properties of two paratungstate-based 3-D compounds / L. Yuan, C. Qin, X. Wang [et al.] // Z. Naturforschung. Sect. B. — 2008. — Vol. B63, № 10. — P. 1175–1180.

9. Redrup K.V. Hydrothermal routes to new sodium hydrogen polytungstates / K.V. Redrup, M.T. Weller // Dalton Trans. — 2009. — P. 4468–4472.

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

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

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

13. Взаимодействие нитрата свинца с подкисленными водными растворами вольфрамата натрия / Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Е.Е. Белоусова [и др.] // Вопр. химии хим. технологии. — 2008. — № 6. — С. 111–116.

14. Кристаллическая структура паравольфрамата В никеля $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 37H_2O$ / С.В. Радио, Г.М. Розанцев, В.Н. Баумер [и др.] // Журн. структ. хим. — 2011. — Т. 52, № 1. — С. 115–121. (J. Struct. Chem. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 111–117).

Надійшла до редколегії 24.03.2014.

С.В. Радио СИНТЕЗ СОЛЕЙ ЛАНТАНОЇДІВ ІЗ АНІОНОМ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ В, $Ln_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Ce, Dy, Ho$)

Встановлено умови утворення й із натрій паравольфраму В $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 27H_2O$ синтезовано середні солі Церію (III), Диспрозію (III) й Гольмію (III) з аніоном паравольфраму В — $Ce_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 94H_2O$, $Dy_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 100H_2O$, $Ho_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 54H_2O$. Методом ІЧ-спектроскопії показано належність ізополіаніона у складі виділених солей до структурного типу паравольфраму В. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність синтезованих солей і показано, що розмір зерен зразків знаходиться у межах 300–750 нм.

Ключові слова: паравольфраму В-аніон, Церій, Диспрозій, Гольмій, синтез, ІЧ-спектроскопічний аналіз, морфологія поверхні

S.V. Radio SYNTHESIS OF LANTHANIDE SALTS WITH PARATUNGSTATE B ANION, $Ln_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Ce, Dy, Ho$)

The conditions for the synthesis of novel Ce(III), Dy(III), and Ho(III)-containing salts with paratungstate B anion were determined. By the methods of chemical analysis and FTIR spectroscopy it was shown that $Ce_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 94H_2O$, $Dy_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 100H_2O$, $Ho_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 54H_2O$ were precipitated from $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 27H_2O$ solution after adding the stoichiometric amounts of lanthanide (III) salts. By FTIR spectroscopy, the isopoly anion is shown to belong to the paratungstate B structural type. It was found that single-phase product can not be obtained from acidified up to $Z = v(H^+)/v(WO_4^{2-}) = 1.17$ aqueous solutions of Na_2WO_4 . By the method of scanning electron microscopy it was shown that the grain size of synthesized salts is within the range of 300–750 nm. Homogeneity of the obtained paratungstate B salts was confirmed by the uniform contrast of the surface mode of backscattered electrons.

Key words: paratungstate B anion, Cerium, Dysprosium, Holmium, synthesis, FTIR, surface morphology

Радио Сергей Викторович – канд. хим. наук, заведующий научно-исследовательской частью, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; E-mail: radio@donnu.edu.ua