

УДК 546(786+742):539.26

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б НИКЕЛЯ
 $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$** © 2011 С.В. Радио^{1*}, Г.М. Розанцев¹, В.Н. Баумер², О.В. Шишкин²¹Донецкий национальный университет, Украина²НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины

Статья поступила 8 февраля 2010 г.

Из подкисленного до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,29$ раствора системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ выделены зеленые кристаллы паравольфрамата Б никеля $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40} \times (\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК спектроскопии показана принадлежность изополианиона к структурному типу паравольфрамата Б. Методом рентгеноструктурного анализа проведена расшифровка структуры $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ ($M_f = 3840,36$, моноклинный, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 21,9061(6)$, $b = 14,9297(4)$, $c = 22,1391(6)$ Å, $\beta = 107,609(3)^\circ$, $V = 6901,4(3)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 3,696$ г/см³, $F_{000} = 6944$, $\mu = 21,368$ мм⁻¹, $-33 \leq h \leq 33$, $-22 \leq k \leq 22$, $-33 \leq l \leq 33$; окончательные показатели факторов недостоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,0532$, $wR^2 = 0,0831$ ($R_F = 0,1088$, $wR^2 = 0,0894$ по всем независимым отражениям), $S = 0,978$; CSD-421468).

Ключевые слова: изополивольфрамат, паравольфрамат Б, кристаллическая структура, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Получению и исследованию структур никельсодержащих полиоксометаллатов посвящено ограниченное число работ. Для никеля известно об образовании замещенных гетерополивольфрамат-анионов $[\text{Sb}_2\text{W}_{20}\text{Ni}_2\text{O}_{70}(\text{H}_2\text{O})_6]^{10-}$, в которых атомы никеля занимают позиции вольфрама в октаэдрах WO_6 вольфрам-кислородного каркаса лакунарного производного структуры Кеггина [1], а также об образовании гетерополисоединений $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{7-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ и $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ с несколькими ионами $\text{Ni}(2+)$, в которых они образуют тримерные, тетрамерные и нонамерные структурные фрагменты, соединяющие лакунарные гетерополианионы [2]. Кроме того, сообщается об изучении структуры индивидуальных гетерополимолибдоникелата (2+) $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3] и гетерополивольфрамоникелатов (2+) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 13$ [4], $n = 16$ [5]) со структурой Андерсона—Эванса, в которых никель имеет октаэдрическую координацию из шести гидроксильных групп и находится в центре гетерополианиона.

В то же время из соединений никеля с изополивольфрамат-анионами выделена и структурно охарактеризована соль $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с метавольфрамат-анионом структуры Кеггина [6]. Кроме того, в [4] отмечалось, что в условиях, характерных для получения паравольфраматов Б с кадмием $\text{Na}_8[\{\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и кобальтом $\text{Na}_6[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$, попытка выделить паравольфрамат Б никеля приводила к образованию гетерополисоединения $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

* E-mail: radiosv@rambler.ru

Данная работа продолжает начатое в [5] изучение фазообразования в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и представляет итоги синтеза и определения кристаллической структуры паравольфрамата Б никеля $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. При проведении исследований были использованы водные растворы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда), HNO_3 (хч), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда). Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам: Na_2WO_4 — гравиметрически (гравиметрическая форма WO_3 , $\delta = 0,5\%$) [7]; HNO_3 — кислотно-основным титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\delta = 0,5\%$) [8]; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — гравиметрически (гравиметрическая форма $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, $\delta = 0,5\%$) [9]. Раствор диметилглиоксима ($\omega = 1\%$) для осаждения никеля готовили по описанной в [8] методике, растворяя $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (чда) в 96%-м этаноле.

Методика синтеза $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. Изополивольфраматы никеля получали из растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, подкисленных до кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$ и $1,29$. Для этого к раствору Na_2WO_4 ($C = 0,5230$ моль/л, $V = 19,12$ мл) добавляли рассчитанный объем дистиллированной воды (из расчета, чтобы конечный объем составлял 100 мл) и при интенсивном перемешивании прикапывали раствор HNO_3 ($C = 0,7215$ моль/л; $V = 16,22$ мл для создания $Z = 1,17$ либо $17,89$ мл для создания $Z = 1,29$). Затем приливали раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,5093$ моль/л) до соотношения $C_{\text{W}}:C_{\text{Ni}} = 0,1:0,0625$ при $Z = 1,17$ и $C_{\text{W}}:C_{\text{Ni}} = 0,1:0,0523$ при $Z = 1,29$. Следует отметить, что образование осадков наблюдали приблизительно через 1 месяц после добавления $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Химический анализ выделенных фаз проводили по методике, подробно описанной в [5]. Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при 550°C .

Инструментальные методы исследования. ИК спектры записывали для воздушно-сухого образца, таблетированного в монокристаллическом КВг на ИК спектрометре с преобразователем Фурье FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $\bar{\nu} = 400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ (массовая доля образца в матрице составляла 0,5 %).

Рентгеноструктурное исследование $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ выполнено на монокристалльном дифрактометре Xcalibur-3 (Oxford Diffraction) (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3, ω/θ -сканирование в интервале $7,16 \leq 2\theta \leq 65^\circ$, 130056 измеренных отражений). Расшифровку и уточнение структуры выполняли по программе SHELX-97 [10], часть разупорядоченных молекул воды локализовать не удалось. Для анализа структуры и изготовления рисунков использованы программы WinGX [11] и Ball&Stick [12].

Основные кристаллографические данные: $\text{H}_{76}\text{Ni}_5\text{O}_{79}\text{W}_{12}$, $M_r = 3840,36$, моноклинный, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 21,9061(6)$, $b = 14,9297(4)$, $c = 22,1391(6)\text{ \AA}$, $\beta = 107,609(3)^\circ$, $V = 6901,4(3)\text{ \AA}^3$ при $T = 293\text{ K}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 3,696\text{ г/см}^3$, $F_{000} = 6944$, $\mu = 21,368\text{ мм}^{-1}$, $-33 \leq h \leq 33$, $-22 \leq k \leq 22$, $-33 \leq l \leq 33$, 24679 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,110$), из них 14265 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$; окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,0532$, $wR^2 = 0,0831$ ($R_F = 0,1088$, $wR^2 = 0,0894$ по всем независимым отражениям), $S = 0,978$. Координаты атомов и основные геометрические характеристики структуры приведены в табл. 1 и 2. На рис. 1 показана схема нумерации и эллипсоиды тепловых колебаний в $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в ICSD Database под номером CSD-421468 и может быть получен по запросу на сайте: http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [13, 14], что в подкисленных до $Z = 1,17$ водных растворах вольфрамата натрия происходит образование паравольфрамат Б-аниона по реакции:



Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4, \text{\AA}$) и эквивалентные тепловые поправки ($\times 10^3, \text{\AA}^2$) в структуре
Ni₅[W₁₂O₄₀(OH)₂]·37H₂O

| Атом | x | y | z | U _{eq} * | Атом | x | y | z | U _{eq} * |
|-------|---------|----------|---------|-------------------|-------|---------|----------|----------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| W(1) | 1576(1) | 4783(1) | 7194(1) | 12(1) | O(33) | 669(2) | 5781(4) | 5637(2) | 17(1) |
| W(2) | 1918(1) | 9233(1) | 7660(1) | 10(1) | O(34) | 1969(3) | 3760(4) | 7355(3) | 22(1) |
| W(3) | 1086(1) | 8451(1) | 6235(1) | 12(1) | O(35) | 3304(3) | 5078(4) | 6844(3) | 25(1) |
| W(4) | 3082(1) | 6014(1) | 7195(1) | 10(1) | O(36) | 1796(2) | 5888(4) | 5367(2) | 17(1) |
| W(5) | 3908(1) | 6809(1) | 8624(1) | 13(1) | O(37) | 466(2) | 8820(4) | 5601(3) | 22(1) |
| W(6) | 3416(1) | 10456(1) | 7651(1) | 12(1) | O(38) | 2857(3) | 9451(4) | 5624(3) | 27(2) |
| W(7) | 3716(1) | 8081(1) | 7341(1) | 11(1) | O(39) | 2216(3) | 10714(4) | 6071(3) | 25(2) |
| W(8) | 1284(1) | 7163(1) | 7514(1) | 10(1) | O(40) | 2826(3) | 4528(4) | 8765(3) | 28(2) |
| W(9) | 1462(1) | 6106(1) | 5975(1) | 11(1) | O(41) | 5662(3) | 10096(4) | 9497(3) | 27(2) |
| W(10) | 3529(1) | 9150(1) | 8871(1) | 12(1) | O(42) | 2155(3) | 5728(4) | 9232(3) | 23(1) |
| W(11) | 2560(1) | 9652(1) | 6256(1) | 13(1) | O(43) | 4537(3) | 6443(4) | 9243(3) | 26(2) |
| W(12) | 2446(1) | 5574(1) | 8590(1) | 14(1) | O(44) | 1847(3) | 12182(4) | 6589(3) | 35(2) |
| Ni(1) | 0 | 5000 | 5000 | 18(1) | O(45) | 2933(3) | 10260(4) | 10547(3) | 36(2) |
| Ni(2) | 2496(1) | 9258(1) | 9928(1) | 17(1) | O(46) | 3153(3) | 13038(4) | 8250(3) | 31(2) |
| Ni(3) | 5000 | 10000 | 10000 | 20(1) | O(47) | -385(3) | 5641(4) | 7423(3) | 37(2) |
| Ni(4) | 21(1) | 6402(1) | 8229(1) | 20(1) | O(48) | 2022(3) | 8325(4) | 9277(2) | 29(2) |
| Ni(5) | 2493(1) | 12619(1) | 7421(1) | 18(1) | O(49) | 3041(3) | 8349(4) | 10543(3) | 30(2) |
| Ni(6) | 4993(1) | 8885(1) | 6650(1) | 21(1) | O(50) | 632(3) | 5349(4) | 8572(3) | 33(2) |
| O(1) | 1910(2) | 7984(3) | 7093(2) | 9(1) | O(51) | 419(3) | 7184(4) | 9003(3) | 29(2) |
| O(2) | 1303(2) | 8385(3) | 7816(2) | 14(1) | O(52) | 1968(3) | 10272(4) | 9352(3) | 31(2) |
| O(3) | 1972(2) | 6831(3) | 8141(2) | 15(1) | O(53) | 4676(3) | 8023(4) | 5897(3) | 33(2) |
| O(4) | 3703(2) | 6868(3) | 7045(2) | 11(1) | O(54) | -601(3) | 7450(5) | 7878(3) | 43(2) |
| O(5) | 1188(2) | 9372(3) | 6810(2) | 13(1) | O(55) | 1948(3) | 12019(4) | 7933(3) | 42(2) |
| O(6) | 1357(2) | 6242(3) | 6936(2) | 11(1) | O(56) | 3023(3) | 13231(4) | 6905(3) | 48(2) |
| O(7) | 3016(2) | 8415(3) | 6731(2) | 16(1) | O(57) | 5683(3) | 9360(4) | 6275(3) | 35(2) |
| O(8) | 2435(2) | 9721(3) | 7205(2) | 12(1) | O(58) | 5309(3) | 9732(4) | 7424(3) | 43(2) |
| O(9) | 668(2) | 7743(4) | 6683(2) | 19(1) | O(59) | 643(3) | 4818(4) | 4494(3) | 31(2) |
| O(10) | 4324(2) | 7521(3) | 8173(2) | 16(1) | O(60) | 5280(4) | 8679(4) | 10234(4) | 52(2) |
| O(11) | 3386(2) | 10104(4) | 6825(2) | 15(1) | O(61) | 4343(3) | 9854(5) | 6190(4) | 45(2) |
| O(12) | 3669(2) | 7914(4) | 8967(2) | 18(1) | O(62) | 5626(3) | 7921(5) | 7103(3) | 39(2) |
| O(13) | 3200(2) | 9332(4) | 9488(2) | 19(1) | O(63) | -625(3) | 5949(5) | 8656(3) | 46(2) |
| O(14) | 1809(2) | 8946(3) | 6005(2) | 16(1) | O(64) | 371(3) | 3893(4) | 5549(3) | 37(2) |
| O(15) | 3636(2) | 9018(3) | 7914(2) | 13(1) | O(65) | 5418(3) | 11340(4) | 8594(3) | 28(2) |
| O(16) | 2552(2) | 8747(3) | 8274(2) | 16(1) | O(66) | 1619(3) | 6914(4) | 9789(3) | 31(2) |
| O(17) | 2550(2) | 5523(3) | 7636(2) | 13(1) | O(67) | 3436(3) | 8178(4) | 5131(3) | 26(2) |
| O(18) | 3109(2) | 7273(3) | 7768(2) | 11(1) | O(68) | 523(3) | 6078(4) | 3557(3) | 31(2) |
| O(19) | 1618(2) | 5142(3) | 8022(2) | 15(1) | O(69) | -257(3) | 8642(5) | 7091(4) | 46(2) |
| O(20) | 3800(2) | 5858(3) | 8032(2) | 15(1) | O(70) | 5346(4) | 6659(6) | 7955(4) | 67(2) |
| O(21) | 3224(2) | 10280(3) | 8434(2) | 17(1) | O(71) | 6553(4) | 8243(6) | 10832(4) | 63(1) |
| O(22) | 1759(2) | 4982(3) | 6419(2) | 17(1) | O(72) | 5332(4) | 8782(6) | 8521(4) | 63(1) |
| O(23) | 4312(2) | 9503(4) | 9220(2) | 20(1) | O(73) | 366(4) | 3429(6) | 3670(4) | 63(1) |
| O(24) | 1699(2) | 10177(3) | 8031(2) | 17(1) | O(74) | 1741(4) | 3479(6) | 5640(4) | 63(1) |
| O(25) | 643(2) | 6809(3) | 7773(2) | 18(1) | O(75) | 3446(6) | 12129(8) | 6193(5) | 63(1) |
| O(26) | 2448(2) | 6480(3) | 6574(2) | 17(1) | O(76) | 605(6) | 2099(8) | 5264(6) | 63(1) |
| O(27) | 4344(2) | 8472(4) | 7068(2) | 19(1) | O(77) | 814(6) | 4841(8) | 9774(5) | 63(1) |

О к о н ч а н и е т а б л . 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------|---------|----------|---------|-------|-------|----------|-----------|-----------|-------|
| O(28) | 4218(3) | 10750(4) | 7939(3) | 26(2) | O(78) | 5696(7) | 5711(9) | 10000(6) | 63(1) |
| O(29) | 3176(2) | 6311(4) | 8854(2) | 16(1) | O(79) | 1398(6) | 12902(8) | 8699(5) | 63(1) |
| O(30) | 3022(3) | 11488(4) | 7489(3) | 22(1) | O(80) | 2994(12) | 3944(16) | 9959(11) | 63(1) |
| O(31) | 1332(2) | 7340(3) | 5896(2) | 15(1) | O(81) | 3500(40) | 13380(50) | 5380(40) | 63(1) |
| O(32) | 783(2) | 4491(4) | 6902(3) | 23(1) | O(82) | 2738(11) | 11970(14) | 10043(10) | 63(1) |

* U_{eq} определены как 1/3 следа ортогонализованного тензора U_{ij} .

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å в структуре $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$

| Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|------------|----------|-------------|----------|---------------|----------|
| W(1)—O(32) | 1,715(5) | W(6)—O(8) | 2,348(4) | W(12)—O(17) | 2,194(5) |
| W(1)—O(34) | 1,737(5) | W(7)—O(27) | 1,761(5) | W(12)—O(3) | 2,228(5) |
| W(1)—O(19) | 1,884(5) | W(7)—O(7) | 1,781(5) | Ni(1)—O(33) | 2,060(5) |
| W(1)—O(22) | 1,899(5) | W(7)—O(4) | 1,923(5) | Ni(1)—O(59) | 2,064(6) |
| W(1)—O(6) | 2,265(5) | W(7)—O(15) | 1,933(5) | Ni(1)—O(64) | 2,067(6) |
| W(1)—O(17) | 2,338(5) | W(7)—O(10) | 2,094(5) | Ni(2)—O(49) | 2,034(6) |
| W(2)—O(24) | 1,769(5) | W(7)—O(18) | 2,209(5) | Ni(2)—O(48) | 2,048(6) |
| W(2)—O(16) | 1,777(5) | W(8)—O(25) | 1,752(5) | Ni(2)—O(45) | 2,058(6) |
| W(2)—O(8) | 1,877(5) | W(8)—O(3) | 1,783(5) | Ni(2)—O(13) | 2,060(5) |
| W(2)—O(2) | 1,955(5) | W(8)—O(6) | 1,917(5) | Ni(2)—O(36)#1 | 2,061(5) |
| W(2)—O(5) | 2,079(4) | W(8)—O(2) | 1,940(5) | Ni(2)—O(52) | 2,089(6) |
| W(2)—O(1) | 2,246(4) | W(8)—O(9) | 2,110(5) | Ni(3)—O(23)#2 | 2,057(5) |
| W(3)—O(37) | 1,722(5) | W(8)—O(1) | 2,241(5) | Ni(3)—O(23) | 2,057(5) |
| W(3)—O(5) | 1,842(5) | W(9)—O(33) | 1,741(5) | Ni(3)—O(60)#2 | 2,083(7) |
| W(3)—O(9) | 1,868(5) | W(9)—O(36) | 1,744(5) | Ni(3)—O(60) | 2,083(7) |
| W(3)—O(14) | 1,949(5) | W(9)—O(31) | 1,865(5) | Ni(3)—O(41) | 2,085(6) |
| W(3)—O(31) | 1,960(5) | W(9)—O(22) | 1,954(5) | Ni(3)—O(41)#2 | 2,085(6) |
| W(3)—O(1) | 2,297(4) | W(9)—O(6) | 2,219(5) | Ni(4)—O(25) | 2,019(5) |
| W(4)—O(35) | 1,739(6) | W(9)—O(26) | 2,235(5) | Ni(4)—O(51) | 2,039(6) |
| W(4)—O(26) | 1,773(5) | W(10)—O(23) | 1,736(5) | Ni(4)—O(63) | 2,040(7) |
| W(4)—O(17) | 1,881(5) | W(10)—O(13) | 1,749(5) | Ni(4)—O(50) | 2,055(6) |
| W(4)—O(4) | 1,967(5) | W(10)—O(12) | 1,872(5) | Ni(4)—O(54) | 2,066(7) |
| W(4)—O(20) | 2,050(5) | W(10)—O(21) | 1,958(5) | Ni(4)—O(47) | 2,074(6) |
| W(4)—O(18) | 2,259(5) | W(10)—O(15) | 2,209(5) | Ni(5)—O(30) | 2,027(5) |
| W(5)—O(43) | 1,712(5) | W(10)—O(16) | 2,231(5) | Ni(5)—O(34)#3 | 2,035(5) |
| W(5)—O(10) | 1,872(5) | W(11)—O(38) | 1,740(6) | Ni(5)—O(44) | 2,060(6) |
| W(5)—O(20) | 1,897(5) | W(11)—O(39) | 1,751(6) | Ni(5)—O(46) | 2,060(6) |
| W(5)—O(12) | 1,953(5) | W(11)—O(14) | 1,890(5) | Ni(5)—O(56) | 2,072(7) |
| W(5)—O(29) | 1,970(5) | W(11)—O(11) | 1,985(4) | Ni(5)—O(55) | 2,081(7) |
| W(5)—O(18) | 2,264(4) | W(11)—O(8) | 2,201(5) | Ni(6)—O(27) | 2,013(5) |
| W(6)—O(28) | 1,734(6) | W(11)—O(7) | 2,208(5) | Ni(6)—O(62) | 2,039(7) |
| W(6)—O(30) | 1,749(5) | W(12)—O(42) | 1,739(6) | Ni(6)—O(53) | 2,053(6) |
| W(6)—O(11) | 1,884(5) | W(12)—O(40) | 1,756(6) | Ni(6)—O(57) | 2,060(6) |
| W(6)—O(21) | 1,923(5) | W(12)—O(29) | 1,884(5) | Ni(6)—O(61) | 2,068(7) |
| W(6)—O(15) | 2,238(5) | W(12)—O(19) | 1,977(5) | Ni(6)—O(58) | 2,073(6) |

Примечание. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 $x, -y+3/2, z+1/2$; #2 $-x+1, -y+2, -z+2$; #3 $x, y+1, z$.

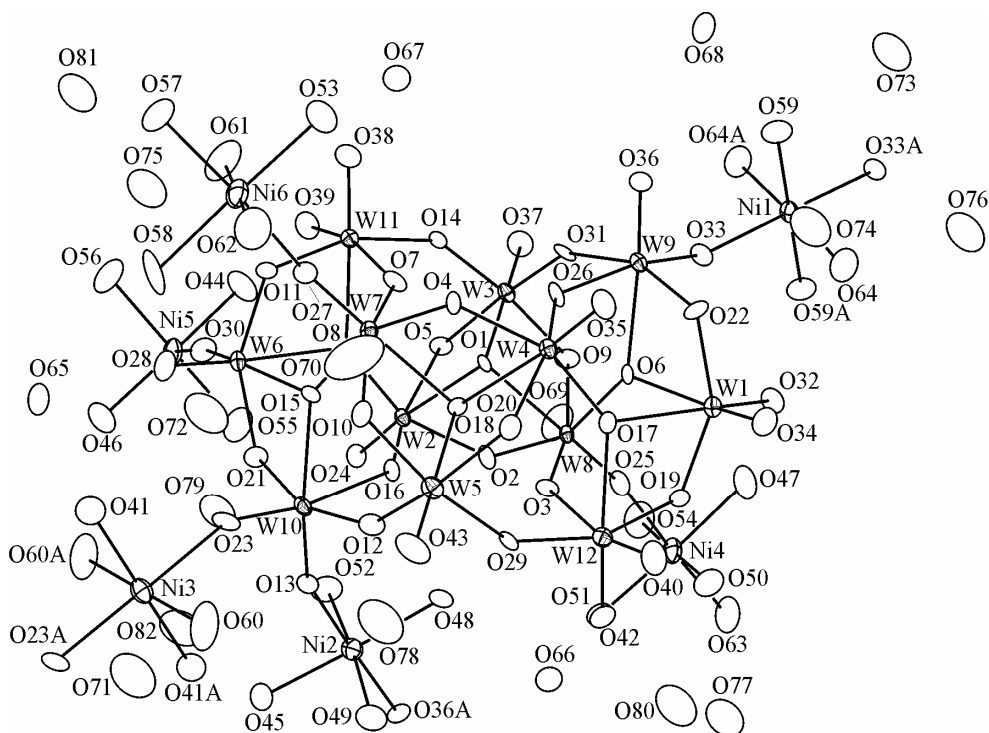
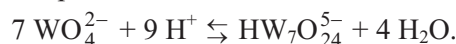


Рис. 1. Структура основной структурной единицы в $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (симметрически эквивалентные атомы помечены буквой А).

Атомы Ni1 и Ni3 занимают частные положения в центрах симметрии; позиции молекул воды O75—O82 заполнены частично, суммарный коэффициент заполнения для них равен 4

В то же время, в подкисленных до $Z = 1,29$ водных растворах Na_2WO_4 происходит образование гидрогептавольфрамат-аниона по реакции:



Показано [14], что со временем в подкисленном до $Z = 1,29$ растворе происходит гидролитическое превращение $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ в протонированные формы аниона паравольфрамата Б:



Эти данные были взяты за основу при установлении возможности выделения неописанных ранее паравольфраматов с катионами никеля ($2+$).

Установлено, что из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $Z = 1,17$ происходит образование зеленого осадка, химический анализ которого показывает соотношение компонентов $\text{NiO}:\text{WO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2,28:6,99$. ИК спектр выделенной фазы (рис. 2, а) в области колебаний вольфрам-кислородного каркаса ($400\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$) имеет сходство с ИК спектрами солей с гетерополианионом структуры Андерсона—Эванса $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ [5] и паравольфрамата Б $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ [14, 15]. Следовательно, можно предположить образование смеси $0,10\text{Ni}_2 \cdot [\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O} + 0,14\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (найдено (вычислено), мас. %: NiO 10,22 (10,26), WO_3 72,35 (72,61), H_2O 17,22 (17,13)).

В случае растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $Z = 1,29$ происходит образование зеленых кристаллов, химический анализ которых показывает соотношение компонентов $\text{NiO}:\text{WO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2,47:7,80$. При этом следует отметить, что если подкисленный до $Z = 1,29$ раствор вольфрамата натрия выдержать 2 месяца и затем добавить нитрат никеля, то спустя 1 месяц происходит образование зеленых кристаллов, химический анализ которых показывает соотношение компонентов $\text{NiO}:\text{WO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2,65:7,38$. ИК спектры выделенных фаз (см. рис. 2, б, в) аналогичны описанному в [15] ИК спектру паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$.

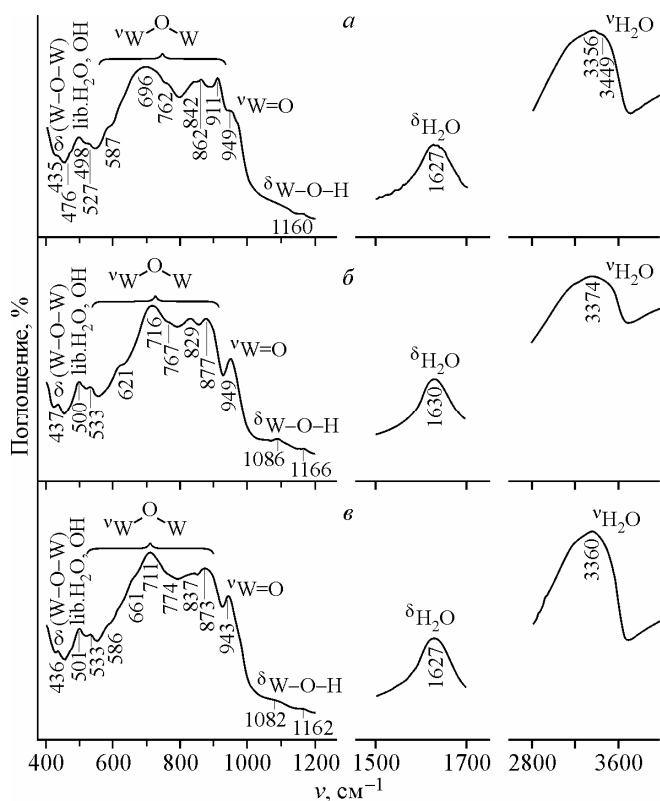


Рис. 2. ИК спектры: *a* — смеси $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40} \times (\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$, выделенной при $Z = 1,17$; *b* — $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,29$); *c* — $\text{Ni}_{4,5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1,29$)

$\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Это свидетельствует о наличии в полученных солях анионов $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ и позволяет приписать формулы среднего и кислого паравольфрамата Б никеля: $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (найдено (вычислено), мас. %: NiO 9,51 (9,72), WO_3 72,81 (72,45), H_2O 17,88 (17,83)). $\text{Ni}_{4,5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (найдено (вычислено), мас. %: NiO 9,01 (9,03), WO_3 74,03 (74,75), H_2O 16,04 (16,22)).

Следует отметить, что попытка выделить гидрогептавольфрамат никеля $\text{Ni}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $Z = 1,29$ добавлением ацетона (50 % по объему) приводит к образованию стеклообразного осадка зеленого цвета с соотношением компонентов $\text{NiO}:\text{WO}_3:\text{H}_2\text{O} =$

$= 1:3,35:8,33$. Неразрешенный ИК спектр и отсутствие рефлексов на рентгенограмме не дают возможности однозначно идентифицировать данный осадок.

Для проведения рентгеноструктурного анализа был взят монокристалл $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$, расшифровка структуры которого показала, что все атомы металлов в структуре находятся в октаэдрическом окружении. Как и в подобном кобальтовом паравольфрамате $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$, отличающимся содержанием кристаллизационной воды [16], в структуре $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются анионы $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, построенные из октаэдров WO_6 и окруженные октаэдрами NiO_6 и молекулами воды. Строение структурной единицы в $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ показано на рис. 1. Расстояния W—O лежат в пределах

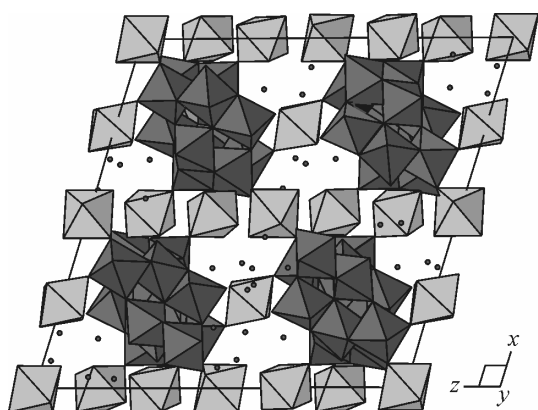


Рис. 3. Проекция структуры $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси y (октаэдры NiO_6 обозначены светло-серым, WO_6 — темно-серым, атомы кислорода молекул воды — точками)

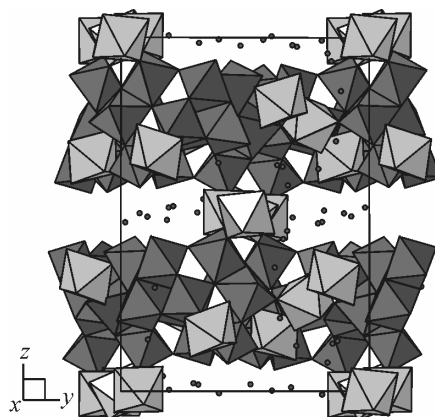


Рис. 4. Проекция структуры $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси x (октаэдры NiO_6 обозначены светло-серым цветом, WO_6 — темно-серым, атомы кислорода молекул воды — точками)

1,715—2,348 Å (см. табл. 2). Углы в WO_6 лежат в пределах 70,8—103,8° и 150,7—178,7°, что свидетельствует о значительном искажении этих октаэдров. В октаэдрах NiO_6 расстояния Ni—O находятся в пределах 2,013—2,089 Å (см. табл. 2) и углы O—Ni—O в пределах 86,6—94,0° и 175,4—180,0°. На рис. 3 показана проекция структуры $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. При помощи октаэдров NiO_6 происходит "сшивка" паравольфрамат Б-анионов в трехмерную структуру, как и в структуре [16], однако, по сравнению с последней, октаэдры NiO_6 упакованы более регулярно — они расположены в основном в кристаллографических плоскостях (1 0 0) либо в каналах вдоль направления [1 0 0]. В результате этого в структуре наблюдаются полости вдоль [1 0 0], в которых находятся только молекулы воды (рис. 4), часть из которых разупорядочена (атомы O73—O82 в табл. 1).

Таким образом, установлена возможность выделения индивидуального паравольфрамата Б никеля $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $Z = 1,29$. Выделенная соль охарактеризована методами химического анализа, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bosing M., Loose I., Pohlmann H., Krebs B. // Chem.-A. Eur. J. — 1997. — 3, N 8. — P. 1232.
2. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Galan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J. // Inorg. Chem. — 1999. — 38, N 1. — P. 55.
3. Lee U., Joo H.-C., Kwon J.-S. // Acta Crystallogr. Sect. E. — 2002. — E58. — P. i6.
4. Sun C.-Y., Liu S.-X., Xie L.-H. et al. // J. Solid State Chem. — 2006. — 179, N 7. — P. 2093.
5. Розанцев Г.М., Радио С.В., Гумерова Н.И. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — 50, № 2. — С. 311. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I. et al. // J. Struct. Chem. — 2009. — 50, N 2. — P. 296.
6. Wang J., Ren Q., Zhao J., Niu J. // J. Coord. Chem. — 2008. — 61, N 2. — P. 192.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — Л.: Химия, 1965. — С. 597 — 602.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — С. 87 — 88, 227 — 230.
9. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Химия, 1966. — С. 460 — 463.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. — 2008. — 64. — P. 112.
11. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — 32, N 4. — P. 837.
12. Ozawa T.C., Kang S.J. // J. Appl. Crystallogr. — 2004. — 37, N 4. — P. 679.
13. Cruywagen J.J., Merve F.I. Van der // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1987. — N 7. — P. 1701.
14. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I. // Pol. J. Chem. — 2008. — 82, N 11. — P. 2067.
15. George B.L., Aruldas G., Botto I.L. // J. Mater. Sci. Lett. — 1992. — 11, N 21. — P. 1421 — 1423.
16. Žák Z., Perůtka J., Havel J. et al. // J. Alloys and Comp. — 1998. — 281, N 2. — P. 169.