

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.88:548.736

НОВАЯ СОЛЬ ПОЛИОКСОТАНТАЛАТА $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ И ЕЕ СВОЙСТВА© 2011 П.А. Абрамов^{1,2*}, А.М. Абрамова³, Е.В. Пересыпкина²,
А.Л. Гушин¹, С.А. Адонин^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}¹Новосибирский государственный университет²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Статья поступила 28 октября 2010 г.

При взаимодействии Ta_2O_5 и гидроксида натрия при 400 °С образуется $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$, который может быть перекристаллизован из водного раствора в виде $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$. Выделенный комплекс охарактеризован методами ИК спектроскопии, термогравиметрии, порошковой дифракции и рентгеноструктурного анализа: гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3$, $a = 12,3622(2)$, $c = 31,4305(7)$ Å, $V = 4159,81(13)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 3,217$ г/см³, $R = 0,0195$.

Ключевые слова: танталат, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

В водных растворах ниобий и тантал находятся в виде устойчивых шестиядерных оксокомплексов $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Однако в зависимости от условий среды, главным образом от pH, может наблюдаться постепенный гидролиз оксидных мостиковых лигандов до гидроксидных с образованием $[\text{HM}_6\text{O}_{19}]^{7-}$, $[\text{H}_2\text{M}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ и сохранением структуры аниона [1]. Устойчивость в широком диапазоне pH и высокий отрицательный заряд шестиядерных оксокомплексов тантала могут быть интересны с точки зрения координационной химии при использовании данных комплексов в качестве лигандов.

Полиоксометаллаты на основе ниобия изучены гораздо лучше, нежели аналогичные соединения тантала. В структурных базах данных можно найти десятки изополиниобатов и только несколько соединений, содержащих в своей структуре анион $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. К настоящему времени известны комплексы типа $\text{A}_x\text{B}_y[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где А и В = Na, K, Rb, Cs, $x = 7, 8$; $y = 0, 1$; $n = 0, 4, 14, 16$ [2, 3]. При этом чисто натриевая соль (известна только смешанная Na/K соль), как и литиевая, неизвестны. В данной работе была получена и охарактеризована набором физико-химических методов натриевая соль аниона $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

Экспериментальная часть. Приборы и материалы. Все использованные реагенты были коммерчески доступны (Sigma Aldrich), имели чистоту не ниже ЧДА и использовались без предварительной очистки. ИК спектры записаны на спектрометре Specord IR 75. Для термогравиметрического анализа (ТГА) использовали дериватограф TG209 F1 Iris®NETZSCH.

Синтез $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ (1). Сплавление 2,5 г (5,7 ммоль) Ta_2O_5 и 4,3 г (0,11 моль) NaOH проводили в тигле из стеклоглериода при 400 °С в течение 5 ч. Полученный плав обработали 30 мл холодной воды, не растворившийся продукт отфильтровали, промыли тремя порциями холодной воды по 40 мл и высушили в вакууме. Полученный белый порошок поместили в стакан с 80 мл воды и растворяли при перемешивании и нагревании до 80–90 °С в течение

* E-mail: abramov@niic.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для соединения 1

Код ISCD	422177
Брутто-формула	$\text{H}_{49}\text{Na}_8\text{O}_{43,50}\text{Ta}_6$
Мол. масса	2015,01
Температура, К	100,0(2)
Излучение (λ , Å)	0,71073
Сингония	Гексагональная
Пр. гр.	$P6_3$
a, c , Å	12,3622(2), 31,4305(7)
V , Å ³	4159,81(13)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3,217
μ , мм ⁻¹	15,921
$F(000)$	3692
Размеры кристалла, мм	0,134×0,112×0,110
Область сбора данных по θ , град.	1,90—31,83
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 18, -46 \leq l \leq 45$
Измерен. / независ. отражений	48666 / 8770 ($R_{\text{int}} = 0,0289$)
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	7974
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	354
GOOF	1,047
R_1 (по $ F $ для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$)	0,0195
wR_2 (по $ F ^2$ для всех отражений)	0,0432
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	-1,466 / 1,431

2 ч. При этом почти весь осадок растворялся. Затем горячий раствор фильтровали под вакуумом, полученный фильтрат помещали в холодильник на сутки, что приводило к образованию гексагональных бесцветных кристаллов, состав и структура которых были определены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Масса продукта 3,0 г. Выход 79 %.

ИК: 3296 (о.с.), 1665 (с), 1441 (с), 842 (о.с.), 687 (о.с.), 532 (о.с.), 392 (о.с.), 212 (ср).

ТГА: на термограмме (атмосфера He) наблюдается два эндозффекта, первый при 70 °С с потерей массы, соответствующей 9 молекулам воды на формульную единицу, и при 120 °С — 14,3 молекулам воды.

Рентгенофазовый анализ. Полученная рентгенограмма свидетельствует об однофазности образца, однако достаточно сильно проявляющаяся текстура в направлении (00 l) искажает интенсивности наблюдаемых рефлексов. Текстурированность образца согласуется со слоистой структурой соединения 1.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения 1 установлено методом PCA по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 100 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0,5°) фреймов до $2\theta = 55^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [5]. Гидратные молекулы воды и катионы натрия частично

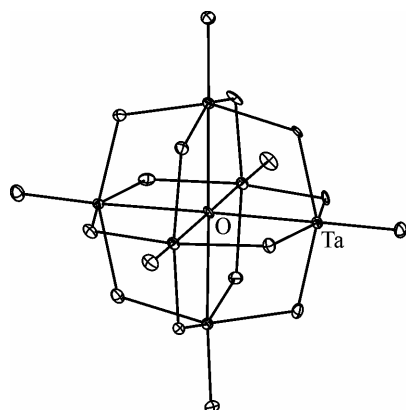


Рис. 1. Анион $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (эллипсоиды 50%-й вероятности).

Валентные углы: $\mu_2\text{-O-Ta-}\mu_6\text{-O}$ 76,62(13)—78,71(14), $\mu_2\text{-O-Ta-}\mu_2\text{-O}$ 85,30(16)—88,98(15) и 154,53(15)—156,16(15), $\mu_2\text{-O-Ta-O(H}_2\text{O)}$ 99,74(16)—105,52(16), $\text{Ta-}\mu_6\text{-O-Ta}$ 88,86(19)—90,73(19), $\text{Ta-}\mu_2\text{-O-Ta}$ 113,80(15)—115,59(16)

разупорядочены. Атомы водорода не локализованы. Кристалл оказался рацемическим двойником с относительным весом компонент 0,73/0,27.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) под

номером 422177. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Топология анионных подрешеток рассчитана и идентифицирована по алгоритму [6] при помощи программы для кристаллохимического анализа TOPOS 4.0 Professional [7].

Результаты и их обсуждение. В настоящей работе была отработана методика получения натриевой соли $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$, основанная на взаимодействии оксида тантала и расплава гидроксида натрия в мольном отношении 1:19, аналогично описанной в литературе [8—10]. Следует отметить, что при других соотношениях щелочной металл:тантал образуются фазы другого состава и строения. Так, недостаток щелочного металла [11] приводит к образованию не содержащего анионов $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ соединения $\text{Na}_5[\text{TaO}_5]$, тогда как при избытке щелочного металла образуются соединения, имеющие перовскитоподобную структуру NaTaO_3 [12—14].

Натриевая соль $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) дополняет ряд известных к настоящему моменту соединений $\text{A}_x\text{B}_y[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A и B = Na, K, Rb, Cs), содержащих оксоцентрированные изополианионы [15, 16]. Все эти соли содержат в своем составе изополианион $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (рис. 1), геометрические характеристики которого в известных структурах близки (табл. 2). Соединение **1** — единственный представитель структур слоистого типа в этом ряду, что, по-видимому, обусловлено значительно большим, чем в остальных структурах, гидратным числом. Ковалентно связанные слои в **1** состоят из двух параллельных уровней изополианионов $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, проложенных катионами натрия, которые координируют и атомы кислорода изополианионов, и соль-

Т а б л и ц а 2

Некоторые характеристики известных структур состава $\text{A}_x\text{B}_y[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 7, 8$; $y = 0, 1$; $n = 0—24,5$

Соединение	Пр. гр.	Размерность структуры	Ta— μ_6 -O, Å	Ta— μ_2 -O, Å	Ta—O _o , Å	Мотив упаковки изополианионов	Литература
$\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$	<i>P6</i> ₃	Слоистая	2,348(4)—2,388(4)	1,967(4)—2,000(3)	1,787(4)—1,816(4)	Четырехслойная плотнейшая упаковка	Данная работа
$\text{NaK}_7[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	<i>P2</i> ₁	Каркасная	2,31—2,43	1,91—2,09	1,80—1,83	ОЦК	[2]
$\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	<i>Ia</i> [*]	»	2,31—2,44	1,86—2,08	1,78—1,85	Гексагональная примитивная	[2]
$\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>C2/c</i>	»	2,29—2,32	1,95—1,97	1,74—1,78	ГЦК	[3]
$\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	»	2,32—2,39	1,80—1,83	1,95—2,00	»	[3]
$\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	»	2,32—2,38	1,79—1,84	1,95—2,00	»	[3]
$\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$	<i>I4/m</i>	»	2,34—2,37	1,96—2,01	1,79—1,80	»	[3]

* Нестандартная установка пр. гр. *Cc* приведена в соответствии с оригинальной работой.

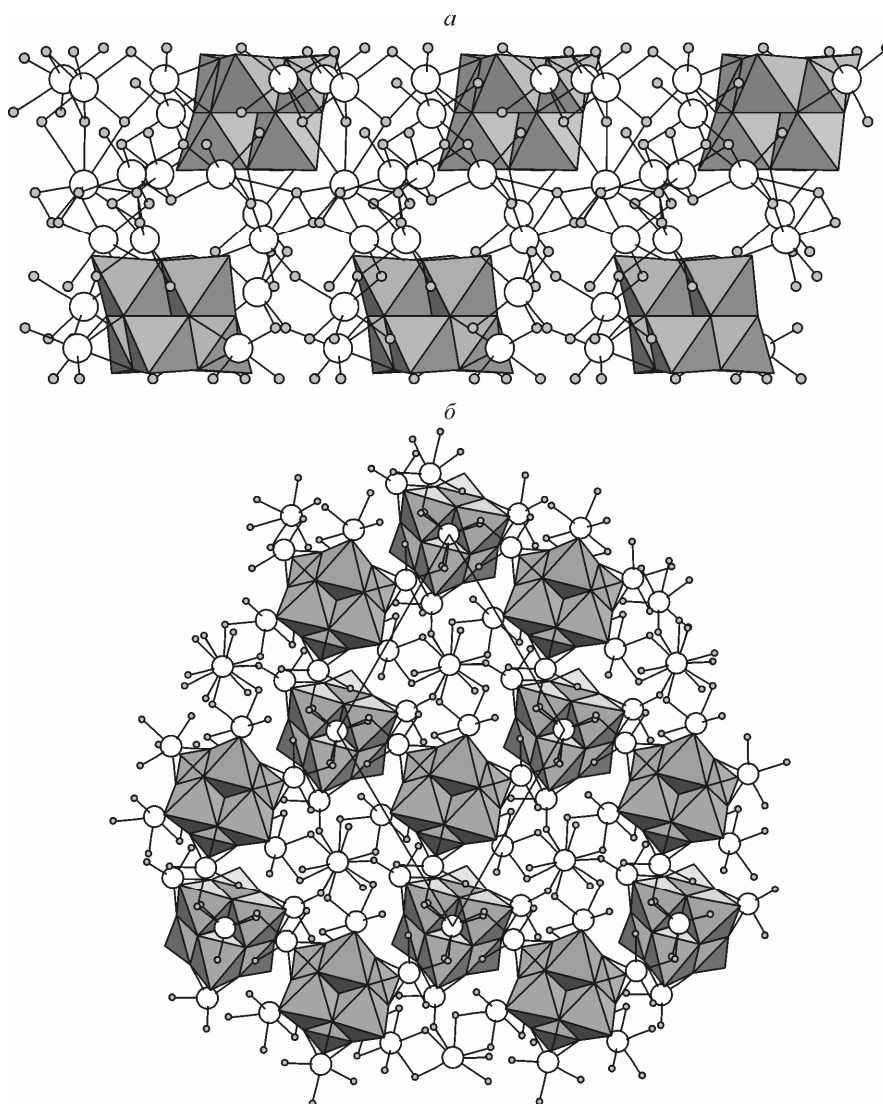


Рис. 2. Вид слоя в кристаллической структуре $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b (а) и c (б). Анионы приведены в виде координационных полиэдров, белыми и серыми шарами показаны соответственно катионы натрия и атомы кислорода молекул воды. Водородные связи не показаны для ясности

ватные молекулы воды как между, так и внутри уровней (рис. 2, а, б). Все катионы натрия стыкуются в слое по вершинам, ребрам и граням образованных ими искаженных октаэдров NaO_6 . Слои налагаются друг на друга со смещением во избежание контакта одноименно заряженных частиц и связаны между собой системой водородных связей $\text{Ta}-\text{O}(\text{H}_2)\dots\text{O}(\text{H}_2)-\text{Na}$. Толщина слоя составляет приблизительно $13,3 \text{ \AA}$, причем межслоевое расстояние значительно меньше и равно длине водородной связи $2,64-2,75 \text{ \AA}$. При этом упаковка изополианионов остается достаточно равномерной (рис. 3), так как расстояние между двумя уровнями расположения анионов в слое, отвечающее расстоянию между гранями октаэдров NaO_6 ($\sim 3,3-3,4 \text{ \AA}$), сопоставимо с расстоянием между слоями.

Топология упаковок изополианионов в структурах $\text{A}_x\text{B}_y[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2, 3] показывает тенденцию к образованию мотивов, характерных для плотных упаковок (см. табл. 2), независимо от содержания кристаллизационной воды. Топология упаковок, рассчитанная при использовании метода координационных последовательностей [15], для всех ранее изученных соединений совпала с полученной вручную авторами оригинальных работ [2, 3]. Интересно, что для

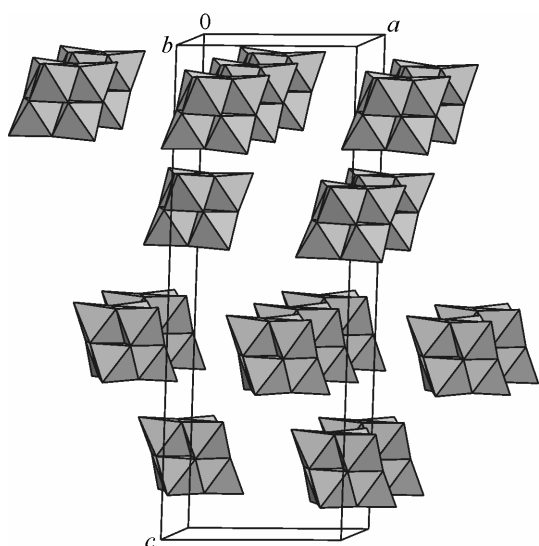


Рис. 3. Мотив четырехслойной плотнейшей упаковки для анионной подрешетки **1**. Анионы $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ представлены в виде координационных полиэдров атомов тантала

пар $\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ и $\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ГЦК мотив упаковки изополианионов остается неизменным при увеличении размеров катионов от A^+ до $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $n = 7-10$. Для меньших по размеру катионов $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ тенденция к плотнейшим упаковкам ослабевает, несмотря на достаточно большой размер аквакатионов $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6^+$. Тем не менее в структуре **1** топология анионной подрешетки соответствует четырехслойной плотнейшей упаковке (ГК) согласно [16] (см. рис. 3).

Комплекс **1** сохраняет свой состав в течение длительного времени, что позволяет использовать его в качестве весовой формы для дальнейшего изучения химии полиоксотанталатов. Получить аналогичную литиевую соль в этих условиях не удалось, при этом образуется только LiTaO_3 . Однако с точки зрения развития координационной химии этих соединений более перспективным является возможность получения их производных с органическими лигандами. Это позволит изучить поведение таких комплексов в неводных средах, что послужит целью наших последующих работ.

Авторы благодарят П.Е. Плюсина за проведение термogravиметрического эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Haldor Topsøe и Госконтракта № 14.740.11.0273.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niu J., Ma P., Niu H. // Chem. Eur. J. – 2007. – **13**. – P. 8739 – 8748.
2. Hartl H., Pickhard F. // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 1997. – **623**. – S. 1311 – 1316.
3. Hartl H., Pickhard F. // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 2001 – **627**. – S. 2630 – 2638.
4. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
5. Bruker SHELXTL. Version 6.22. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA, 2003.
6. Blatov V.A. // Cryst. Comp. Newsletter. – 2006. – N 7. – P. 4 – 38.
<http://www.iucr.org/iucrtop/comm/ccom/newsletters/>
7. Blatov V.A. // Acta Crystallogr. – 2000. – **A56**. – P. 178 – 188.
8. Jander G., Schulz H. // ZAAC. – 1925. – **144**. – P. 225.
9. Jander G., Ertel D. // J. Nucl. Chem. – 1956. – **3**. – P. 139.
10. Nelson W.H., Tobias R.S. // Inorg. Chem. – 1963. – **2**, N 5. – P. 985.
11. Hauck J. // Z. Naturforsch. – 1969. – **24b**. – S. 252.
12. Kay H.F., Miles J.L. // Acta Crystallogr. – 1957. – **10**. – P. 213.
13. Ahtee M., Unonius L. // Acta Crystallogr. – 1977. – **A33**. – P. 150.
14. Ahtee M., Darlington C.N.W. // Acta Crystallogr. – 1980. – **B36**. – P. 1007.
15. O'Keeffe M. // Z. Kristallogr. – 1995. – Bd. 210. – S. 905 – 908.
16. Blatov V.A. // Acta Crystallogr. – 2000. – **A56**. – P. 178 – 188.