

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

на правах рукопису

ДОЦЕНКО Ольга Іванівна

Ізо- та гетерополініобати рідкісноземельних
елементів

(02.00.01.- неорганічна хімія)

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1994

Роботу виконано на кафедрі "Неорганічної хімії" Донецького державного Університету.

Наукові керівники: кандидат хімічних наук, доцент В.І. Кривобок ,
кандидат хімічних наук, доцент Г.М. Розанцев.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор В.П. Циганок;
кандидат хімічних наук, завідувач лабораторією металургічної хі-
мії ДонНДІЧермет Я.А. Мороз.

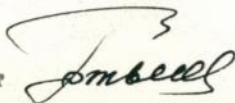
Провідна установа - Донецький державний технічний університет

Захист відбудеться 15 червня 1994р. в ¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої ради К 062.01.02 з присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук в Донецькому державному університеті за адресою: 340055, м. Донецьк, вул. Шерса, 17а; 9 корпус ДонДУ, хімічний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донецького державного університета.

Автореферат розіслано "11" ^{квітня} 1994р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради, доцент



Т.Т. Готьманова.

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00756491 (W)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Загальна характеристика роботи.

Актуальність теми. Кисневімісні сполуки рідкісноземельних елементів с d елементами V-VI груп, завдяки наявності 4f електронів, виявляють ряд цікавих властивостей, які дозволяють використовувати їх як ката- лізатори у промислових органічних синтезах, люмінесцентні компози- ції, ефективні модифікатори для варіювання електрофізичних власти- востей кераміки, іонообмінників і т. д. Аналіз літературних даних свідчить про те, що в основному вивчалися склади з великим вмістом рідкісноземельного елементу, які утворюються у процесі твердофазного синтезу. Зниження частки дорогих рідкісноземельних елементів і зменшення енерговитрат можна досягти добуванням ізо- та гетерополі- сполук із водневих розчинів. У літературі відсутні дані, про харак- тер взаємодії Nb(V) з іонами р.з.е.; немає відомостей про склад та стійкість комплексів, що утворюються у водних розчинах. Розв'язання цієї проблеми дуже цікаве у плані всебічного дослідження взаємодії у водно-сольових системах з залученням комплексу сучасних фізико- хімічних та математичних методів. Це дозволяє в значному ступені по- ширити теоретичні дані про стан іонів у водних розчинах, про основні константи рівноваги, про склад та будову ізо- та гетерополісполук, що є необхідним довідковим матеріалом.

Мета дослідження полягала у вивченні стану іонів та констант утворення ізо- і гетерополініобатів р.з.е. у водних розчинах та оп- тимізації умов синтезу солей на їх основі.

Наукова новизна роботи полягає у оригінальному підході до проблем моделювання рівноваг у складних системах, що дозволяє запропонувати нові схеми основних процесів комплексоутворення у системах $Ln^{3+} - Nb(V) - OH^- - H_2O$, розробити математичні моделі, обчислити константи рівноваги, побудувати криві розподілу і визначи- ти коефіцієнти екстинції окремих форм комплексів. Паралельно, були уточнені константи рівноваги у системах $Nb(V) - OH^-(H^+) - H_2O$ і по- будовані діаграми розподілу ізополініобат-іонів як у лужних, так і у слаболужних водневих розчинах.

Розроблені методики синтезу раніше невідомих з літератури спо- лук: трьох типів ізополініобатів р.з.е. і шостнадцяти натрієвих, та- лієвих, мідних, кадмієвих солей гетерополініобатів р.з.е. Методами ПМР, ІК спектроскопії, рентгенофазового аналізу, термогравиметрії доведена індивідуальність синтезованих сполук та наведена картина термічної поведінки ізополініобатів р.з.е. та солей гетерополініоба-

тив р.з.е.

Практична цінність роботи. Одержані у дисертаційній роботі результати доповнюють існуючі уявлення про хімію поліметалатів даними про склад ізополініобатів та гетерополініобатів р.з.е.; про основні рівноваги та математичне моделювання процесів комплексоутворення та про перевірку адекватності запропонованих схем основних рівноваг реальному процесу. Запропонований у роботі метод математичного моделювання може бути використаний при вивченні рівноваг у складних, багатокomпонентних системах, які необов'язково включають ізо- та гетерополініобати. Одержані константи рівноваги допоможуть розробити оптимальні умови синтезу ізо- та гетерополініобатів з катіонами s, p, d, f елементів. Синтезовані мідні та талієві солі гетерополініобатів можна використати як модифікуючі домішки до високомних резисторів, а ізополініобати р.з.е. церієвої підгрупи складу $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - є вихідним матеріалом для синтезу метаніобатів р.з.е., при температурах більш низьких за наведені у літературі.

На захист виносяться наступні основні положення роботи:

- схеми основних рівноваг та математичні моделі процесів комплексоутворення у системах $\text{Nb}(V) - \text{OH}^-(\text{H}^+) - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}^{3+} - \text{Nb}(V) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$;
- кількісні характеристики досліджених систем, в тому числі константи рівноваги та криві розподілу окремих форм комплексів в залежності від лужності (кислотності) середовища;
- умови синтезу та властивості ізополініобатів р.з.е. і солей гетерополініобатів р.з.е.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на Науковій конференції молодих вчених Одеського державного університету (Одеса, 1988р.), на Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Симферопіль, 1989р.) та Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992р.). По матеріалах дисертації надруковано 6 робіт.

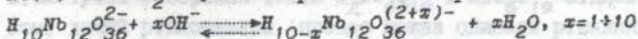
Обсяг, структура та зміст роботи. Дисертаційна робота викладена на 209 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, шости розділів, обговорення результатів досліджень, висновків, списку літератури (257 найменувань, 26 сторінок), містить 44 таблиці, 40 рисунків. У вступі обгрунтована актуальність теми, охарактеризована наукова новизна та практична цінність роботи, сформульована мета досліджень та перелічені основні положення роботи, які виносяться на

захист. В першому розділі наведений критичний аналіз літературних даних про стан іонів $\text{Nb}(\text{V})$ у водних розчинах; синтез розчинних та важкорозчинних гексаніобатів елементів I і II груп; про склад і властивості гетерополініобат-аніонів, одержаних твердофазним синтезом; про стан гетерополініобат-аніонів, змішаних ніобо-вольфрамат-аніонів та гетерополівольфраматів р.з.е. Другий розділ містить методички експерименту і обробки результатів на ЕОМ. Розділ третій, присвячений дослідженням взаємодії у системах $\text{Nb}(\text{V}) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ при різних концентраціях іонів $\text{Nb}(\text{V})$. У четвертому розділі обговорені результати досліджень оптимальних умов утворення ізополініобатів р.з.е., їх синтез і вивчення фізико-хімічних властивостей. П'ятий розділ присвячений дослідженням комплексутворення в системах $\text{Ln}^{3+} - \text{Nb}(\text{V}) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Шостий розділ містить результати досліджень оптимальних умов синтезу індивідуальних натрієвих, талієвих, мідних, кадмієвих солей гетерополініобатів р.з.е. та їх фізико-хімічних властивостей. Завершують роботу обговорення результатів досліджень, висновки та список літератури.

Вивчення умов утворення ізополініобатів р.з.е.

Під час синтезу індивідуальних сполук із водних розчинів треба враховувати рухомість рівноваг між полімерними аніонами у системах. Тому, склад солей, що утворюються, в значній мірі залежить від ступеню досягнення домінування того або іншого ніобат-іона у вихідному розчині. Для цього необхідно знати картину розподілу іонів в залежності від кислотності (лужності) середовища. Щоб з'ясувати такий розподіл досліджувалася взаємодія у системах $\text{Nb}(\text{V}) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Nb}(\text{V})} = 0,5 + 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\mu = 0,1$ (KNO_3)); $\text{Nb}(\text{V}) - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Nb}(\text{V})} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\mu = 0,1$ (KNO_3); $C_{\text{Nb}(\text{V})} = 0,078$ моль/л, $\mu = 0,5$ (KNO_3)) методами спектрофотометрії та рН-потенціометрії.

Аналіз залежності інтегральної інтенсивності спектрів поглинання системи $\text{Nb}(\text{V}) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, а також розрахунок рангу матриці світлопоглинання дає можливість припустити утворення при лужності середовища $Z_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} / C_{\text{Nb}(\text{V})} = 0$ додеканіобат-іонів складу $\text{H}_x \text{Nb}_{12} \text{O}_{36}^{(12-x)-}$, які при додаванні OH^- -іонів у систему швидко переходять у гексаніобат-аніони (рис. I. A). Тому, для характеристики взаємодії у системі $\text{Nb}(\text{V}) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ були використані такі рівняння:



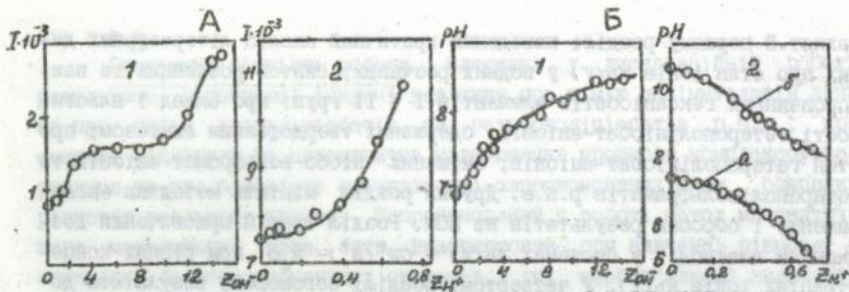


Рис.1. А-Залежності інтегральної інтенсивності спектрів поглинання у системах $\text{Nb(V)}-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$ (1) та $\text{Nb(V)}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ (2); Б- Розрахункові залежності pH розчинів систем (1) ($C_{\text{Nb(V)}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та (2), ($C_{\text{Nb(V)}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л-а; $C_{\text{Nb(V)}} = 0,078$ моль/л-б) (кресками позначені експериментальні дані).

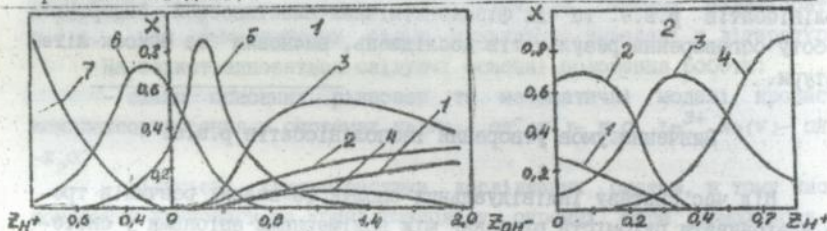


Рис.2. Криві розподілу ніобат-іонів у розведених (1) та концентрованих (2) розчинах: 1 - $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, 2 - $\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, 3 - $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, 4 - $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$, 5 - $\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$, 6 - $\text{H}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$, 7 - $\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$.

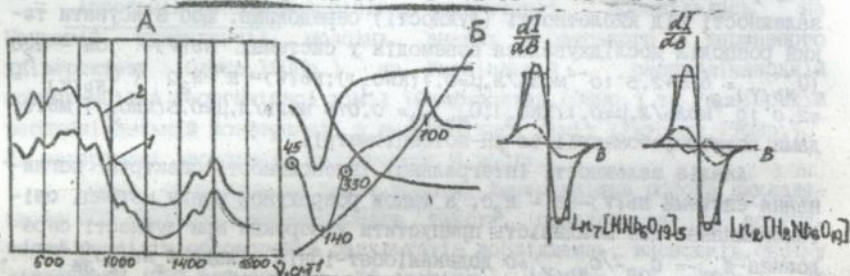
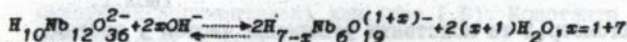


Рис.3. А- ІК спектри гексаніобатів р.з.в. (1) та калью (2). Б- термограма та спектри ІМР сполук $\text{Ln}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_3$, $x=1,2,3$.



Математична модель процесу для схеми основних рівноваг може бути наведена системою нелінійних рівнянь (заряди іонів випущені):

$$C_A/12 = \sum_{t=0}^{10} [H_{10-t}Nb_{12}O_{36}^t] + 1/2 \sum_{t=0}^6 [H_{6-t}Nb_6O_{19}^t] =$$

$$[A] + \sum_{t=3}^{12} (\prod_{j=3}^t \beta_j) [A][B]^{t-2} + 1/2 [A]^{1/2} \sum_{t=13}^{19} (\prod_{j=13}^t \beta_j) [B]^{t-12}$$

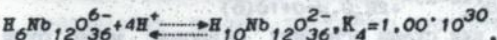
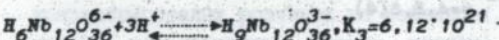
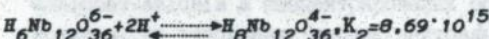
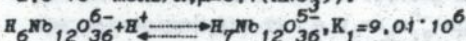
$$C_B = [OH] + \sum_{t=1}^{10} t[H_{10-t}Nb_{12}O_{36}^t] + \sum_{t=0}^6 (t+1)[H_{6-t}Nb_6O_{19}^t] - 10^{-7} =$$

$$[B] + \sum_{t=3}^{12} (\prod_{j=3}^t \beta_j) (t-2)[A][B]^{t-2} + [A]^{1/2} \sum_{t=13}^{19} (\prod_{j=13}^t \beta_t) (t-12)[B]^{t-12} - 10^{-7},$$

де $A = H_{10}Nb_{12}O_{36}^{2-}$; $B = OH^{-}$.

Розрахунки на ЕОМ показали, що експериментальні дані найкраще описуються моделлю, до складу якої надходять іони $H_8Nb_{12}O_{36}^{4-}$, $H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$, $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$, $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$, $HNb_6O_{19}^{7-}$, $Nb_6O_{19}^{8-}$ (рис. I. B). Одержані значення констант утворення цих іонів наведені у табл. I.

Результати спектрофотометричних досліджень, а також розрахунків мінімальної кількості поглинаючих часток (рис. I. A.) дозволяє запропонувати схему рівноваг для системи $Nb(V) - H^{+} - H_2O$ ($C_{Nb(V)} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\mu = 0.1$ (KNO₃)):



яким відповідає математична модель процесу:

$$T_A/12 = \sum_{t=0}^4 [H_{6+t}Nb_{12}O_{36}^t] = [A] + \sum_{t=3}^6 (\prod_{j=3}^t \beta_j) [A][B]^{t-2}$$

$$T_B = [H] + \sum_{t=2}^4 t[H_{6+t}Nb_{12}O_{36}^t] - 10^{-7} = [B] + \sum_{t=3}^6 (\prod_{j=3}^t \beta_j) (t-2)[A][B]^{t-2} - 10^{-7}$$

де $A = H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$; $B = H^{+}$.

Моделювання на ЕОМ підтверджує, що вибрана модель задовільно описує рН-метричні та спектрофотометричні дані (рис. I. B).

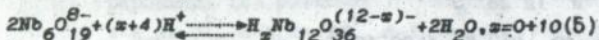
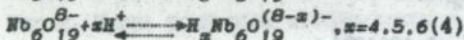
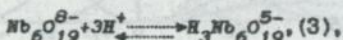
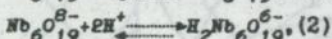
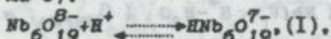
На кривій залежності рН від кислотності середовища в системі $Nb(V) - H^{+} - H_2O$ ($C_{Nb(V)} = 0.078$ моль/л, $\mu = 0.5$ (KNO₃)) зафіксовано дві точки еквівалентності: $Z_H = +0.33$ і $Z_H = +0.50$ які співпадають із стехіометрією утворення іонів $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ і $HNb_6O_{19}^{7-}$ відповідно. Таким чином, даний рівноважний процес можна описати рівняннями I-3. Поряд

Табл. I.

Матриця стехіометрії та константи утворення часток у системі
 $\text{Nb(V)} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Nb(V)}} = 0.5 + 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\mu = 0.1$ (кнО₃)).

Частки	: Базисні частки :		K_t	$\lg \beta_t$
	: $\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}$:	OH^- :		
$\text{H}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{4-}$	1	2	$8.69 \cdot 10^{13}$	8.15 ± 0.09
$\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$	1	4	$1.00 \cdot 10^{26}$	7.04 ± 0.08
$\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$	1/2	4	$1.28 \cdot 10^7$	7.10 ± 0.01
$\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$	1/2	5	$1.33 \cdot 10^{14}$	14.12 ± 0.01
$\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$	1/2	6	$2.04 \cdot 10^{19}$	19.31 ± 0.01
$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$	1/2	7	$3.73 \cdot 10^{24}$	24.57 ± 0.01

з цим, перевірялася можливість утворення в цих умовах більше протонних гексаніобат-іонів (схема 4) та додеканіобат-аніонів (схема 5):



Математична модель процесу для схеми основних рівноваг може бути представлена системою нелінійних рівнянь матеріального балансу:

$$T_A/6 = \sum_{t=0}^6 [H_t\text{Nb}_6\text{O}_{19}] + \sum_{t=0}^8 [H_t\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}] =$$

$$[A] + \sum_{t=3}^6 (\Pi_t^3 \beta_j) [A][B]^{t-2} + 2 \sum_{t=9}^{13} (\Pi_t^9 \beta_j) [A]^2 [B]^{2(t-7)}$$

$$T_B = [H] + \sum_{t=1}^6 t [H_t\text{Nb}_6\text{O}_{19}] + \sum_{t=0}^8 t [H_t\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}] - 10^{-7} =$$

$$[B] + \sum_{t=3}^6 (\Pi_t^3 \beta_j) (t-2) [A][B]^{t-2} + \sum_{t=9}^{13} (\Pi_t^9 \beta_j) (t-7) [A]^2 [B]^{2(t-7)} - 10^{-7}$$

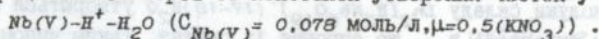
де $A = \text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $B = \text{OH}^-$.

Модель, складена з іонів $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ найкраще

описує експериментальні дані (рис.1.Б). Константи утворення цих іонів наведені у табл.2.

Табл.2

Матриця стехіометрії та константи утворення часток у системі



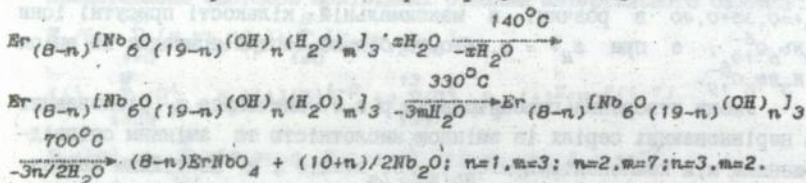
Частки	Базисні частки :		K_i	$\lg \beta_i$
	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$	H :		
$\text{H}_1\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$	1	1	$9,01 \cdot 10^{11}$	$11,95 \pm 0,03$
$\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$	1	2	$9,24 \cdot 10^{22}$	$11,01 \pm 0,05$
$\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$	1	3	$7,01 \cdot 10^{32}$	$9,88 \pm 0,02$

Аналіз кривих розподілу досліджених систем показує, що в дуже розведених розчинах (рН \approx 7) утворюються додеканіобат-аніони складу $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{(12-x)-}$, $x=6,8$, які при закисленні переходять у додеканіобат $\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$ (рис.2.А). Підвищення лужності розчинів спричиняє до переходу додеканіобат-аніонів у гексаніобати. Іон $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ утворюється в незначній кількості, тому що він легко переходить в $\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$ при підкислюванні, та в $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ при підлужуванні. Утворення додеканіобат-аніонів в концентрованих розчинах не зафіксовано (рис.2.Б). Можливо, їх утворенню сприяє нейтральне середовище, досягати якого в концентрованих розчинах не можливо (при рН \approx 9 спостерігається утворення гідратованого оксиду ніобію). В концентрованих розчинах, гексаніобат-аніони практично повністю гідролізовані. В вихідному розчині міститься лише 24% непротонованої форми ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$). При $z_{\text{H}^+}=0.35+0.40$ в розчині в максимальній кількості присутні іони $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, а при $z_{\text{H}^+}=0.65+0.70$ більша частка припадає на аніон $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$.

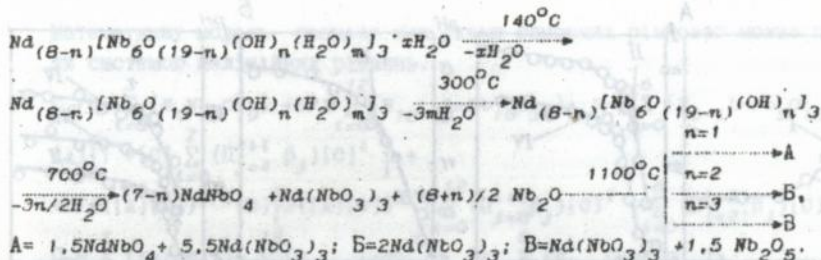
Умови утворення гексаніобатів р.з.е. вивчалися у рівноважних та нерівноважних серіях із змінною кислотністю та змінним співвідношенням між компонентами $n=C_{\text{Nb(V)}}/C_{\text{Ln}^{3+}}=2.6$; з постійним значенням $z_{\text{H}^+}=0; 0.4; 0.7; 2.5$ (нерівноважні умови) та змінним $n=i+4$. Проведені дослідження підтвердили можливість добування індивідуальних солей гексаніобатів р.з.е. у розчинах, де домінують відповідні іони, при умові вірного вибору співвідношення між компонентами. Залежності "залишкових" концентрацій, рН, складу осадків підтверджують утворення в рівноважних умовах при $z_{\text{H}^+}=0$ і $n \leq 2.6$ ізополісолей скла-

ду $Ln_7[Nb_6O_{19}]_3 \cdot (17-19)H_2O$; $Z_{H^+} = 0,4$ і еквівалентних співвідношеннях між компонентами - гексаніобатів $Ln_2[Nb_6O_{19}] \cdot (17-18)H_2O$; при $Z_{H^+} = 0,7$, незалежно від значення n -солей складу $Ln_5[Nb_6O_{19}]_3 \cdot 22H_2O$. Дослідження процесу утворення солей в нерівноважних умовах свідчить про те, що сполуки складу $Ln_2[Nb_6O_{19}] \cdot (17-18)H_2O$ утворюються в значно більшому інтервалі Z_{H^+} , що спрощує їх синтез. Таким чином, ізополісолі $Ln_2[Nb_6O_{19}] \cdot xH_2O$ можна одержати з нерівноважних розчинів при $Z_{H^+} = 0,25$ і $n \leq 3,0$.

Синтезовані солі досліджувались методами ІК, ПМР спектроскопії, термогравіметрії та РФА. Порівняння ІК спектрів гексаніобатів р.з.е. із спектром гексаніобату калію підтвердило присутність в синтезованих солях гексаніобат-аніонів складу $[Nb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ (рис.3.А). Дослідження методами ПМР і ІК спектроскопії дозволили воду у складі гексаніобатів віднести до трьох типів: адсорбованої, кристалогідратної та конституційної. Процес нагрівання гексаніобатів р.з.е. характеризується двома ефектами на кривій ДТА. Ендоефект в області 140 - 160°C відповідає процесу зневоднення, який проходить в одну стадію з втратою 90% води. Залишок води втрачається безперервно у великому температурному інтервалі. До 700°C ці сполуки рентгеноаморфні. Повна їх дегідратація сприяє розкладу на ортоніобат р.з.е. і оксид ніобію (V), кристалізація яких супроводжується екзотермічним ефектом на кривій ДТА при 700°C. На рентгенограмах сполук з неодимом, прожарених при 700°C, резом з ортоніобатом р.з.е. і оксидом ніобію(V) фіксується метаніобат р.з.е. При 1100°C гексаніобати р.з.е. першої підгрупи складу $Ln_2[Nb_6O_{19}] \cdot xH_2O$ повністю переходять у метаніобати р.з.е.зі структурою близькою до перовскітної. Поведінку при термолізі гексаніобатів р.з.е. можна охарактеризувати слідувчими схемами:



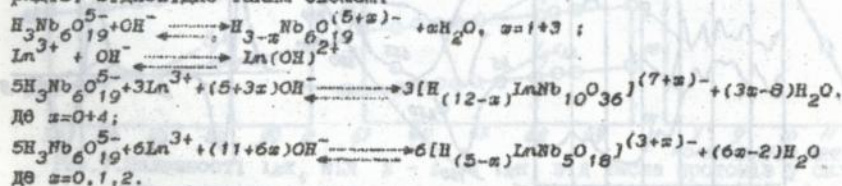
* Farrell F.J., Maroni V.A., Spiro T.O. Vibrational analysis of $Nb_6O_{19}^{8-}$ and $Ta_6O_{19}^{8-}$ and the raman intensity criterion for metal-metal interaction. // Inorg. Chemistry. 1969. v.8. N12. p.2638-2642.



Вивчення умов утворення гетерополініобатів р.з.е.

Великі за розміром іони р.з.е. у більшості випадків утворюють координаційний поліедр - архимедову антипризму (к.ч. 8). Такий поліедр не може утворитися навколо гетероатому на основі найдіяльнішої шарової кладки атомів кисню поліаніонного оточення навіть в якійсь частковій формі, схожій на ту, яка існує в Кегіновських аніонах). Неминучий розрив поліаніонної оболонки на два або декілька незалежних ізополіаніонів. В зв'язку з цим, іони р.з.е. можуть або октаедрично координувати два тридендатні ліганди $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, утворюючи гетерополіаніон (ГПА), складу $[\text{Ln}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{13-}$, подібно $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$, або утворювати частинку $\text{LnNb}_{10}\text{O}_{36}^{19-}$, як це відомо длявольфрамового аналогу. Навиключаючи можливість утворення аніонів першого типу, перевагу віддано другій гіпотезі, в першу чергу завдяки характерному координаційному числу р.з.е. Мабуть аніон $\text{LnNb}_{10}\text{O}_{36}^{19-}$ буде протонований, що дасть змогу зменшити його заряд і підвижити стабільність у розчині.

Спектрофотометричні дослідження систем $\text{Ln}^{3+} - \text{Nb}(\text{V}) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ з $n = 10$; $Z_{\text{OH}^-} = -0.2, 0.6; 2.5$ і $n = 3.5 + 40$ (рис.4.А), та розрахунок мінімальної кількості поглинаючих частот підтверджує утворення у розчині гетерополініобатів (ГПН) п'ятого та десятого рядів. Відповідно таким схемам:



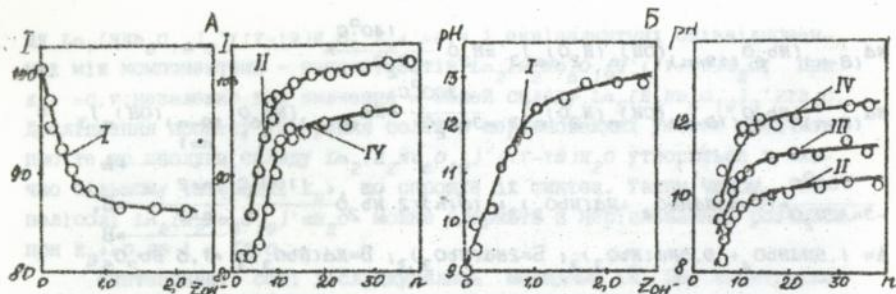


Рис.4.А-Залежності інтегральної інтенсивності спектрів поглинання у системах $\text{Ln}^{3+}-\text{Nb}(\text{V})-\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ при $Z_{\text{OH}^-} = 0+2,6$ та $n=10$ (I) та $Z_{\text{OH}^-} = 0$ (II), 2,5 (IV), $n=3,5+40$; Б- Розрахункові залежності pH розчинів систем (I), (II), (III) ($Z_{\text{OH}^-} = 0,6, n=3,5+40$), (IV) (крапками позначені експериментальні дані).

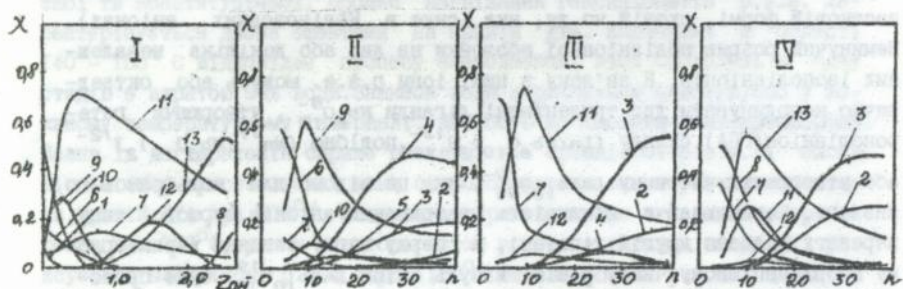


Рис 5. Криві розподілу ГПА у системах (I), (II), (III), (IV): 1- Ln^{3+} , 2- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, 3- $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, 4- $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, 5- $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$, 6- $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_5\text{O}_{13}]^{3-}$, 7- $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_4\text{O}_{14}]^{4-}$, 8- $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_3\text{O}_{15}]^{5-}$, 9- $\text{H}_2[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{7-}$, 10- $\text{H}[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{8-}$, 11- $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{9-}$, 12- $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_9\text{O}_{27}]^{10-}$, 13 - $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_8\text{O}_{28}]^{11-}$.

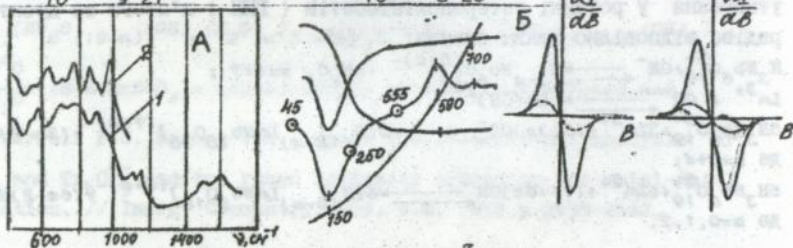


Рис.6.А- ІК спектри ГПН р.з.е. (1) $\text{H}_2\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ (2), Б-термограма та спектри ПМР солей ГПН р.з.е.

Математичну модель процесу для схеми основних рівноваг можна подати системою нелінійних рівнянь.

$$C_A/6 = \sum_{t=0}^3 [H_t Nb_{6,0,19}] + 5/3 \sum_{t=0}^{12} [H_{12-t} LnNb_{10,0,36}] + 5/6 \sum_{t=0}^6 [H_{6-t} LnNb_{5,0,18}] =$$

$$[A] \left[1 + [C] \sum_{t=0}^2 (\prod_{j=4}^{t+1} \beta_j) [C]^t \right] +$$

$$+ 5/6 ([A][C])^{5/6} [B] \left[z([A][C])^{5/6} \sum_{t=0}^{12} (\prod_{j=8}^{t+8} \beta_j) [C]^t + \sum_{t=0}^6 (\prod_{j=21}^{t+21} \beta_j) [C]^t \right].$$

$$C_B = \sum_{t=0}^1 [Ln(OH)_t] + \sum_{t=0}^{12} [H_{12-t} LnNb_{10,0,36}] + \sum_{t=0}^6 [H_{6-t} LnNb_{5,0,18}] =$$

$$= [B] \left[1 + \beta_7 [C] + ([A][C])^{5/6} (([A][C])^{5/6} \sum_{t=0}^{12} (\prod_{j=8}^{t+8} \beta_j) [C]^t + \right.$$

$$\left. + \sum_{t=0}^6 (\prod_{j=21}^{t+21} \beta_j) [C]^t \right].$$

$$C_O = [OH] + \frac{(5+3t)}{3} \sum_{t=0}^{12} [H_{12-t} LnNb_{10,0,36}] + \frac{(5+3t)}{6} \sum_{t=0}^6 [H_{6-t} LnNb_{5,0,18}] - 10^{-7} =$$

$$= [C] + 1/6 ([A][C])^{5/6} [B] \left[z([A][C])^{5/6} \sum_{t=0}^{12} (5+3t) (\prod_{j=8}^{t+8} \beta_j) [C]^t + \right.$$

$$\left. + \sum_{t=0}^6 (5+3t) (\prod_{j=21}^{t+21} \beta_j) [C]^t \right] - 10^{-7}.$$

Математичне моделювання комплексоутворення у системах зі змінним n та сталим значення Z_{OH} , а також з $n=10$ і $Z_{OH} = 0 + 2.6$ виявило наявність рухомих рівноваг між частинками ГПА, діаграми розподілу яких наведена на рис.5. Виявилось, що існує лінійна залежність між розрахованими в математичній моделі константами утворення ГПА та порядковим номером лантаніда. Залежності $\lg K_t$ від z , наведені на рис.7., а коефіцієнти рівнянь, за допомогою яких можна розрахувати

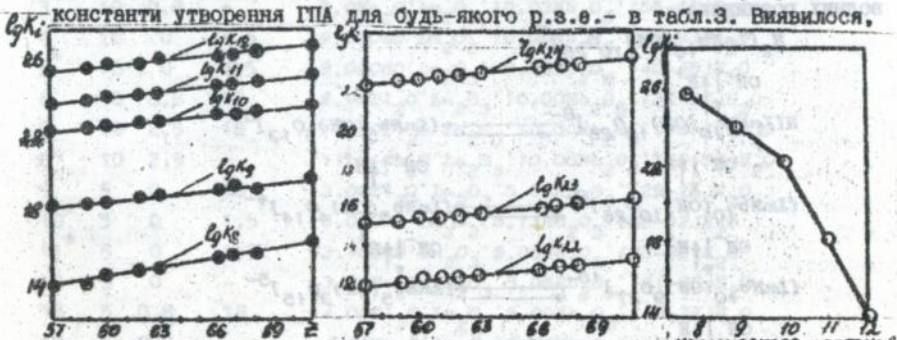


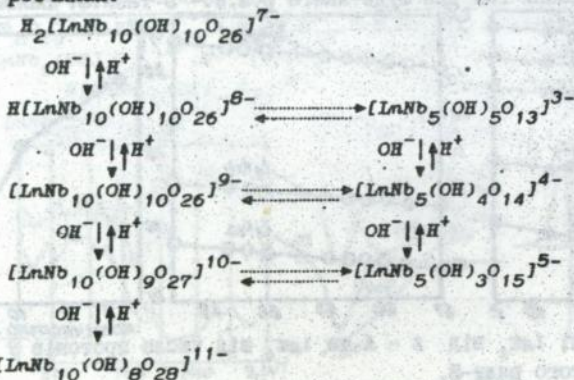
Рис.7. Залежності $\lg K_t$ від $z - A$ та $\lg K_t$ від числа протонів у складі ГПА десятого ряду - B.

Табл.3.

Коефіцієнти рівняння прямої $y = a + bx$ та кореляційні коефіцієнти (в дужках наведені частинки, утворення яких описує i_{gk_i}).

Залежність	a	b	r
i_{gk_8} Від $Z([LnNb_{10}(OH)_{10}O_{26}]^{7-})$	$2,49 \pm 0,26$	$0,20 \pm 4,06 \cdot 10^{-3}$	0,9999
i_{gk_9} Від $Z([LnNb_{10}(OH)_{10}O_{26}]^{8-})$	$11,98 \pm 0,24$	$0,11 \pm 3,74 \cdot 10^{-3}$	0,9971
$i_{gk_{10}}$ Від $Z([LnNb_{10}(OH)_{10}O_{26}]^{9-})$	$17,57 \pm 0,18$	$0,08 \pm 2,89 \cdot 10^{-3}$	0,9969
$i_{gk_{11}}$ Від $Z([LnNb_{10}(OH)_{9}O_{27}]^{10-})$	$0,19 \pm 0,29$	$0,08 \pm 4,5 \cdot 10^{-3}$	0,9919
$i_{gk_{12}}$ Від $Z([LnNb_{10}(OH)_{8}O_{28}]^{11-})$	$21,50 \pm 0,18$	$0,07 \pm 2,73 \cdot 10^{-3}$	0,9965
$i_{gk_{22}}$ Від $Z([LnNb_5(OH)_5O_{13}]^{3-})$	$5,48 \pm 0,16$	$0,11 \pm 2,476 \cdot 10^{-3}$	0,9988
$i_{gk_{23}}$ Від $Z([LnNb_5(OH)_4O_{14}]^{4-})$	$9,82 \pm 0,21$	$0,88 \pm 3,28 \cdot 10^{-3}$	0,9965
$i_{gk_{24}}$ Від $Z([LnNb_5(OH)_3O_{15}]^{5-})$	$16,48 \pm 0,32$	$0,10 \pm 4,96 \cdot 10^{-3}$	0,9940

що параметр b має досить великі значення для залежностей i_{gk_8} та $i_{gk_{10}}$ від Z порівняно з його значенням для аналогічних залежностей $i_{gk_{10}}$, $i_{gk_{11}}$, $i_{gk_{12}}$, а залежність i_{gk_i} від кількості протонів у складі ГПА має перегин. Це свідчить про різну природу протонів в складі аніону. Мабуть, протонування ГПА відбувається не по мостиковому, а по кінцевому атому кисню. Тоді аніон містить у внутрішній сфері десять гідроксогруп, а інші два протони будуть засферними. У разі аніону п'ятого ряду всі протони відносяться до внутрішньосферних. Можна запропонувати схему, яка описує стан ГПА у водних розчинах:



Індивідуальні гетерополісполуки були добуті в областях домінування

відповідних форм аніонів. Так, при $z_{OH^-} = 0, n = 10$ із розчинів кристалізується сіль $Na_7[LnNb_{10}(OH)_{10}O_{26}]$, а при $n = 5 - Na_3[LnNb_5(OH)_5O_{13}]$. Соли складу $Na_9[LnNb_{10}(OH)_{10}O_{26}]$ та $Na_4[LnNb_5(OH)_5O_{13}]$ були добуті з розчинів ГПА $z_{OH^-} = 0,8, n = 10,5$ відповідно. Із сильно лужних розчинів ($z_{OH^-} = 2,5$) і стехіометричних співвідношеннях між компонентами можна виділити соли складу $Na_{11}[LnNb_{10}(OH)_8O_{28}]$ та $Na_5[LnNb_5(OH)_3O_{15}]$. При добуванні солей талію, міді, кадмію важливо додержувати необхідне співвідношення між кількістю осаджувача та ГПА. Використання великого надлишку іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} спричиняє руйнування ГПА. В умовах, описаних вище для солей натрію були добуті важкорозчинні талієві соли. Це свідчить про те, що утворення осадів практично не зміщує аніонні рівноваги у системах. Нх зміну від солей талію, соли міді та кадмію були синтезовані в нерівноважних умовах при $z_{OH^-} = 0$ і стехіометричних співвідношеннях між компонентами. Збільшення значення z_{OH^-} або n спричиняє утворення важкорозчинних

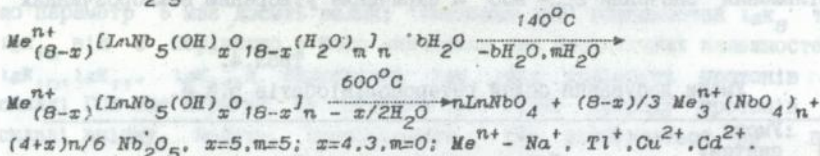
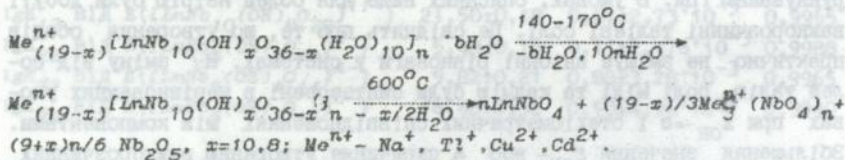
Табл.4.
Умови добування солей гетерополіосетів р.з.е.

№	Умови синтезу			Склад гетерополіосетей
	n/n	n	z	
1	10	0	-	$7,1Na_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,0ONb_2O_5 \cdot (34-38)H_2O$
2	10	0	18	$7,1Ti_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,03Nb_2O_5 \cdot (29-33)H_2O$
3	10	0,8	-	$9,0Na_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,03Nb_2O_5 \cdot (56-62)H_2O$
4*	10	0	4,5	$9,00CuO \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,00Nb_2O_5 \cdot (87-93)H_2O$
5*	10	0	4,5	$9,00CaO \cdot Ln_2O_3 \cdot 9,86Nb_2O_5 \cdot (40-45)H_2O$
6	10	0,8	18	$8,96Ti_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,00Nb_2O_5 \cdot (32-27)H_2O$
7	10	2,5	18	$11,09Ti_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,00Nb_2O_5 \cdot (35-40)H_2O$
8	10	2,5	-	$11,01Na_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 10,00Nb_2O_5 \cdot (55-65)H_2O$
9	5	0	18	$3,00Ti_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,04Nb_2O_5 \cdot (29-26)H_2O$
10*	5	0	1,5	$3,00CuO \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,13Nb_2O_5 \cdot (85-92)H_2O$
11*	5	0	1,5	$3,10CaO \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,00Nb_2O_5 \cdot (83-93)H_2O$
12	5	0	-	$3,09Na_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,06Nb_2O_5 \cdot (21-28)H_2O$
13	5	0,8	18	$4,00Ti_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,00Nb_2O_5 \cdot (19-37)H_2O$
14	5	0,8	-	$4,06Na_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,01Nb_2O_5 \cdot (18-26)H_2O$
15	5	2,5	18	$5,00Ti_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 5,00Nb_2O_5 \cdot (18-36)H_2O$
16	5	2,5	-	$5,10Na_2O \cdot Ln_2O_3 \cdot 4,99Nb_2O_5 \cdot (25-34)H_2O$

* Соли добуті з нерівноважних розчинів.

гідроксидів відповідних металів. Умови синтезу солей ППН р.з.в. охарактеризовані у табл.4.

Методами ІК та ПМР спектроскопії ідентифікована наявність у солях аніонів структурного типу Пікока-Віклі і трьох типів води: адсорбованої, кристалогідратної та конституційної (рис.6). Термогравіметричні дослідження дозволили з'ясувати, що повне зневоднення приводить до розкладу сполук в інтервалі температур 580-600°C незалежно від кількості протонів у складі аніонів. Термоліз добутих солей можна представити такими схемами:



Таліїві, мідні та калмєві соли ППН ербію та неодиму були спробовані як модифікуючі домішки до резистивних композицій на основі рутенітів свинцю та барію. Виявилось, що використання $9\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 76\text{H}_2\text{O}$ у резистивній композиції на основі рутеніту свинцю дає змогу одержати високоомні резистори з задовільним значенням ТКС ($\rho_s \approx 3000 \text{ кОм/кв}$, ТКС - $-60 + -200 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Введення модифікуючого домішку значно збільшує опір резистора порівняно з немодифікованим ($\rho_s \approx 80 \text{ кОм/кв}$), та мало впливає на значення ТКС. Сіль $9\text{Ti}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ у композиції з рутенітом барію ($\rho_s \approx 15 \text{ кОм/кв}$, ТКС - $-90 + -200 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) мало впливає на величину опору ($\rho_s \approx 50 \text{ кОм/кв}$), але значно поліпшує значення ТКС ($-20 + -40 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Тому наведені соли можна рекомендувати як модифікуючі домішки при створенні високо- та середньомних резисторів.

Висновки.

І. Методами рН-метрії, спектрофотометрії та математичного моделювання виявлено утворення в розведених розчинах Nb(V) ізополініобатів складу $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{(12-x)-}$, $x=6+10$ та $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{18}^{(8-x)-}$, $x=1+3$; у концентри-

рованих - тільки остатніх.

2. Запропоновані схеми основних рівноваг у системах $\text{Nb(V)} - \text{H}^+(\text{OH}^-) - \text{H}_2\text{O}$; розроблені математичні моделі процесів комплексоутворення, розраховані константи утворення гекса- та додеканіобат-іонів. Обчислені та обговорені криві розподілу ізополініобат-аніонів у лужних та слаболужних розчинах.

3. З'ясовані умови утворення, наведені у літературі, індивідуальних ізополініобатів р.з.е.: $\text{Ln}_7[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{3-} (17-19) \text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Ln}_5[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{3-} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. $\text{Ln}_2[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{3-} (17-18) \text{H}_2\text{O}$.

4. Методами ІК та ПМР спектроскопії у складі гексаніобатів виявлено три типи води: адсорбовану, кристалогідратну та конституційну, та ідентифіковано наявність гексамерного аніона $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-2)-}$.

5. Методами термогравіметричного, ІК та ПМР спектроскопічного аналізів вивчено процес дегідратації ізополісполук, запропонований варіант їх протонної будови та схеми термічної поведінки ізополініобатів р.з.е..

6. Показано, що гексаніобати р.з.е. церієвої групи $\text{Ln}_2[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, прожарені при 1100°C перетворюються в метаніобати р.з.е., які кристалізуються у структурному типі перовскіту, що дозволяє знизити температуру та енерговитрати синтезу метаніобатів р.з.е.

7. Методами рН-потеніометрії, спектрофотометрії та математичного моделювання вперше вивчено взаємодію в системах $\text{Ln}^{3+} - \text{Nb(V)} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Запропоновані схеми основних рівноваг процесів комплексоутворення, створені математичні моделі, та розраховані константи утворення гетерополікомплексів: $\text{H}_2[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}^{026}]^{7-}$, $\text{H}[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}^{026}]^{8-}$, $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}^{026}]^{9-}$, $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{9}^{027}]^{10-}$, $[\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{8}^{028}]^{11-}$, $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_{5}^{013}]^{3-}$, $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_{4}^{014}]^{4-}$, $[\text{LnNb}_5(\text{OH})_{3}^{015}]^{5-}$. Розраховані та обговорені криві розподілу гетерополініобатів р.з.е. в залежності від лужності розчинів та співвідношення між компонентами. Встановлені залежності констант утворення ГПА від Z та розраховані константи утворення гетерополікомплексів для всього ряду р.з.е.

8. З'ясовані умови утворення натрієвих, талієвих, мідних, кадмієвих солей ГПН р.з.е. та розроблені методи їх синтезу.

9. Методами ІК та ПМР спектроскопії встановлена наявність у складі солей аніону зі структурним мотивом Пікоку-Віклі, адсорбованої, кристалогідратної води та OH^- груп.

10. Методами термогравіметричного, ІК та ПМР спектроскопічного

аналізів вивчен процес дегідратації ГПС. Запропонован варіант їх протонної будови та схеми термічної поведінки.

II. Запропоновані як модифікуючі домішки солі ГПН, дозволяють одержати середньо- та високоомні резистори з задовільним значенням ТКС.

Основні результати викладені в публікаціях:

1. Доценко О.И., Розанцев Г.М., Бугаец С.М. Изучение комплексообразования в системе $Tl^+ - Br^{3+} - Nb(V) - H_2O$. Укр. респ. конферен. по неорган. химии: Тез. докл. Симферополь, 1989. - с. 247.
2. Доценко О.И., Розанцев Г.М., Кривобок В.И. Изучение условий образования гетерополиниобатов р.з.э. в водных растворах. // 1989, 10с. Деп. в УкрНИИТИ, №1-Ук89.
3. Доценко О.И., Розанцев Г.М., Кривобок В.И. Применение математического моделирования для изучения взаимодействия в системе $Mo^{3+} - Nb(V) - OH^- - H_2O$. Из Укр. респ. конферен. по неорган. химии: Тез. докл. Ужгород, 1992 - с. 107.
4. Доценко О.И., Розанцев Г.М., Кривобок В.И. Изучение условий образования медных солей гетерополиниобатов р.б.э. // 1992, 18с. Деп. в УкрНИИТИ, №17-Ук92
5. Доценко О.И., Розанцев Г.М., Кривобок В.И. Синтез и свойства таллиевых солей гетерополиниобатов р.з.э. // 1992, 16с. Деп. в УкрНИИТИ, №16-Ук92.
6. Доценко О.И., Розанцев Г.М., Кривобок В.И. Изучение условий образования изополиниобатов редкоземельных элементов. // 1994, 22 с. Деп. в ГНТБ Украины, №9-Ук94

СДАНО В ПРОИЗВОДСТВО 06.05.94. ФОРМАТ 89x90/16.
ОФС.ЛЕЧ. ТИРАЖ 100. ЗАКАЗ 22Б. 74.-КВА.А.1.00.
ЦЕНТРИ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ЦЕХ ОПЕРАТИВНОЙ ПОДПИРАНИИ
340000, г.ДОНЕЦК, ул.АРТЕМА, 30

457685

AB 30.526