

Корисна модель належить до неорганічної та координаційної хімії, а саме до способу синтезу неодим(III)-вмісного поліоксовольфрамату й може бути використана в науково-дослідній лабораторній практиці для експресного одержання середньої солі натрію(I) із гетерополідекавольфрамонеодимат(III)-аніоном.

На сьогодні з літературних даних відомо три основні способи синтезу солей із гетерополідекавольфрамонеодимат(III)-аніоном. Перший спосіб, описаний Т. Ozeki та Т. Yamase в 1994 році [1], полягає в підкисленні водного розчину натрію ортовольфрамату ацетатною кислотою до $\text{pH}=7$, змішуванні його з водним розчином неодиму(III) нітрату або ацетату в стехіометричному співвідношенні $\nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{Nd}^{3+}) = 10:1$, і подальшому додаванні до суміші порошку калію хлориду. Варто зазначити, що таким методом вдалося отримати лише кислу сіль $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, отже недоліком цього способу є неможливість отримання середньої солі. Крім цього, такий синтез є доволі тривалим, оскільки в [1] було зазначено, що розчин витримували за кімнатної температури понад тиждень до появи пластинчастих кристалів.

Другий спосіб, запропонований у роботі М. Vonsi зі співавторами у 2016 році [2], відрізняється від наведеного в [1] попереднім нагріванням розчину натрію вольфрамату до 85°C і підтриманням сталої температури розчину під час змішування реагентів. У процесі синтезу в [2] попередньо утворювався дрібний осад, який не було ідентифіковано, а було відокремлено фільтруванням. Далі розчин, який залишився після фільтрування, охолоджували до 5°C та витримували впродовж 24 годин до утворення кристалічного продукту $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ з доволі низьким виходом, який становив 15 %. Перевагою цього методу є можливість отримання середньої солі, а недоліками методу є використання нагрівання та низький вихід кінцевого продукту (15 %).

Найближчим аналогом є спосіб [3], який відрізняється від попередніх тим, що розчин натрію ортовольфрамату підкислювали нітратною кислотою, розчин неодиму(III) нітрату додавали повільно по краплях за ретельного перемішування, що не призводило до утворення осаду, і до кінцевого розчину додавали ацетон у об'ємному відношенні 1:1. Перевагами цього методу синтезу є одержання середньої солі $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, відсутність додаткового нагрівання, високий вихід та невеликий час отримання кристалічного продукту. Головним недоліком цього методу є використання ацетону, який належить до прекурсорів, стосовно яких законодавством України встановлено спеціальні заходи контролю [4]. Застосування ацетону у стехіометрично значних кількостях (об'ємне співвідношення 1:1 із реакційною сумішшю) зумовлює низку технологічних та організаційних обмежень. По-перше, зберігання, облік і використання ацетону потребують дотримання підвищених вимог безпеки, ведення відповідної документації та отримання дозвільних документів для роботи з контрольованими прекурсорами. По-друге, необхідність роботи з легкою, пожежонебезпечною та токсичною рідиною ускладнює масштабування процесу й підвищує ризики для лабораторного персоналу, особливо на стадії додавання й подальшого випаровування органічного розчинника. По-третє, присутність ацетону в реакційному середовищі може створювати обмеження для автоматизації процесу синтезу та підвищує витрати на очищення відходів, зокрема щодо утилізації органічного розчинника. Сукупність цих факторів суттєво знижує технологічну привабливість та економічну ефективність способу, що робить актуальним розроблення альтернативного методу без використання прекурсорів, обіг яких перебуває під контролем.

Задачею корисної моделі є усунення недоліків аналогів та найближчого аналога.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання кристалічної солі неодим(III)-вмісного поліоксовольфрамату з аніоном зі структурою Пікока-Уіклі, що включає послідовне додавання розчинів натрію вольфрамату, нітратної кислоти й неодиму(III) нітрату у стехіометричному відношенні, згідно з корисною моделлю, проводять висолювання додаванням 96 %-го етанолу, витримують розчин з кристалами у щільно закритій хімічній склянці за 6°C упродовж 48 годин, фільтрують, промивають охолодженою до 6°C сумішшю вода:етанол (1:1), висушують на повітрі за $18-22^\circ\text{C}$ протягом 24 годин.

Після додавання до водного розчину натрію вольфрамату нітратної кислоти до кислотності $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ до розчину додають за ретельного перемішування розчин неодиму(III) нітрату, витримуючи стехіометричне відношення $\text{WO}_4^{2-} : \text{H}^+ : \text{Nd}^{3+} = 10:8:1$. До кінцевого розчину приливають 96 %-й етанол в об'ємному відношенні 1:1. Для одержання кристалічного осаду розчин поміщають у щільно закриту хімічну склянку та витримують протягом 48 годин за 6°C . Кристали, які утворюються, відфільтровують із використанням фільтрувального паперу "синя стрічка" і промивають охолодженою до 6°C сумішшю вода: етанол (1:1).

За описаним способом одержано кристалічну середню сіль натрію гетерополідекавольфрамонеодимату(III) з аніоном зі структурою Пікока-Уіклі, $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

Результати хімічного аналізу (див. табл. 1) (вміст Na(I) визначено атомно-абсорбційною спектроскопією, вміст H_2O та W(VI) методом гравіметричного аналізу, Nd(III) методом комплексонометричного титрування) та мікрозондового елементного аналізу, виконаного в окремих ділянках зразку на скануючому (растровому) електронному мікроскопі JSM-6490LV із застосуванням

рентгенівського енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments) показали, що відношення металів W:Nd:Na=10:1:9 відповідає заданому для середньої солі поліоксовольфрамату $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

Рівномірний контраст поверхні в режимі зворотно розсіяних електронів одержаної солі $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ свідчить про її однофазність (див. фіг. 1). На мікрофотографіях порошку $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (див. фіг. 2) в характеристичному рентгенівському випромінюванні (O $K\alpha$, Na $K\alpha_{1-2}$, W $M\alpha_1$, Nd $L\alpha_1$) відсутні області з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Nd, Na, W, O без сегрегацій і лікваций, що також підтверджує однофазність одержаної солі.

Характер коливань в ІЧ-спектрі повітряно-сухого зразка одержаної солі (див. фіг. 3 та табл. 2), записаних на ІЧ-спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR "Spectrum BXII" (Perkin-Elmer) в області хвильових чисел 400-4000 cm^{-1} , підтверджує наявність у її складі гетерополіаніона 10-го ряду зі структурою Пікока-Уіклі - гетерополідекавольфрамонедимат(III)-аніона $[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. ІЧ-спектр отриманої солі містить такий саме набір коливань, як і описана в [5] сіль із аніоном $[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, кристалічну будову якої встановлено методом рентгеноструктурного аналізу.

Використання запропонованого способу синтезу неодим(III)-вмісного поліоксовольфрамату забезпечує, в порівнянні з існуючими способами, наступні переваги:

1) Відсутність використання прекурсорів, обіг яких контролюється законодавством. На відміну від найближчого аналога, де використовується ацетон, у заявленому способі застосовується етанол, який не належить до контрольованих прекурсорів. Це спрощує організацію синтезу, підвищує рівень безпеки та усуває технологічні, регуляторні й логістичні обмеження під час потенційного масштабування способу.

2) Проведення процесу без додаткового нагрівання. Синтез здійснюється за кімнатної температури з подальшим витриманням за 6 $^{\circ}\text{C}$, що знижує енергозатрати. На відміну від способу [2], не потребується нагрівання до 85 $^{\circ}\text{C}$ та подальше охолодження.

3) Отримання однофазного кристалічного продукту, придатного для структурних досліджень. Використання етанолу як кристалізаційного агента та витримання за низької температури забезпечують формування однофазної середньої солі $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$, що підтверджено мікрозондовим аналізом і характером поглинання в ІЧ-спектрі.

4) Високий вихід кінцевого продукту. Заявлений спосіб забезпечує стабільний високий вихід солі $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (90 %), що суттєво перевищує вихід відомого способу [2] (15 %).

5) Скорочена тривалість синтезу та відсутність проміжних неідентифікованих твердих фаз. На відміну від аналога [2], де утворюється неідентифікований осад, у запропонованому способі перебігає гомогенна реакція, а кристалізація відбувається лише на кінцевому етапі після додавання етанолу. Це спрощує технологічну схему, зменшує кількість операцій і підвищує чистоту продукту.

6) Технологічна простота та придатність до широкого лабораторного використання. Реалізація способу не потребує спеціального обладнання (термостатів, автоклавів, контролю за використанням прекурсорів) і може здійснюватися за стандартних умов у хімічній лабораторії.

Технічним результатом запропонованого способу є методика синтезу кристалічної середньої солі - неодим(III)-вмісного поліоксовольфрамату - $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$, - яка дозволяє одержувати однофазну середню, а не кислу сіль, із гетероатомом Nd(III).

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу одержаного натрію
гетерополідекавольфрамонедимату(III) (w, мас. %)

Результати хімічного аналізу	w(Na_2O_3)	w(Nd_2O_3)	w(WO_3)	w(H_2O)
Знайдено (розраховано) для $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$, мас. %	8,4 (8,3)	4.9 (5.0)	68.8 (69.0)	17.6 (17.7)

Таблиця 2

Частоти коливань поглинання в ІЧ-спектрах солей натрію
гетерополідекавольфрамонлантанідатів(III)

Сполука	δ (O-W-O)	ν (O-W-O, O-Nd-O)						ν (W=O)
$\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$, отриманий за описаним способом	418	488	540	586	712	792	844	936
$\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, описана	417	488	543	585	708	783	844	944

Спосіб, що заявляється, реалізується наступним чином.

Приклад. Синтез $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ проводять за кислотності $Z=\nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-})=0,80$ наступним чином. У 80,12 мл дистильованої води розчиняють 3,2983 г $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та по краплях приливають 15,52 мл розчину HNO_3 ($C=0,5154$ моль/л). Після цього по краплях додають 4,36 мл розчину $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ($C=0,2294$ моль/л) за ретельного перемішування. При цьому кожну наступну краплю додають тільки після того, як система стає гомогенною після вливання попередньої краплі. Кінцевий об'єм водного розчину становить 100 мл. Після вливання неодиму(III) нітрату відразу додають 100 мл 96 %-го етанолу, щільно закривають і залишають розчин із утвореним осадом на 48 годин за 6 °С. Після цього кристалічний голчастий осад рожевого кольору відфільтровують через одинарний фільтр "синя стрічка", промивають 50 мл охолодженої до 6 °С суміші вода:етанол (1:1), переносять до чашки Петрі, висушують на повітрі за кімнатної температури (18-22 °С) упродовж 24 годин до постійної маси. Із наведених кількостей вихідних речовин утворюється 3,03 г (вихід 90 %) натрію гетерополідекавольфрамонеодимату(III), $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

Перелік фігур:

Фігура 1. SEM-зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ у режимі зворотно розсіяних електронів (збільшення 2500 разів).

Фігура 2. Зображення поверхні $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні $\text{OK}\alpha_1$, $\text{Na K}\alpha_1$ -2, $\text{W M}\alpha_1$, $\text{Nd L}\alpha_1$.

Фігура 3. ІЧ-спектр $\text{Na}_9[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

Джерела інформації:

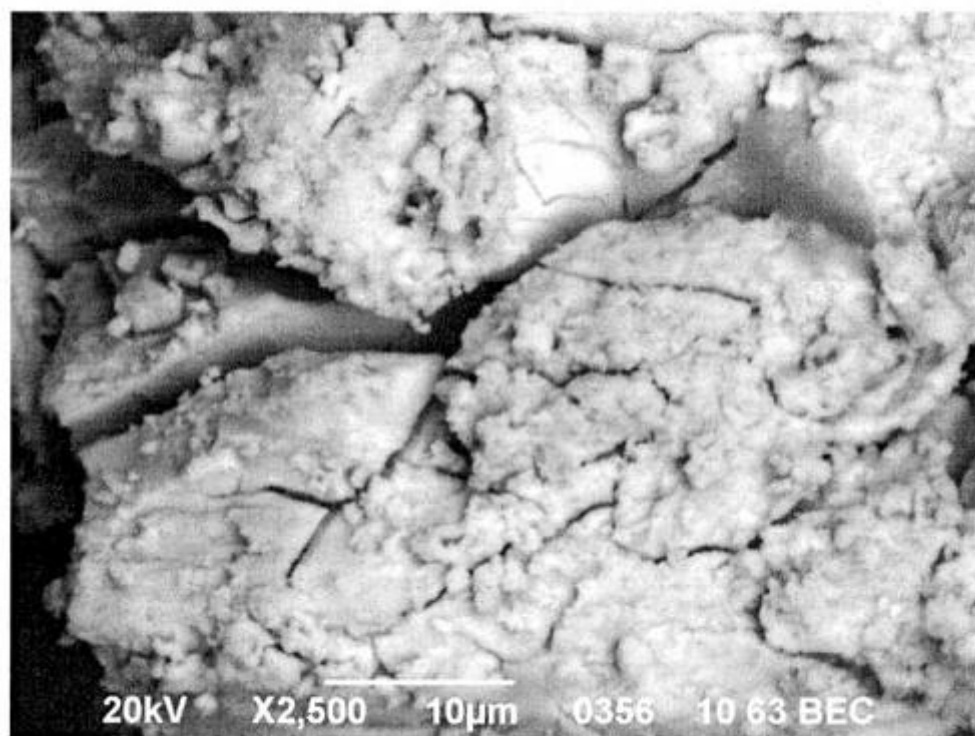
1. Ozeki T., Yamase T. Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) crystals // *Acta Crystallographica, Section B*. 1994. Vol. 50, No. 2. P. 128-134. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768193011553>

2. Vonci M., Giansiracusa M. J., Van den Heuvel W., Gable R. W., Moubaraki B., Murray K. S., Yu D., Mole R. A., Soncini A., Bošković C Magnetic Excitations in Polyoxotungstate-Supported Lanthanoid Single-Molecule Magnets: An Inelastic Neutron Scattering and ab initio Study // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56, No. 1. P. 378-394. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02312>

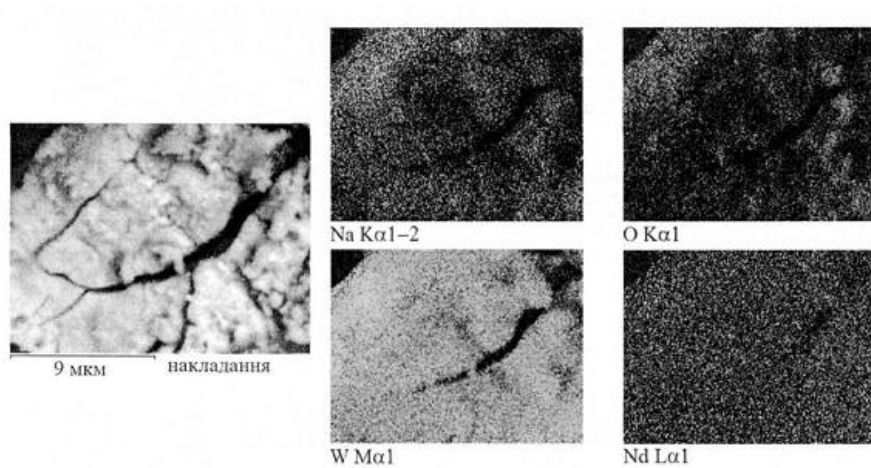
3. Патент України на корисну модель 121322. Спосіб одержання лантаноїд(III)-вмісних поліоксовольфраматів. C01G 41/00 C30B 29/32. Заявка № u201707269, 10.07.2017; опубл. 27.11.2017, Бюл. № 22/2017 (найближчий аналог).

4. Постанова Кабінету Міністрів України "Про затвердження переліку наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів" від 06.05.2000 № 770 // База даних "Законодавство України" / Верховна Рада України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/go/770-2000-%D0%BF>

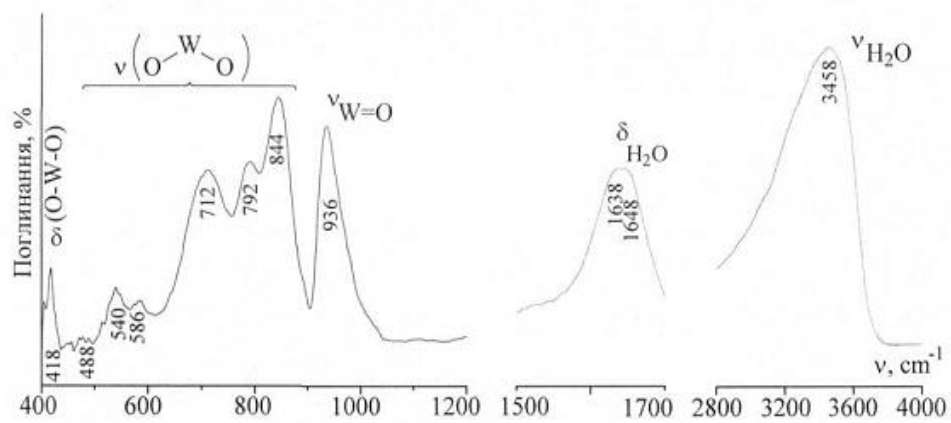
5. Mariichak O. Yu., Ignatyeva V. V., Baumer V. N., Rozantsev G. M., Radio S. V. Heteropoly Decatungstolanthanidates(III) with Peacock-Weakley Type Anion: Synthesis and Crystal Structure of Isostructural Salts $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Er}$) // *Journal of Chemical Crystallography*. 2020. Vol. 50. P. 255-266. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3