

УДК 546(776:742):548.73

**ГЕТЕРОПОЛИГЕКСМОЛИБДОНИКЕЛАТ(II) НАТРИЯ
Na₄[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈]·16H₂O С АНИОНОМ СО СТРУКТУРОЙ АНДЕРСОНА:
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**

Н.И. Гумерова¹, Н.А. Мельник¹, Г.М. Розанцев¹, В.Н. Баумер^{2,3}, С.В. Радио¹

¹Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: radio@donnu.edu.ua

²ГНУ НТК "Институт монокристаллов" НАН, Харьков, Украины³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

Статья поступила 22 мая 2014 г.

Определены условия образования гетерополигексамолибдоникелата (II) натрия Na₄[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈]·16H₂O (**I**) в подкисленном до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{MoO}_4^{2-}) = 1,00$ растворе системы Ni(NO₃)₂—Na₂MoO₄—HNO₃—H₂O. Синтезированная соль **I** исследована методами химического анализа, РСА, РФА, термического анализа и ИК спектроскопии. Показана принадлежность структуры гетерополианиона к типу Андерсона. Проведено рентгеноструктурное исследование **I** ($M_r = 1404,61$, триклинный, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8,0586(4)$, $b = 10,5445(6)$, $c = 12,1374(5)$ Å, $\alpha = 69,557(5)$, $\beta = 70,604(4)$, $\gamma = 84,123(4)^\circ$, $V = 911,45(8)$ Å³) и установлена его изоструктурность с Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O. В структуре **I** все атомы металлов находятся в октаэдрическом окружении: координационная сфера гетероатома Ni состоит из OH-групп, Mo — из атомов O и OH-групп, атомы Na соединены с гетерополианионом через терминальные атомы O полианиона и окружены молекулами воды. При упаковке в кристалл анионы [Ni(OH)₆Mo₆O₁₈]⁴⁺ располагаются в плоскостях, параллельных (1 $\bar{1}$ 0), и слои полианионов чередуются со слоями sdвоенных октаэдров [Na₂(μ-H₂O)₂(H₂O)₆(O)₂] в направлении оси *у*.

DOI: 10.15372/JSC20150515

Ключевые слова: гетерополисоединение, молибдат, структура Андерсона, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

Анион со структурой Андерсона [H_{*x*}XM₆O₂₄]^{*n*-} состоит из шести, связанных ребрами искаженных октаэдров MO₆ (M = Mo, W), расположенных вокруг центрального октаэдра, содержащего гетероатом. Известны два типа структур полианионов, построенных из семи связанных ребрами октаэдров MO₆. Считалось, что планарную структуру могут иметь гептамолибдатоанионы [Mo₇O₂₄]⁶⁻ и гексамолибдоидатоанионы [Mo₆O₂₄]⁵⁻, однако позже было установлено, что [Mo₇O₂₄]⁶⁻ имеет изогнутую структуру [1]. Впервые планарная структура была установлена методом РСА для [TeMo₆O₂₄]⁶⁻ [2].

В [3] была предложена классификация анионов [H_{*x*}XM₆O₂₄]^{*n*-} по числу протонов (*x*), которые соединены с центральным октаэдром XO₆, включающая три группы: класс А (*x* = 0), В (*x* = 6) и С (*x* = 0—5). Класс А [XO₆M₆O₁₈]^{*m*-} характерен для гетерополимолибдотеллуриатов [TeO₆Mo₆O₁₈]⁶⁻ и гетерополимолибдоидатов [IO₆Mo₆O₁₈]⁵⁻, а также для вольфраматов с гетероатомами Sb^V и Mn^{IV}. Соединения с анионом класса В [X(OH)₆M₆O₁₈]^{*m*-} (X = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II},

Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Al^{III} , Ga^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{III} , Rh^{III}) наиболее многочисленны и структурно охарактеризованы. Представителями класса С являются $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(8-n)-}$ ($n = 0-5$), которые имеют либо планарную структуру Андерсона $\alpha\text{-XM}_6\text{O}_{24}$, либо непланарную структуру Линдквиста $\beta\text{-XM}_6\text{O}_{24}$.

Описан ряд соединений с анионом Андерсона класса В, в которых гетероатомом выступает ион Ni^{2+} : $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4], $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5], $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6], $[\text{Himi}]_2[\text{Ni}(\text{imi})_3(\text{H}_2\text{O})\{\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (imi — имидазол) [7] и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [8].

В данной работе представлены итоги синтеза гетерополисоединения $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ с анионом со структурой Андерсона в результате самосборки из MoO_4^{2-} и Ni^{2+} в подкисленном водном растворе. Полученное гетерополисоединение изучено методами рентгеноструктурного, ИК спектроскопического, термического и рентгенофазового анализа. Установлена его изоструктурность с ранее описанным [8] гетерополигексавольфрамоникелатом(II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. При проведении исследований использованы HNO_3 (ХЧ), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА). Установление точных концентраций растворов проводили по стандартным методикам: HNO_3 — кислотнo-основным титрованием точных навесок $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\delta = 0,5\%$) [9]; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — гравиметрически (в форме $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, $\delta = 0,5\%$) [10]. Раствор диметилглиоксима ($\omega = 1\%$) для осаждения никеля готовили растворением $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (ЧДА) в 96%-ом этаноле.

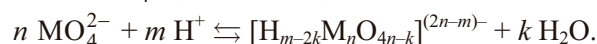
Методика синтеза и анализа $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (I). Для синтеза I навеску $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,4195 г, 0,01 моль) растворяли в 70,67 мл H_2O , затем по каплям при перемешивании добавляли раствор HNO_3 ($C = 0,4411$ моль/л, $V = 22,67$ мл) до значения кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,00$. К полученному раствору при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,2504$ моль/л, $V = 6,66$ мл). Раствор зеленого цвета термостатировали при $T = 65^\circ\text{C}$ и перемешивали 30 мин, в результате чего он приобретал голубую окраску. Далее раствор оставляли при комнатной температуре плотно закрытым и через 2 недели наблюдали образование белого ватоподобного осадка и голубого порошка, которые в течение 15 дней полностью превращались в ярко-голубые кристаллы. Кристаллы отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и подвергали химическому анализу. Содержание молибдена определяли гравиметрически в виде PbMoO_4 ($\delta = 0,5\%$) [10], содержание $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Na}(\text{I})$ устанавливали аналогично [8]. Содержание H_2O в I определяли прокаливанием точных навесок при 500°C .

Инструментальные методы исследования. ИК спектр записывали для воздушно-сухого образца I, таблетированного в монокристаллическом KBr, на ИК спектрометре FTIR Spectrum VХII (Perkin—Elmer) в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ (мас.% образца в матрице составлял 0,5%). Термический анализ I проводили на дериватографе Q 1500 в режиме линейного повышения температуры в диапазоне $20-525^\circ\text{C}$ (скорость повышения температуры $5^\circ/\text{мин}$; тигель керамический без крышки).

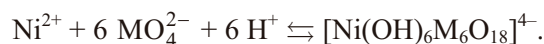
Рентгеноструктурное исследование I выполняли на монокристалльном дифрактометре Xcalibur-3 (Oxford Diffraction) (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3, ω/θ -сканирование в интервале $3,41 \leq \theta \leq 31,82^\circ$, 14726 измеренных отражений, из которых 5418 независимых ($R_{\text{int}} = 0,036$) и 4262 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$). Расшифровку и уточнение структуры выполняли по программе SHELX-97 [11]. Для анализа структуры и изготовления рисунков использованы программы WinGX [12] и Ball&Stick [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общее уравнение образования изополианионов (ИПА) в подкисленных водных растворах индивидуальных оксоанионов MO_4^{2-} ($M = \text{Mo}, \text{W}$) имеет вид:



Следует отметить, что состав образующихся в растворе изополичастиц для молибдена и вольфрама при одинаковом мольном отношении $\nu(\text{H}^+) : \nu(\text{MO}_4^{2-})$ различен [14—17]. Однако, как показано в [8, 18, 19], добавление Ni^{2+} к подкисленным до $Z = 1,00$ водным растворам ортомолибдат- и ортовольфрамат-анионов приводит к его взаимодействию как с тетраоксоанионами, так и с образующимися в растворе ИПА, и формированию планарных гетерополианионов $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ со структурой Андерсона, отличающихся по строению от индивидуальных ИПА:



Для синтеза $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ **I** использовали подход, реализованный в [8]. Однако оказалось, что в случае с Na_2MoO_4 , в отличие от Na_2WO_4 , раствор исходных реагентов,

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 $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**I**)

Атом	x	y	z	U_{eq}^*	Атом	x	y	z	U_{eq}^*
Mo(1)	1518(1)	7335(1)	7227(1)	25(1)	O(18)	2640(1)	11393(1)	10270(1)	40(1)
Mo(2)	2963(1)	7259(1)	9499(1)	23(1)	O(19)	6950(1)	11201(1)	8124(1)	42(1)
Mo(3)	1307(1)	5003(1)	12315(1)	24(1)	O(20)	4065(1)	13695(1)	7361(1)	44(1)
Ni(1)	0	5000	10000	19(1)	H(1)	1873(1)	4579(1)	7962(2)	28
Na(1)	2203(1)	11378(1)	5879(1)	39(1)	H(2)	-462(1)	7576(1)	9391(4)	28
Na(2)	3927(1)	11292(1)	8216(1)	37(1)	H(3)	3072(1)	4485(1)	10175(3)	28
O(1)	1078(1)	5105(1)	8207(1)	24(1)	H(13A)	2509(1)	11942(2)	3428(1)	46
O(2)	396(1)	7056(1)	9236(1)	24(1)	H(13B)	4142(1)	12207(1)	3377(2)	46
O(3)	2298(1)	5057(1)	10349(1)	23(1)	H(14A)	-1365(1)	12826(1)	5413(1)	55
O(4)	3452(1)	7071(1)	7911(1)	29(1)	H(14B)	-1154(2)	11925(1)	6463(1)	55
O(5)	1508(1)	6887(1)	11247(1)	26(1)	H(15A)	70(1)	11087(1)	8156(2)	46
O(6)	810(1)	3103(1)	12683(1)	28(1)	H(15B)	978(2)	12234(1)	7849(2)	46
O(7)	2767(2)	7076(1)	5863(1)	38(1)	H(16A)	5638(2)	11509(1)	5585(1)	51
O(8)	1282(2)	9050(1)	6825(1)	40(1)	H(16B)	5604(2)	10206(1)	6205(4)	51
O(9)	2808(2)	8979(1)	9143(1)	37(1)	H(17A)	3501(2)	13954(2)	4452(1)	70
O(10)	5015(1)	6900(1)	9664(1)	34(1)	H(17B)	2316(1)	14073(1)	5499(1)	70
O(11)	3360(1)	4788(1)	12482(1)	36(1)	H(18A)	3256(1)	11973(1)	10311(1)	48
O(12)	-12(2)	5285(1)	13646(1)	35(1)	H(18B)	3133(2)	10640(1)	10507(2)	48
O(13)	3346(1)	11595(1)	3712(1)	38(1)	H(19A)	7341(1)	11707(1)	8398(1)	50
O(14)	-585(1)	12445(1)	5745(1)	46(1)	H(19B)	7558(1)	10488(1)	8241(1)	50
O(15)	1102(1)	11391(1)	7965(1)	38(1)	H(20A)	4782(1)	14225(1)	7372(1)	53
O(16)	5018(1)	10917(1)	6237(1)	42(1)	H(20B)	4133(1)	13916(1)	6604(1)	53
O(17)	3317(1)	13749(1)	5225(1)	58(1)					

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

Длины связей d , Å и углы ω , град. в структуре I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Mo(1)—O(8)	1,7087(12)	Mo(3)—O(11)	1,7155(12)	Na(1)—O(13)	2,4155(11)
Mo(1)—O(7)	1,7260(11)	Mo(3)—O(12)	1,7199(11)	Na(1)—O(16)	2,4188(11)
Mo(1)—O(6)#1	1,9370(11)	Mo(3)—O(5)	1,9441(9)	Na(1)—O(14)	2,4371(9)
Mo(1)—O(4)	1,9503(11)	Mo(3)—O(6)	1,9478(11)	Na(1)—O(17)	2,5076(12)
Mo(1)—O(2)	2,2230(9)	Mo(3)—O(3)	2,2326(9)	Na(1)—Na(2)	3,5202(11)
Mo(1)—O(1)	2,2382(6)	Mo(3)—O(1)#1	2,2388(9)	Na(2)—O(16)	2,4265(11)
Mo(2)—O(9)	1,7127(11)	Ni(1)—O(1)	2,0247(8)	Na(2)—O(9)	2,4272(13)
Mo(2)—O(10)	1,7196(11)	Ni(1)—O(3)	2,0429(8)	Na(2)—O(20)	2,3776(9)
Mo(2)—O(4)	1,9115(11)	Ni(1)—O(2)	2,0503(7)	Na(2)—O(15)	2,3825(10)
Mo(2)—O(5)	1,9724(9)	Na(1)—O(15)	2,3933(13)	Na(2)—O(19)	2,3949(9)
Mo(2)—O(3)	2,2257(6)	Na(1)—O(8)	2,3940(13)	Na(2)—O(18)	2,3981(11)
Mo(2)—O(2)	2,2364(8)				
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(8)—Mo(1)—O(7)	104,62(6)	O(3)—Mo(2)—O(2)	74,77(3)	O(11)—Mo(3)—O(12)	104,00(6)
O(8)—Mo(1)—O(6)#1	97,40(5)	O(8)—Na(1)—O(13)	101,64(5)	O(11)—Mo(3)—O(5)	99,85(5)
O(7)—Mo(1)—O(6)#1	100,57(5)	O(15)—Na(1)—O(16)	85,26(3)	O(12)—Mo(3)—O(5)	96,14(5)
O(8)—Mo(1)—O(4)	101,13(6)	O(8)—Na(1)—O(16)	93,30(4)	O(11)—Mo(3)—O(6)	97,01(5)
O(7)—Mo(1)—O(4)	95,12(5)	O(13)—Na(1)—O(16)	95,17(3)	O(12)—Mo(3)—O(6)	102,03(5)
O(6)#1—Mo(1)—O(4)	151,80(4)	O(15)—Na(1)—O(14)	83,63(3)	O(5)—Mo(3)—O(6)	151,37(5)
O(8)—Mo(1)—O(2)	91,93(5)	O(8)—Na(1)—O(14)	100,14(4)	O(11)—Mo(3)—O(3)	93,73(4)
O(7)—Mo(1)—O(2)	160,71(4)	O(13)—Na(1)—O(14)	94,52(3)	O(12)—Mo(3)—O(3)	160,24(4)
O(6)#1—Mo(1)—O(2)	86,78(4)	O(16)—Na(1)—O(14)	161,49(5)	O(5)—Mo(3)—O(3)	71,92(4)
O(4)—Mo(1)—O(2)	71,61(3)	O(15)—Na(1)—O(17)	88,10(3)	O(6)—Mo(3)—O(3)	84,09(4)
O(8)—Mo(1)—O(1)	162,72(4)	O(8)—Na(1)—O(17)	169,84(5)	O(11)—Mo(3)—O(1)#1	164,02(5)
O(7)—Mo(1)—O(1)	91,14(4)	O(13)—Na(1)—O(17)	86,64(3)	O(12)—Mo(3)—O(1)#1	89,98(5)
O(6)#1—Mo(1)—O(1)	72,33(4)	O(16)—Na(1)—O(17)	79,96(3)	O(5)—Mo(3)—O(1)#1	86,08(4)
O(4)—Mo(1)—O(1)	84,15(4)	O(14)—Na(1)—O(17)	84,90(3)	O(6)—Mo(3)—O(1)#1	72,13(4)
O(2)—Mo(1)—O(1)	73,98(3)	O(20)—Na(2)—O(15)	87,95(3)	O(3)—Mo(3)—O(1)#1	73,88(3)
O(9)—Mo(2)—O(10)	104,33(6)	O(20)—Na(2)—O(19)	91,32(3)	O(1)—Ni(1)—O(3)#1	82,69(3)
O(9)—Mo(2)—O(4)	101,75(5)	O(15)—Na(2)—O(19)	170,64(5)	O(1)—Ni(1)—O(3)	97,31(3)
O(10)—Mo(2)—O(4)	98,76(5)	O(20)—Na(2)—O(18)	90,84(3)	O(1)#1—Ni(1)—O(3)	82,69(3)
O(9)—Mo(2)—O(5)	93,58(5)	O(15)—Na(2)—O(18)	91,23(4)	O(1)—Ni(1)—O(2)	82,40(3)
O(10)—Mo(2)—O(5)	100,30(5)	O(19)—Na(2)—O(18)	98,11(4)	O(1)#1—Ni(1)—O(2)	97,60(3)
O(4)—Mo(2)—O(5)	151,70(5)	O(20)—Na(2)—O(16)	95,63(3)	O(3)#1—Ni(1)—O(2)	97,11(3)
O(9)—Mo(2)—O(3)	161,75(4)	O(15)—Na(2)—O(16)	85,33(4)	O(3)—Ni(1)—O(2)	82,89(3)
O(10)—Mo(2)—O(3)	89,12(4)	O(19)—Na(2)—O(16)	85,46(3)	O(1)—Ni(1)—O(2)#1	97,60(3)
O(4)—Mo(2)—O(3)	88,04(4)	O(18)—Na(2)—O(16)	172,55(4)	O(1)#1—Ni(1)—O(2)#	82,40(3)
O(5)—Mo(2)—O(3)	71,58(4)	O(20)—Na(2)—O(9)	161,71(5)	O(3)#1—Ni(1)—O(2)#	82,89(3)
O(9)—Mo(2)—O(2)	93,47(5)	O(15)—Na(2)—O(9)	74,39(4)	O(3)—Ni(1)—O(2)#1	97,11(3)
O(10)—Mo(2)—O(2)	161,43(5)	O(19)—Na(2)—O(9)	106,87(4)	O(15)—Na(1)—O(8)	83,73(4)
O(4)—Mo(2)—O(2)	71,98(4)	O(18)—Na(2)—O(9)	84,92(4)	O(15)—Na(1)—O(13)	174,57(4)
O(5)—Mo(2)—O(2)	83,58(4)	O(16)—Na(2)—O(9)	87,79(4)		

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 $-x, -y+1, -z+2^*$.

Т а б л и ц а 3

Характеристики водородных связей в структуре I

D—H...A	$d(D—H)$, Å	$d(H...A)$, Å	$d(D...A)$, Å	$\angle(DHA)$, град.
O(1)—H(1)...O(20)#2	0,85	1,9501(11)	2,7840(9)	166,62(16)
O(2)—H(2)...O(18)#3	0,85	1,9710(13)	2,8126(8)	172,3(3)
O(3)—H(3)...O(10)#4	0,85	2,0219(15)	2,8346(13)	159,8(3)
O(13)—H(13A)...O(6)#5	0,85	1,9740(13)	2,8114(12)	168,23(15)
O(13)—H(13B)...O(4)#6	0,85	2,0593(12)	2,8199(10)	148,61(15)
O(13)—H(13B)...O(11)#5	0,85	2,6501(14)	3,1709(13)	120,83(7)
O(14)—H(14A)...O(7)#7	0,85	2,1702(16)	2,9265(15)	148,11(15)
O(14)—H(14B)...O(19)#8	0,85	2,0202(17)	2,8423(8)	161,21(13)
O(15)—H(15B)...O(5)#3	0,85	2,2246(17)	2,7802(12)	122,97(11)
O(16)—H(16A)...O(7)#6	0,85	2,0071(14)	2,8546(12)	174,8(2)
O(16)—H(16B)...O(13)#6	0,85	1,9809(11)	2,8248(9)	171,81(14)
O(17)—H(17A)...O(11)#5	0,85	2,2788(14)	3,1096(13)	165,78(12)
O(17)—H(17B)...O(12)#3	0,85	1,9847(13)	2,8297(13)	172,59(11)
O(18)—H(18A)...O(10)#9	0,85	1,9361(15)	2,7779(14)	170,41(10)
O(18)—H(18B)...O(19)#9	0,85	2,0579(12)	2,8123(7)	147,53(16)
O(19)—H(19A)...O(5)#9	0,85	2,0592(14)	2,9006(14)	170,30(8)
O(19)—H(19B)...O(18)#9	0,85	2,1431(10)	2,8123(7)	135,39(11)
O(20)—H(20A)...O(11)#9	0,85	1,9943(14)	2,8374(14)	171,25(9)
O(20)—H(20B)...O(17)	0,85	2,0547(11)	2,8315(9)	151,62(10)

Примечание. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 $-x, -y+1, -z+2$, #2 $x, y-1, z$, #3 $-x, -y+2, -z+2$, #4 $-x+1, -y+1, -z+2$, #5 $x, y+1, z-1$, #6 $-x+1, -y+2, -z+1$, #7 $-x, -y+2, -z+1$, #8 $x-1, y, z$, #9 $-x+1, -y+2, -z+2$.

взятых в стехиометрическом отношении, необходимо нагревать при $T = 65$ °С, что способствует более быстрому образованию I. В растворе без начального термостатирования кристаллический осадок I образуется только через 3 месяца после сливания исходных компонентов.

Результаты химического анализа I, найдено (вычислено), мас. %: Na₂O — 8,8 (8,8), NiO — 5,2 (5,3), MoO₃ — 61,9 (61,5), H₂O — 24,7 (24,4).

Основные кристаллографические данные, полученные методом РСА, для I: H₃₈Mo₆Na₄O₄₀Ni, $M_r = 1404,61$, триклинный, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8,0586(4)$, $b = 10,5445(6)$, $c = 12,1374(5)$ Å, $\alpha = 69,557(5)$, $\beta = 70,604(4)$, $\gamma = 84,123(4)^\circ$, $V = 911,45(8)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 2,559$ г/см³, $F_{000} = 682$, $\mu = 2,672$ мм⁻¹, $-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$; окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,0366$, $wR^2 = 0,0899$ ($R_F = 0,0533$, $wR^2 = 0,0991$ по всем независимым отражениям), $S = 0,993$. Структура решена прямым методом. Анализ полученного решения и сравнение его с описанной нами ранее структурой Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O [8] показали, что эти два соединения являются изоструктурными, поэтому для уточнения структуры I по методу наименьших квадратов была использована ранее полученная модель вольфрамового аналога, включая координаты атомов водорода. Уточненные координаты атомов и основные геометрические характеристики структуры I приведены в табл. 1 и 2. Характеристики водородных связей в кристалле приведены в табл. 3. На рис. 1 показана схема нумерации и эллипсоиды тепловых колебаний в I. Кристаллическая упаковка показана на рис. 2.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре I, депонирован в ICSD Database под номером CSD-427508, откуда может быть получен по запросу на интернет-сайте: http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

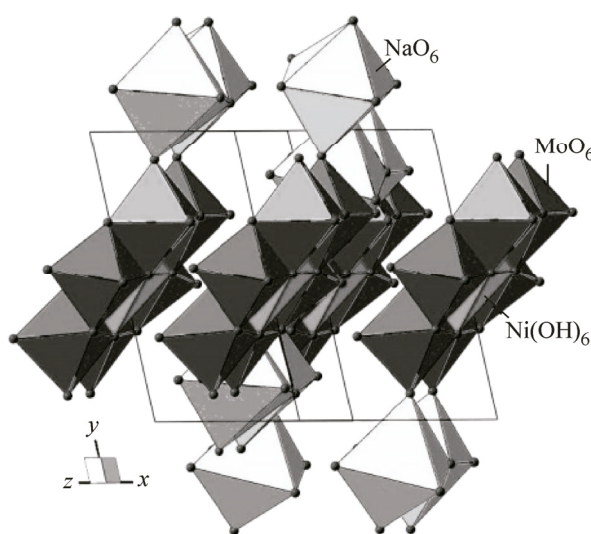
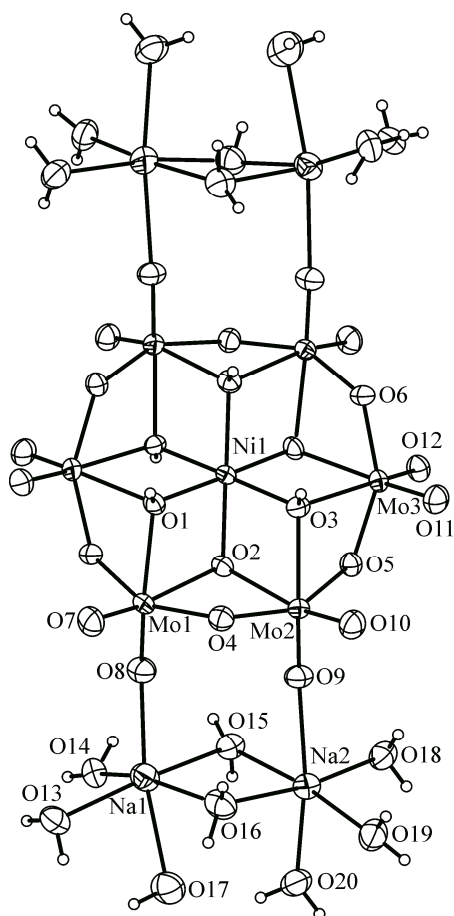


Рис. 1 (слева). Строение гетерополианиона и координация натрия в структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (I). Нумерация атомов приведена только для симметрически независимых атомов

Рис. 2 (справа). Кристаллическая упаковка в I

В структуре I все атомы металлов находятся в октаэдрическом окружении. При этом координационная сфера Ni состоит только из OH-групп, атомы Mo — из атомов O и тех же OH-групп; атомы Na соединены с гетерополианионом через терминальные атомы O полианиона (O8, O9) и окружены молекулами H_2O , так что октаэдры NaO_6 соединяются в пары посредством общего ребра. При упаковке в кристалл гетерополианионы $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ располагаются в плоскостях, параллельных $(1\bar{1}0)$, и слои полианионов чередуются со слоями из удвоенных октаэдров $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{O})_2]$ в направлении оси y. Все атомы O, за исключением O8 и O9, входящих в координационную сферу атомов Mo и Na, участвуют в образовании трехмерной системы водородных связей в структуре (см. табл. 3).

Сопоставление некоторых структурных параметров для изоструктурных гетерополисоединений $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (I) и W [8]) приведено в табл. 4. Анализ показывает, что "теоретически прямые" углы в октаэдрах MO_6 лежат в пределах $71,58\text{--}104,62^\circ$ ($\text{M} = \text{Mo}$) и $71,13\text{--}104,04^\circ$ ($\text{M} = \text{W}$), что свидетельствует о значительном искажении этих октаэдров в планарном гетерополианионе со структурой Андерсона.

В ИК спектре I (рис. 3) фиксируются характеристичные колебания при 467, 583, 635, 706, 882, 914 и 931 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям Mo—O в каркасе гетерополианиона со структурой Андерсона. Колебания в области $1620\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям H—O—H, а $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ — к валентным колебаниям связей O—H в молекулах H_2O и в октаэдре $\text{Ni}(\text{OH})_6$.

В процессе термолиты $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ на термограмме (рис. 4) фиксируется несколько областей потери массы, обусловленных процессом дегидратации соединения: $35\text{--}65$ (3 моля H_2O), $65\text{--}115$ (10 молей H_2O), $115\text{--}150$ (2 моля H_2O), $150\text{--}250^\circ\text{C}$ (4 моля). На кривой ДТА наблюдаются эндо-эффекты при $T = 55, 80, 135, 200, 470^\circ\text{C}$ и экзо-эффект при $T = 270^\circ\text{C}$.

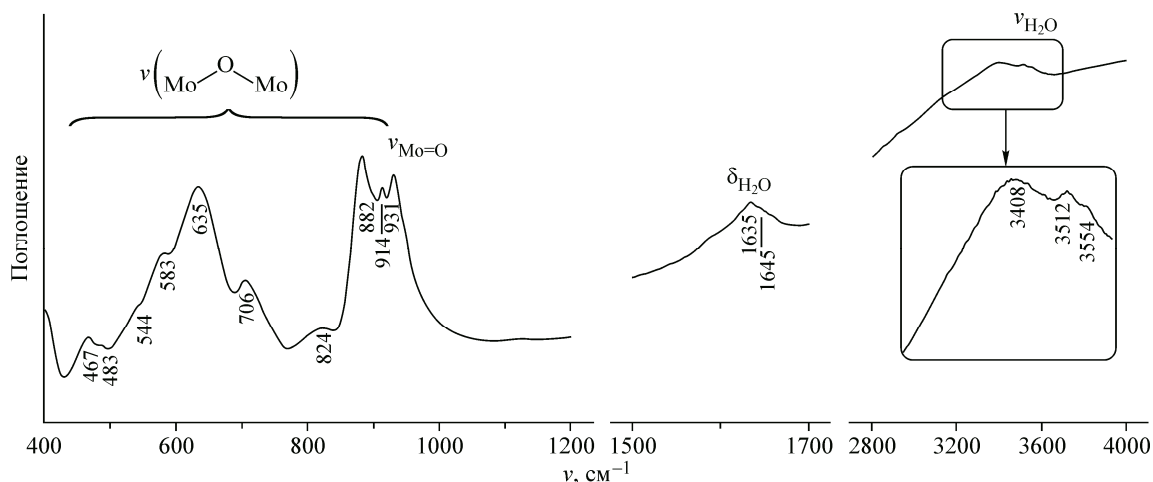


Рис. 3. ИК спектр $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 4

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структурах $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Параметр	M = Mo (I)	M = W [8]
Связь		
M—O _c (O _c = O1—O3)	2,2230—2,2388	2,2297—2,2432
M—O _b (O _b = O4—O6)	1,9115—1,9724	1,9152—1,9587
M—O _t (O _t = O7—O12)	1,7087—1,7260	1,7236—1,7443
Валентный угол		
цис-O—M—O (средн.)	71,58—104,62 (89,25)	71,13—104,04 (89,25)
транс-O—M—O (средн.)	151,37—164,02 (158,42)	150,48—164,43 (158,25)
цис-O—Na—O (средн.)	74,39—106,87 (89,87)	74,84—105,64 (89,84)
транс-O—Na—O (средн.)	161,49—174,57 (168,47)	160,12—174,71 (168,39)
O—Ni—O (средн.)	82,40—97,60 (89,34)	82,40—97,60 (90,0)

Из кривых TG и DTG (см. рис. 4) можно видеть, что потеря массы наблюдается до температуры 250 °С, дальнейшее нагревание приводит к появлению экзо-эффекта на кривой DTA (270 °С), который соответствует кристаллизации фаз ортомолибдата никеля NiMoO_4 , димолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и тетрамолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ [20], рефлексy которых фиксируются на рентгенограмме продуктов термолiza (рис. 5). Дальнейшее нагревание приводит к появлению

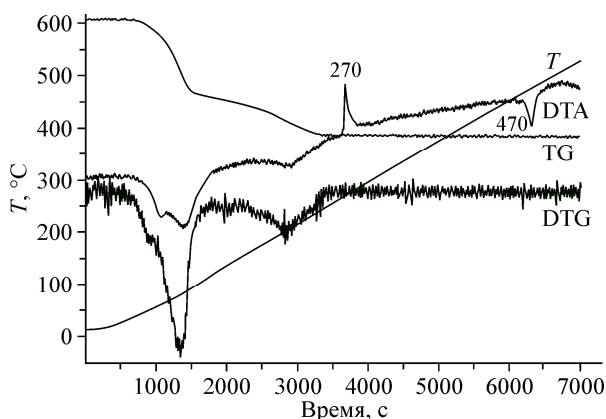


Рис. 4. Дериватограмма I.

(Кривые: T — температуры, TG — термогравиметрическая, DTG — дифференциальная термогравиметрическая, DTA — дифференциально-термического анализа)

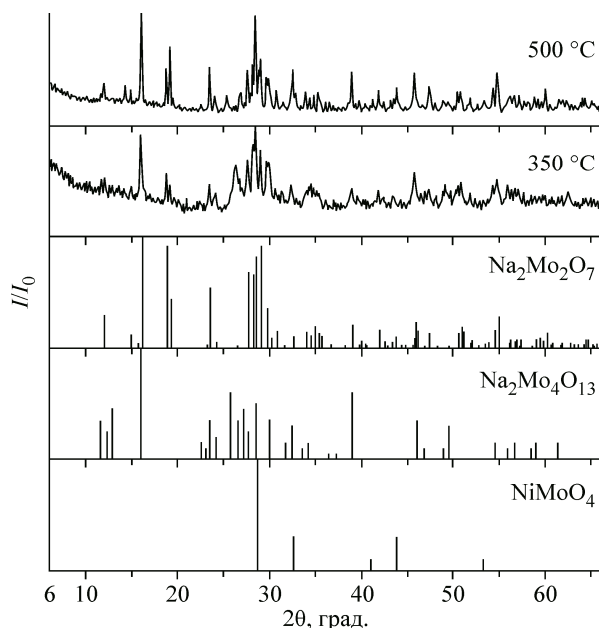


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов термоллиза I

эндо-эффекта на кривой ДТА при 470 °С, не сопровождающегося потерей массы и обусловленного плавлением продуктов термоллиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлена возможность выделения гетерополигексамолибдоникелата (II) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ с анионом со структурой Андерсона из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $Z = 1,00$. Выделенная соль охарактеризована методами химического анализа, ИК спектроскопии, термического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Установлена изоструктурность синтезированной соли с ранее описанным вольфрамовым аналогом $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена в рамках проекта № 0113U001530 программы фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. – Berlin: Springer-Verlag, 1983.
2. Evans H.T. Jr. // Acta Crystallogr. – 1974. – **B30**. – P. 2095.
3. Wery A.S.J., Gutierrez-Zorrilla J.M., Luque A., Ugalde M., Roman P., Lezama L., Rojo T. // Acta Chem. Scand. – 1998. – **52**. – P. 1194.
4. Lee U., Joo H.-C., Kwon J.-S. // Acta Cryst. Sec. E. – 2002. – **E58**. – P. i6.
5. Liu F.-X., Marchal-Roch C., Dambournet D., Acker A., Marrot J., Secheresse F. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – N 13. – P. 2191.
6. Polyakov E.V., Denisova T.A., Maksimova L.G., Gyrdasova O.I., Manakova L.I. // Inorg. Materials. – 2002. – **38**, N 9. – P. 956. (Неорган. материалы. – 2002. – **38**, N 9. – С. 1133).
7. Li J., Zhang L.-C., Sun Z.-G., Tian C.-H., Zhu Z.-M., Zhao Y., Zhu Y.-Y., Zhang J., Zhang N., Liu L., Lu X. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – **634**, N 6-7. – P. 1173.
8. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.V. // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**, N 2. – P. 296. (Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, N 2. – С. 311).
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964.
10. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. – 2008. – **64**. – P. 112.
12. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**, N 4. – P. 837.
13. Ozawa T.C., Kang S.J. // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – **37**, N 4. – P. 679.
14. Hastings J.J., Howarth O.W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1992. – P. 209.
15. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I. // Pol. J. Chem. – 2008. – **82**, N 11. – P. 2067.
16. Krishnan C.V., Garnett M., Hsiao B., Chu B. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2007. – **2**. – P. 29.
17. Walanda D.K., Burns R.C., Lawrance G.A., von Nagy-Felsobuki E.I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1999. – P. 311.
18. Matijevic E., Kerker M., Beyer H., Theubert F. // Inorg. Chem. – 1963. – **2**, N 3. – P. 581.
19. Gumerova N.I., Semenova K.A., Rozantsev G.M., Radio S.V. // J. Siberian Federal University Chemistry. – 2012. – **5**, N 1. – P. 73.
20. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. – Newtown Square. – PA. – 2005.