

УДК 546(786+562):548.736.5

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б
НАТРИЯ-МЕДИ (II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$** **С.В. Радио¹, Н.А. Мельник¹, Э.С. Иванцова¹, В.Н. Баумер^{2,3}**¹Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: radio@donnu.edu.ua

²ГНУ НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

Статья поступила 10 сентября 2013 г.

Из подкисленного до $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$ раствора системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ выделены светло-голубые кристаллы паравольфрамата Б натрия-меди (II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК спектроскопии показана принадлежность изополианиона к структуре паравольфрамата Б. Методом рентгеноструктурного анализа проведена расшифровка структуры $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$: триклинный, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10,6836(4)$, $b = 12,9066(6)$, $c = 13,6475(5)$ Å, $\alpha = 73,561(4)$, $\beta = 75,685(3)$, $\gamma = 67,666(4)^\circ$, $V = 1648,68(12)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 3,882$ г/см³. Анион паравольфрамата Б в структуре окружен двумя центросимметричными парами октаэдров $\{\text{Na}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}\}$ и $\{\text{Cu}(4)(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}\}$ и шестью октаэдрами CuO_6 , образующими трехмерную структуру, в пустотах которой находятся некоординированные молекулы H_2O .

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

ВВЕДЕНИЕ

Структурная химия Cu(II)-содержащих полиоксвольфраматов представлена соединениями как с анионами различных структурных типов, так и с различной координацией ионов Cu(II) к вольфрам-кислородному каркасу. Структурно охарактеризованы гетерополивольфрамокупраты $\text{K}_{17}\text{Ln}(\text{CuW}_{11}\text{O}_{39})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых гетероатомы Cu расположены во внутренней тетраэдрической полости лакунарного аниона со структурой Кеггина [1]. В [2] описаны Cu-замещенные полиоксвольфраматы $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Cu}(\text{en})_2][\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{CuO}_{61}]_2\} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_2\text{en})_2[\alpha\text{-PW}_{11}\text{CuO}_{39}][\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{0,5} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, в которых атомы Cu занимают позиции W в гетерополианионах со структурой Уэллса—Доусона и Кеггина. Также структурно охарактеризованы гетерополисоединения сэндвичевого типа, в которых лакунарные гетерополианионы со структурой Уэллса—Доусона либо Кеггина разделены полиядерными фрагментами $\{\text{Cu}_4\text{O}_{16}\}$ [3], $\{\text{Cu}_6\text{O}_{14}(\text{en})_2\}$ [4] или $\{\text{Cu}_{14}\text{O}_{16}\}$ [5]. Среди соединений Cu(II) с изополивольфрамат-анионами описаны только соли с анионом паравольфрамата Б $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, которые можно разделить на несколько групп в зависимости от состава и способа получения. К первой группе (образуются путем самосборки в водных растворах K_2WO_4 или Na_2WO_4 без добавления кислоты в гидротермальных условиях) можно отнести соединения, в которых присутствуют катионы бис(этилендиамин)меди(II): $[\text{Cu}(\text{en})_2]_3\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [6], $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\text{H}_2\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2\} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ [7]. Ко второй группе (образуются в результате

самосборки в растворах Na_2WO_4 при pH 4,0—4,8) следует отнести соединения с катионами $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ — $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2)] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [8], $\text{Na}_8[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2)] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [9]. К третьей группе можно отнести соединения, полученные по реакциям обмена с другими изополивольфраматами в водных растворах: $\text{KNa}_3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2 \cdot (\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (в растворе $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ при pH 3,5 в гидротермальных условиях) [10], $[\{\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [11] (в растворе $(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с добавлением NaOH до pH 6,2).

В представленной работе приведены результаты синтеза и определения кристаллической структуры двойного паравольфрамата Б натрия-меди(II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, полученного в результате самосборки в подкисленном водном растворе Na_2WO_4 . Полученная соль подобна описанному в [11] двойному паравольфрамату Б натрия-меди(II), отличающемуся содержанием молекул кристаллогидратной H_2O и полученному по обменной реакции в растворе метавольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с добавлением NaOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. При проведении исследований были использованы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), HNO_3 (ХЧ), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (ЧДА), водные растворы которых готовили на бидистиллированной воде. Установление точных концентраций растворов проводили по описанным в литературе методикам: Na_2WO_4 — гравиметрически (гравиметрическая форма WO_3 , $\delta = 0,5\%$) [12]; HNO_3 — титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный, $\delta = 0,5\%$) [13]; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — прямым комплексонометрическим титрованием в аммиачной среде (pH 8,0, индикатор мурексид, $\delta = 0,8\%$) [14].

Методика синтеза. Соли получали из растворов Na_2WO_4 — HNO_3 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — H_2O , подкисленных до кислотности $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$. Для этого к раствору Na_2WO_4 ($C = 0,5399$ моль/л, $V = 18,52$ мл) добавляли 40,46 мл бидистиллированной воды и при интенсивном перемешивании приливали раствор HNO_3 ($C = 0,3931$ моль/л, $V = 29,76$ мл). После этого раствор плотно закрывали и выдерживали 1 месяц при комнатной температуре. Затем приливали раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,5551$ моль/л, $V = 11,26$ мл). Конечный объем раствора составлял 100 мл. Сразу же после добавления раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ происходило образование осадка голубого цвета. Раствор с образовавшимся осадком перемешивали в течение 8 ч, после чего оставляли на 3 дня при 279 К. Затем твердую фазу отфильтровывали и высушивали на воздухе до постоянной массы и химическим анализом устанавливали содержание основных компонентов. Из маточного раствора, оставленного после отделения осадка плотно закрытым, спустя 3 месяца извлекали кристаллы призматической формы светло-голубого цвета, которые высушивали на воздухе до постоянной массы и подвергали химическому анализу.

Химический анализ солей. При проведении химического анализа выделенных солей вначале точные навески (по ~0,2000 г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и частичного отделения его от Cu(II). Для полного отделения меди после упаривания к мокрому осадку добавляли 10 мл HNO_3 и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной H_2O и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали (беззольный фильтр "синяя лента"), промывали раствором HNO_3 3 %, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы WO_3 при 800 °C ($\sigma = \pm 0,2\%$). Далее в упаренном до объема ~2 мл фильтрате определяли содержание Cu(II) и Na(I). Содержание меди ($\sigma = \pm 0,2\%$) определяли по описанной в [14] методике. Содержание натрия ($\sigma = \pm 0,15\%$) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Сатурн-3; пламя ацетилен—воздух, $\lambda = 589,0$ нм, высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2, $I = 70$ mA). Содержание H_2O в солях определяли изотермическим прокаливанием точных навесок при 550 °C ($\sigma = \pm 0,1\%$).

Расчет сумм валентностей связей (BVS — bond valence sum) проводили по методике, приведенной в [15]. Эмпирические коэффициенты длин связей составляли 1,679 для $\text{Cu}(2+)\text{—O}$ и 1,917 для $\text{W}(6+)\text{—O}$, эмпирический параметр валентности составлял 0,37.

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

Рентгеноструктурное исследование светло-голубых кристаллов $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ выполнено на монокристалльном дифрактометре Xcalibur-3 (Oxford Diffraction) (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3, ω/θ -сканирование в интервале $6,22^\circ \leq 2\theta \leq 75,08^\circ$, 35927 измеренных отражений). Расшифровка и уточнение структуры выполнены по программе Shelx-97 [16]. Для анализа структуры и изготовления рисунков использованы программы WinGX [17], PLATON [18] и Ball&Stick [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза солей были использованы данные [20] о состоянии изополивольфрамат-анионов в водных растворах. Выбранное в работе значение кислотности $Z = 1,17$ соответствует образованию аниона паравольфрамата Б:



и ранее было успешно использовано в [20—22] для синтеза солей паравольфраматов Б с катионами *s*- и *d*-металлов.

В результате синтеза и проведенного химического и ИК спектроскопического анализов было установлено, что в выдержанном 1 месяц подкисленным до $Z = 1,17$ водном растворе Na_2WO_4 после добавления $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (соотношение $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{W}) = 0,00625:0,01$) происходит образование кристаллического осадка паравольфрамата Б меди(II) $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Найдено (вычислено), мас. %: CuO 10,0 (10,39), WO_3 72,5 (72,67), H_2O 16,5 (16,94). ИК, см^{-1} : 426сл ($\delta(\text{W—O—W})$), 507сл 531сл ($\text{lib}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$), 690с 742пл 790с 840с 874с ($\nu(\text{W—O—W})$), 943с ($\nu(\text{W=O})$), 1092сл 1167сл ($\delta(\text{W—O—H})$), 1627с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 3427с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$). Следует отметить, что добавление $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ к свежеподкисленному до $Z = 1,17$ водному раствору Na_2WO_4 не приводит к образованию индивидуального соединения — образуется смесь кристаллогидратов орто- и паравольфрамата Б меди(II).

Через 3 месяца из оставленного плотно закрытым маточного раствора были извлечены кристаллы светло-голубого цвета, которым по данным химического и ИК спектроскопического анализа соответствует формула двойного паравольфрамата Б натрия-меди(II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2 \cdot [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Найдено (вычислено), мас. %: Na_2O 1,6 (1,61), CuO 10,2 (10,32), WO_3 72,0 (72,18), H_2O 15,8 (15,89). ИК, см^{-1} : 438сл ($\delta(\text{W—O—W})$), 502сл 533сл ($\text{lib}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$), 621пл 702с 801с 886с ш ($\nu(\text{W—O—W})$), 947с ($\nu(\text{W=O})$), 1113сл 1165сл ($\delta(\text{W—O—H})$), 1624с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 3453с ш 3520сл ($\nu(\text{H}_2\text{O})$).

ИК спектры выделенных солей по положению максимумов поглощения валентных колебаний в каркасе W—O—W надежно согласуются с ранее определенными для солей с анионом паравольфрамата Б и различными катионами [6, 8—11, 21, 22].

Следует отметить, что провести расшифровку структуры выделенного в работе паравольфрамата Б меди(II) $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ не удалось. Из получаемого мелкокристаллического осадка не удалось выбрать монокристалл, подходящий для прямого рентгеноструктурного исследования.

В то же время кристаллы паравольфрамата Б натрия-меди(II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, образующиеся в маточном растворе после отделения $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, оказались большими по размеру и устойчивыми при хранении на воздухе.

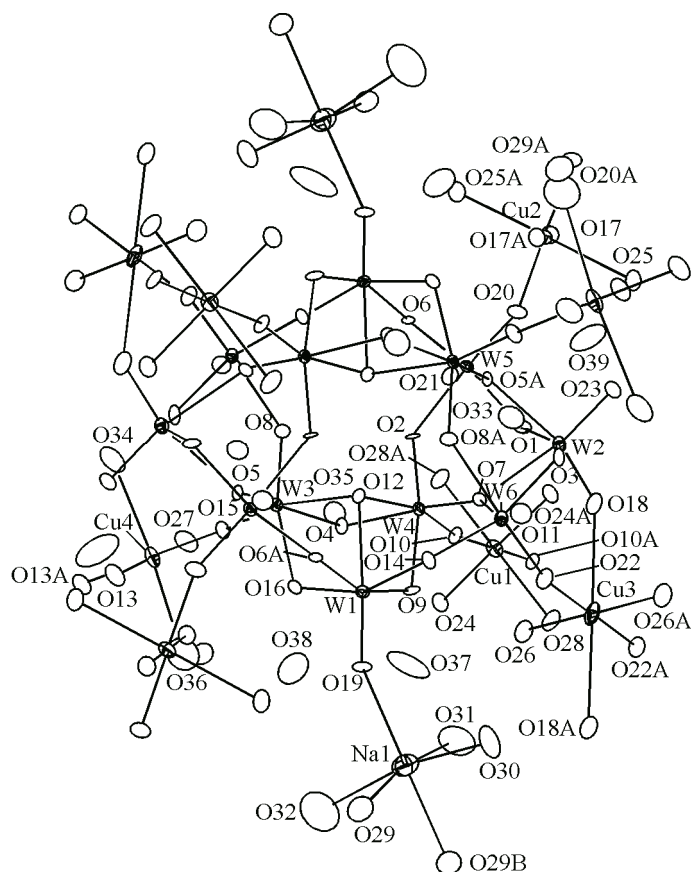


Рис. 1. Строение основной структурной единицы в $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и схема нумерации атомов в структуре.

Эквивалентные атомы, использованные для завершения полиэдров, обозначены буквами А и В, остальные эквивалентные атомы не подписаны. Атомы Cu(1), Cu(2) и Cu(3) занимают частные положения в центрах симметрии; позиции молекул воды O(37)—O(39) заполнены частично, суммарный коэффициент заполнения для них равен двум

Для проведения рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ был выбран монокристалл призматической формы голубого цвета с размерами $0,2 \times 0,2 \times 0,15$ мм. Основные кристаллографические данные: $\text{H}_{68}\text{Cu}_5\text{Na}_2\text{O}_{76}\text{W}_{12}$, $M_r = 3854,42$, триклинный, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10,6836(4)$, $b = 12,9066(6)$, $c = 13,6475(5)$ Å, $\alpha = 73,561(4)$, $\beta = 75,685(3)$, $\gamma = 67,666(4)^\circ$, $V = 1648,68(12)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 3,882$ г/см³, $F_{000} = 1731$, $\mu = 22,554$ мм⁻¹, $-18 \leq h \leq 17$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 22$, 16459 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,055$), из них 9998 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$; окончательные показатели недостоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,0333$, $wR^2 = 0,0502$ ($R_F = 0,0670$, $wR^2 = 0,0525$ по всем независимым отражениям), $S = 0,903$. На рис. 1 показана схема нумерации атомов и строение основной структурной единицы в $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Координаты атомов и основные геометрические характеристики структуры приведены в табл. 1 и 2.

CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ICSD Database под номером CSD-426661, откуда может быть получен по запросу на следующем интернет-сайте: http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

На рис. 2 представлена структура $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ в виде полиэдров. Паравольфрамат Б-анион в данной структуре является centrosymmetric, он построен из искаженных октаэдров WO_6 , в которых длины связей W—O лежат в пределах 1,711—2,293 Å (см. табл. 2) и валентные углы O—W—O в пределах 70,71—104,59° и 151,22—176,90°. Такие величины длин связей и валентных углов являются типичными для аниона паравольфрамата Б [8—11, 21, 22]. В структуре анионы $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ расположены вокруг центров симметрии $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ (см. рис. 2).

Полиэдры NaO_6 представляют собой искаженные октаэдры, о чем свидетельствуют длины связей Na—O (2,364—2,435 Å, см. табл. 2) и валентные углы O—Na—O, лежащие в пределах

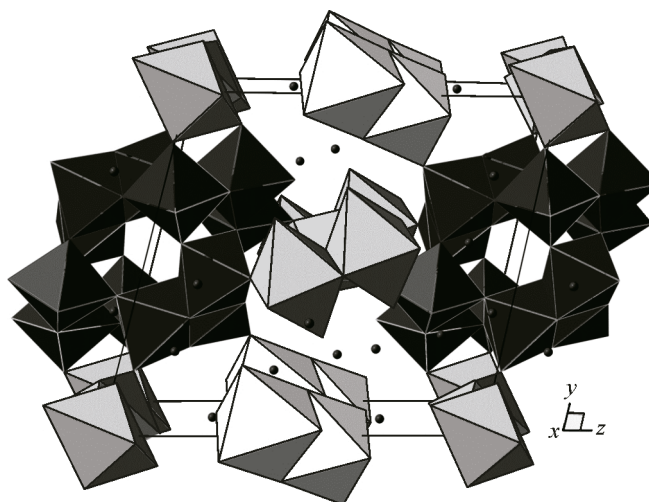
Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4, \text{\AA}$) и эквивалентные тепловые поправки ($\times 10^3, \text{\AA}^2$)
в структуре $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^*	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^*
W(1)	6566(1)	3072(1)	2189(1)	8(1)	O(15)	1892(3)	4394(2)	2872(2)	14(1)
W(2)	7793(1)	2445(1)	-2067(1)	9(1)	O(16)	4742(3)	3471(2)	2859(2)	12(1)
W(3)	3282(1)	4501(1)	1912(1)	7(1)	O(17)	3840(3)	4249(2)	-5322(2)	15(1)
W(4)	5304(1)	2667(1)	378(1)	7(1)	O(18)	8555(3)	1009(3)	-1621(2)	20(1)
W(5)	4485(1)	3872(1)	-2262(1)	8(1)	O(19)	7423(3)	2259(2)	3216(2)	15(1)
W(6)	8885(1)	3002(1)	-278(1)	8(1)	O(20)	4916(3)	4094(3)	-3625(2)	17(1)
Cu(1)	5000	0	0	13(1)	O(21)	3214(3)	3277(3)	-2025(2)	17(1)
Cu(2)	5000	5000	-5000	12(1)	O(22)	9720(3)	1523(2)	73(2)	16(1)
Cu(3)	10000	0	0	17(1)	O(23)	8320(3)	2659(3)	-3407(2)	17(1)
Cu(4)	359(1)	4528(1)	4080(1)	15(1)	O(24)	4205(3)	-345(2)	1443(2)	18(1)
Na(1)	8898(2)	537(2)	4080(2)	35(1)	O(25)	7075(3)	3493(3)	-5314(2)	21(1)
O(1)	5981(3)	2433(2)	-1988(2)	11(1)	O(26)	8302(3)	-24(3)	970(2)	21(1)
O(2)	4392(3)	3660(2)	-620(2)	8(1)	O(27)	-442(3)	3725(3)	3512(2)	25(1)
O(3)	9005(2)	2994(2)	-1746(2)	9(1)	O(28)	7145(3)	-1303(3)	435(3)	23(1)
O(4)	3764(2)	3061(2)	1479(2)	9(1)	O(29)	9800(3)	1342(3)	5049(3)	33(1)
O(5)	3658(3)	5703(2)	2162(2)	7(1)	O(30)	10895(4)	562(3)	2856(3)	41(1)
O(6)	3497(3)	5399(2)	-2222(2)	8(1)	O(31)	8355(5)	-568(4)	3233(3)	63(2)
O(7)	7053(2)	2631(2)	-380(2)	8(1)	O(32)	7355(5)	435(6)	5677(4)	100(2)
O(8)	2504(3)	5358(2)	793(2)	13(1)	O(33)	10479(3)	5598(3)	-1531(2)	24(1)
O(9)	6393(3)	1978(2)	1636(2)	9(1)	O(34)	-1099(3)	6403(3)	3119(2)	32(1)
O(10)	5282(3)	1351(2)	319(2)	12(1)	O(35)	1691(3)	2276(3)	1341(3)	32(1)
O(11)	10186(3)	3548(3)	-479(2)	17(1)	O(36)	1552(4)	2701(4)	5158(3)	52(1)
O(12)	5327(3)	4164(2)	894(2)	9(1)	O(37)	5447(6)	-18(5)	2738(4)	55(2)
O(13)	1111(3)	5295(3)	4692(2)	17(1)	O(38)	3972(7)	1521(5)	4080(5)	66(3)
O(14)	8057(3)	3224(2)	1065(2)	12(1)	O(39)	4675(6)	1919(5)	-4300(6)	62(2)

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

Рис. 2. Упаковка полиэдров в структуре $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Октаэдры WO_6 показаны темно-серым цветом, NaO_6 — белым, полиэдры CuO_6 — светло-серым. Черными шариками показаны молекулы кристаллизационной воды, не входящие в координационную сферу ионов металлов



Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å в структуре $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
W(1)—O(19)	1,724(3)	W(4)—O(9)	2,105(3)	Cu(2)—O(17)#3	2,023(3)
W(1)—O(9)	1,863(3)	W(4)—O(12)	2,247(3)	Cu(2)—O(17)	2,023(3)
W(1)—O(16)	1,877(2)	W(5)—O(21)	1,725(3)	Cu(2)—O(25)#3	2,368(3)
W(1)—O(14)	1,946(2)	W(5)—O(20)	1,769(3)	Cu(2)—O(25)	2,368(3)
W(1)—O(6)#1	1,961(3)	W(5)—O(6)	1,859(3)	Cu(3)—O(22)	1,901(3)
W(1)—O(12)	2,279(3)	W(5)—O(1)	1,947(3)	Cu(3)—O(22)#4	1,901(3)
W(2)—O(18)	1,711(3)	W(5)—O(2)	2,161(3)	Cu(3)—O(26)	1,969(3)
W(2)—O(23)	1,750(3)	W(5)—O(5)#1	2,293(3)	Cu(3)—O(26)#4	1,969(3)
W(2)—O(3)	1,877(3)	W(6)—O(11)	1,718(3)	Cu(3)—O(18)#4	2,739(3)
W(2)—O(1)	1,918(3)	W(6)—O(22)	1,752(3)	Cu(3)—O(18)	2,739(3)
W(2)—O(5)#1	2,289(2)	W(6)—O(14)	1,878(3)	Cu(4)—O(13)	1,930(3)
W(2)—O(7)	2,291(3)	W(6)—O(3)	1,979(3)	Cu(4)—O(27)	1,966(4)
W(3)—O(15)	1,741(2)	W(6)—O(8)#1	2,112(3)	Cu(4)—O(13)#5	1,992(3)
W(3)—O(8)	1,795(3)	W(6)—O(7)	2,228(3)	Cu(4)—O(15)	2,010(2)
W(3)—O(5)	1,878(3)	Cu(1)—O(24)	1,939(3)	Cu(4)—O(36)	2,456(4)
W(3)—O(4)	1,953(3)	Cu(1)—O(24)#2	1,939(3)	Cu(4)—O(34)	2,520(3)
W(3)—O(16)	2,078(3)	Cu(1)—O(10)#2	2,053(3)	Na(1)—O(19)	2,364(3)
W(3)—O(12)	2,238(2)	Cu(1)—O(10)	2,053(3)	Na(1)—O(31)	2,366(6)
W(4)—O(10)	1,731(3)	Cu(1)—O(28)#2	2,369(3)	Na(1)—O(30)	2,367(4)
W(4)—O(2)	1,779(2)	Cu(1)—O(28)	2,369(3)	Na(1)—O(32)	2,389(5)
W(4)—O(7)	1,889(2)	Cu(2)—O(20)#3	1,911(3)	Na(1)—O(29)#6	2,419(4)
W(4)—O(4)	1,950(2)	Cu(2)—O(20)	1,911(3)	Na(1)—O(29)	2,435(5)

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

79,8—101,5° и 161,9—172,44°. Эти октаэдры располагаются вблизи центров симметрии $0 \frac{1}{2} 0$

и образуют пары, соединенные общим ребром. Из четырех базисных атомов меди только атом Cu(4) находится в общем положении, остальные занимают центры симметрии (см. табл. 1). Координационные полиэдры этих атомов являются искаженными квадратными дипирамидами. Дипирамиды атомов Cu(4) образуют пары, имеющие общее ребро. Для атомов Cu(1) и Cu(2) экваториальные расстояния Cu—O в дипирамидах лежат в пределах 1,911—2,053 Å, аксиальные расстояния составляют 2,368 и 2,369 Å (см. табл. 2). Подобные расстояния Cu—O в дипирамидах наблюдаются, например, в структуре бонатита $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (экваториальные 1,943—1,976 Å и аксиальные 2,399—2,449 Å) [23], и это позволяет предположить, что в структуре $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ атомы Cu(1) и Cu(2) координированы молекулами H_2O и атомами кислорода, принадлежащими октаэдрам WO_6 аниона паравольфрамата Б. Дипирамиды вокруг атомов Cu(3) и Cu(4) отличаются заметным удлинением аксиальных расстояний Cu—O (2,456—2,739 Å) (см. табл. 2), что позволяет предположить, что OH-группы координированы этими атомами. Для сравнения можно привести данные по структуре $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [24], в которой экваториальные расстояния Cu—O равны 1,948 и 1,972 Å, а аксиальные 2,356 и 2,915 Å. В структуре $\text{Cu}(\text{OH})_2$ такую координацию удобнее считать пирамидальной, хотя в [25] для двухзарядного катиона меди в случае координации (4+2) аксиальные расстояния Cu—O 2,97 и 2,66 Å даны как максимальное и среднее соответственно. Анион паравольфрамата Б в структуре окружен двумя centrosymmetricными парами октаэдров $\{\text{Na}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}\}$

и $\{\text{Cu}(4)(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}\}$ (в каждой паре октаэдры имеют общее ребро) и шестью октаэдрами $\{\text{Cu}(1)(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}\}$, $\{\text{Cu}(2)(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}\}$ и $\{\text{Cu}(3)(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2\}$, образующими трехмерную структуру, в пустотах которой находятся некоординированные молекулы H_2O (O(33), O(35), O(37, 38, 39)).

Вычисления сумм валентностей связей (BVS) показывают, что суммы валентностей для базисных атомов Cu лежат в пределах 2,03—2,17 Å (2,028, 2,168, 2,125, 2,031 Å для атомов Cu(1)—Cu(4) соответственно), для базисных атомов W — в пределах 6,09—6,25 Å (6,144, 6,157, 6,085, 6,110, 6,143, 6,253 Å для атомов W(1)—W(6) соответственно), т.е. атомы W и Cu находятся в степени окисления 6+ и 2+ соответственно.

Следует также добавить, что полученный в работе двойной паравольфрамат Б натрия-меди (II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен описанному в [11] $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2 \times [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что в [11] паравольфрамат Б натрия-меди(II) получен из раствора метавольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с добавлением NaOH до pH 6,2, т.е. в результате гидролитического превращения метавольфрамат-аниона в паравольфрамат Б-анион. В данной работе аналогичная соль является результатом самосборки в растворе моноядерных исходных веществ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при кислотности $Z = 1,17$ (которой также соответствует pH 6,1—6,3). Различное число молекул H_2O , расположенных в пустотах кристаллической решетки, приводит к незначительному изменению параметров ячейки и не приводит к изменению структуры в целом. Можно предположить, что небольшие различия в содержании воды в этих двух структурах обусловлены тем, что молекулы некоординированной H_2O , частично занимающие свои позиции в ячейке, удерживаются в решетке слабее других молекул H_2O и могут произвольно покидать структуру (до определенных пределов такой процесс будет сопровождаться только изменениями параметров решетки, а далее он будет приводить к разрушению кристалла; для полиоксвольфраматов, содержащих большее число молекул воды (40—50 на одну формульную единицу), процесс потери такой воды с разрушением структуры обычно начинается сразу после фильтрации таких кристаллов, и поэтому рентгеновский эксперимент для них приходится выполнять при низких температурах). Это является достаточно редким случаем в химии как изополи-, так и гетерополивольфраматов, для которых образование кристаллогидратов с разным числом молекул H_2O сопровождается формированием структур с различиями в строении катионной и анионной подрешетки, как например: $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $C2/c$) [26] и $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/c$) [21]; $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$; тройки октаэдров NaO_6 соединены общими ребрами и располагаются пересекающимися слоями в плоскостях (100) и (010), гетерополианионы $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ занимают пустоты между слоями) [27] и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$; гетерополианионы располагаются в плоскостях, параллельных (110), слои полианионов чередуются со слоями октаэдров NaO_6 в направлении оси y) [28].

Таким образом, установлена возможность образования индивидуального паравольфрамата Б меди(II) $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ и двойного паравольфрамата Б натрия-меди(II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ в результате самосборки в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $Z = 1,17$. Выделенная двойная соль охарактеризована методами химического анализа, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Q., Wang E., Liu J. // Polyhedron. – 1993. – 12, N 21. – P. 2563.
2. Li B., Zhao D., Yang G.-Y. // J. Clust. Sci. – 2009. – 20, N 3. – P. 629.
3. Mbomekalle I.M., Keita B., Nadjo L., Hardcastle K.I., Hill C.L., Anderson T.M. // Dalton Trans. – 2004. – P. 4094.
4. Zhao J.-W., Zheng S.-T., Li Z.-H., Yang G.-Y. // Dalton Trans. – 2009. – P. 1300.
5. Mialane P., Dolbecq A., Marrot J., Rivière E., Sécheresse F. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – 42, N 30. – P. 3523.
6. Lin B.-Z., Chen Y.-M., Liu P.-D. // Dalton Trans. – 2003. – N 12. – P. 2474.
7. Yuan Y., Wang Q.S., Wang S.M. // Russ. J. Coord. Chem. – 2011. – 37, N 7. – P. 528.
8. Qu X., Yang Y., Zhang F., Yu X. // Struct. Chem. – 2012. – 23, N 6. – P. 1867.
9. Li B., Bi L., Li W., Wu L. // J. Solid State Chem. – 2008. – 181, N 12. – P. 3337.

10. *Li Y.-W., Wang Y.-H., Li Y.-G., Wang E.-B., Chen W.-L., Wu Q., Shi Q.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – **362**, N 4. – P. 1078.
11. *Kong Q.-J., Zhang C.-J., Chen Y.-G.* // *J. Mol. Struct.* – 2010. – **964**, N 1-3. – P. 82.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970.
15. *Brown I.D., Altermatt D.* // *Acta Crystallogr.* – 1985. – **B41**. – P. 244.
16. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. Sect. A.* – 2008. – **64**. – P. 112.
17. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – **32**, N 4. – P. 837.
18. *Spek A.L.* // *J. Appl. Cryst.* – 2003. – **36**, N 1. – P. 7.
19. *Ozawa T.C., Kang S.J.* // *J. Appl. Cryst.* – 2004. – **37**, N 4. – P. 679.
20. *Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I.* // *Pol. J. Chem.* – 2008. – **82**, N 11. – P. 2067.
21. *Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavalova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M.* // *J. Coord. Chem.* – 2010. – **63**, N 10. – P. 1678.
22. *Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N.* // *J. Struct. Chem.* – 2013. – **54**, N 1. – P. 97. (Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С. 104).
23. *Zahrobsky R.F., Baur W.H.* // *Acta Crystallogr.* – 1968. – **B24**. – P. 508.
24. *Oswald H.R., Reller A., Schmalle H.W., Dubler E.* // *Acta Crystallogr.* – 1990. – **C46**. – P. 2279.
25. *International Tables for X-ray Crystallography. Vol. III.* – Dordrecht—Boston—Lancaster—Tokyo: Kluwer Acad. Publ., 1985.
26. *Žák Z., Perůtka J., Havel J., Cisařová I., Giesterd G.* // *J. Alloys and Comp.* – 1998. – **281**, N 2. – P. 169.
27. *Sun C.-Y., Liu S.-X., Xie L.-H., Wang C.-L., Gao B., Zhang C.-D., Su Z.-M.* // *J. Solid State Chem.* – 2006. – **179**, N 7. – P. 2093.
28. *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**, № 2. – С. 311).