

**Д. І. Семенишин** – доктор хімічних наук, професор кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки та Національного університету “Львівська політехніка”;

**І. В. Типіло** – інженер кафедри загальної хімії Національного університету “Львівська політехніка”;

**П. Ю. Демченко** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;

**Р. Є. Гладішевський** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

## Нові октаціаномолібдати (IV) й октаціановольфрамати (IV) деяких рідкісноземельних елементів

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії  
НУ “Львівська політехніка” та кафедрі  
неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка*

Синтезовано та рентгеноструктурним методом порошку досліджено нові октаціанідні комплекси молібдену і вольфраму з деякими РЗЕ. Комплекси  $\text{KYM}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KGdMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHoW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KErW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{KLuW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  належать до структурного типу  $\text{KTbW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (просторова група  $P-1$  (№ 2) –  $t^{40}$ , символ Пірсона  $aP80$ ), у той час як для комплексів  $\text{KRMO}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $R = \text{Sc}, \text{Eu}$ ) та  $\text{KLaW}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  притаманні власні структури, розшифрувати які поки що не вдалося.

**Ключові слова:** октаціаномолібдати (IV) й октаціановольфрамати (IV) рідкісноземельних елементів, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

**Семенишин Д. И., Тыпило И. В., Демченко П. Ю., Гладышевский Р. Е. Новые октацианомолибдаты (IV) и октациановольфраматы (IV) некоторых редкоземельных элементов.** Синтезированы и рентгеноструктурным методом порошка исследованы новые октацианидные комплексы молибдена и вольфрама с некоторыми РЗЕ. Комплексы  $\text{KYM}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KGdMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHoW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KErW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KLuW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , принадлежат к структурному типу  $\text{KTbW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (пространственная группа  $P-1$  (№ 2) –  $t^{40}$ , символ Пирсона  $aP80$ ), в то время как для комплексов  $\text{KRMO}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $R = \text{Sc}, \text{Eu}$ ) и  $\text{KLaW}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  присущие собственные структуры, расшифровать которые пока еще не удалось.

**Ключевые слова:** октацианомолибдаты (IV) и октациановольфраматы (IV) редкоземельных элементов, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура.

**Semenyshyn D. I., Typilo I. V., Demchenko P. Yu., Gladyshevskii R. E. New Octacyanomolybdates (IV) and Octacyanotungstates (IV) of Some Rare Earth Elements.** New octacyano-complexes of molybdenum and tungsten with some rare-earth elements were synthesized and investigated by X-ray structural analysis. The complexes  $\text{KYM}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KGdMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHoW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KErW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KLuW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  belong to the  $\text{KTbW}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  structure type (space group  $P-1$  (No. 2) –  $t^{40}$ , Pearson symbol  $aP80$ ), whereas own, not determined so far, crystal structures are observed for  $\text{KRMO}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $R = \text{Sc}, \text{Eu}$ ) and  $\text{KLaW}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  complexes.

**Key words:** octacyanomolybdates (IV) and octacyanotungstates(IV) of rare earth elements, X-ray structural analysis, crystal structure.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** В останні роки спостерігається інтенсивне вивчення кристалічної структури ціанідних комплексів молібдену і вольфраму з різними катіонами. Це пов'язано з тим, що в цих комплексах молібден і вольфрам можуть проявляти різні ступені окиснення, мати різні координаційні числа, утворювати як однорідні, так і змішані комплекси, та за рахунок їх фотолізу у водних розчинах утворювати різнолігандні сполуки.

Нами проведено синтез та рентгенівське дослідження методом монокристалу кристалічної структури деяких нових октаціаномолібдатів (IV) [1–4] та октаціановольфраматів (IV) рідкісноземельних елементів (РЗЕ) [5–7].

У зв'язку з цим ми поставили за мету синтезувати аналогічні комплекси і з іншими РЗЕ. Згідно з апробованими методиками синтезу, здійснено спроби синтезувати октаціаномолібденові комплекси

із Sc, Y, Ce, Eu, Gd та октаціановольфраміві комплекси з La, Er, Ho та Lu. У зв'язку з відсутністю монокристалів, придатних для рентгеноструктурного дослідження, одержані зразки досліджено методом порошку.

**Методика експерименту.** Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиттів від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P із лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/w$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta$  від 2,2 до  $90^\circ$  з кроком  $0,015^\circ$ ; крок детектора  $0,180$  або  $0,480^\circ$ , час сканування в кроці від 150 до 300 с, температура при зйомці  $T = 24,0 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $U = 40$  кВ,  $I = 40$  мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий і робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) та NIST SRM 676 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Рентгенофазовий аналіз проведено методом порівняння дифрактограм зразків із еталонними та теоретично розрахованими дифрактограмами відомих сполук за допомогою програм STOE WinXPOW [8] та PowderCell [9]. Рентгеноструктурний аналіз проведено методом Рітвельда [10] з використанням функції профілю pseudoVoigt за допомогою програми FullProf.2k (версія 4.40) [11] з пакета програм WinPLOTR [12]. За вихідну модель головної фази взято кристалографічні дані для сполуки  $\text{K}_4\text{Dy}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [7] (як найбільш прецизійні), та кристалографічні дані для сполуки  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [13] (для Mo-комплексів) та ізоструктурного комплексу  $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] (для W-комплексів) для вихідної моделі додаткової фази у зразках.

У зв'язку зі складністю кристалічної структури нових сполук (триклінна симетрія, велика кількість зайнятих правильних систем точок, наявність каркасу легких атомів із близькими коефіцієнтами розсіювання рентгенівських хвиль і фіксованими в певному інтервалі зв'язками тощо); двофазними зразками для дослідження; сильною переважаючою орієнтацією кристалітів, та беручи до уваги обмеження в застосуванні рентгеноструктурного аналізу за методом порошку в таких випадках, звичайний алгоритм уточнення кристалічної структури методом Рітвельда мав деякі особливості:

а) точки фону дифрактограм задавалися візуально, на початкових циклах фон уточнювався, а на фінальних циклах – фіксувався з метою зменшення кількості параметрів уточнення;

б) уточнювалися координати тільки “важких” атомів – атомів РЗЕ, Мо(W) та К. Координати “легких” атомів (O, N, C, H) не уточнювалися, а залишалися постійними, як у структурі-моделі сполуки  $\text{K}_4\text{Dy}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;

в) індивідуальні параметри теплового коливання атомів в ізотропному наближенні не уточнювалися, натомість уточнювався загальний ізотропний тепловий параметр  $B_{\text{iso(overall)}}$ ;

г) завдяки кристалохімічним особливостям у будові комплексів, їх дисперсному стану, спостерігалася сильна переважаюча орієнтація зерен-кристалітів (текстура), яку повністю усунути не вдалося. Тому дані про кількісний вміст додаткової фази в зразках не є прецизійними і мають наближений характер.

### Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

#### Дослідження продуктів комплексоутворення для РЗЕ церієвої підгрупи (Sc, La, Ce, Eu)

У роботі [1] нами синтезовано та вивчено кристалічну структуру нового комплексу  $\text{KLaMo}(\text{CN})_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , який кристалізується у моноклінній сингонії (ПГ  $P2_1/c$ ), а в [2; 3] – комплексу  $\text{KSmMo}(\text{CN})_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ромбічної сингонії (ПГ  $Pbcm$ ). Нижче подано результати дослідження продуктів комплексоутворення сполук цього типу для інших РЗЕ церієвої підгрупи – складу  $\text{KRMo}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  для  $R = \text{Sc, Ce, Eu}$  та  $\text{KLaW}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Аналіз дифрактограми зразка – кристалізаційного продукту реакції, – внаслідок якої прогнозувалося отримання комплексу із Церієм  $\text{KCeMo}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , засвідчив, що за обраних умов синтезу утворення цього комплексу з власною структурою або ж ізоструктурного до комплексів із Лантаном та Самарієм не спостерігається. Натомість ідентифіковано сполуку  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , яка є одним із вихідних реагентів для синтезу. Проведено уточнення кристалічної структури на основі даних дифракційного масиву. За вихідну модель взято кристалографічні параметри та координати атомів, наведені в роботі [13]. Результати розрахунків підтвердили, що реакція з утворенням  $\text{KCeMo}(\text{CN})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не відбувається, і в осад випадає сполука  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : ПГ  $Pnma$ ,  $Z = 4$ , символ Пірсона  $oP108$ ,  $a = 16,6609(4)$ ,  $b = 11,65606(9)$ ,  $c = 8,71554(8)$  Å; фактори достовірності  $R$  (у %):  $R_B = 5,62$ ,  $R_F = 3,96$ ,

$R_P = 5,83$ ,  $R_{WP} = 8,15$ ,  $R_{EXP} = 2,61$ ;  $\chi^2 = 9,78$ ; загальний ізотропний тепловий параметр  $B_{iso(ov)} = 2,12(3) \text{ \AA}^2$ . Уточнювалися координати тільки важких атомів (Mo та K); вони є майже аналогічні до наведених у роботі [13], як і уточнені параметри елементарної комірки. Необхідно відзначити значну переважаючу орієнтацію кристалітів речовини: параметр текстури за моделлю Рітвельда складає  $0,956(4)$ , напрям текстури  $[1\ 0\ 0]$ .

Аналіз дифрактограми зразка – кристалізаційного продукту реакції, – унаслідок якої прогнозувалося отримання комплексу зі Скандієм  $KScMo(CN)_8 \cdot nH_2O$ , засвідчив, що за обраних умов синтезу утворення цього комплексу, ізоструктурного до комплексів із Лантаном та Самарієм, не спостерігається. Не ідентифіковано також і сполуку  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ , яка є одним із вихідних реагентів для синтезу. Незважаючи на погану якість дифрактограми, зумовлену низьким ступенем кристалічності та в'язкістю продукту реакції, набір дифракційних максимумів із індивідуальним розміщенням та інтенсивностями дає змогу припустити, що октаціаномолібденовий комплекс зі Скандієм утворюється, і йому, очевидно, притаманна власна кристалічна структура.

Аналогічна ситуація і у випадку октаціаномолібденового комплексу з Європієм. Рентгенівський фазовий аналіз дифрактограми зразка – кристалізаційного продукту реакції, – внаслідок якої прогнозувалося отримання комплексу з Європієм  $KEuMo(CN)_8 \cdot nH_2O$ , засвідчив, що індивідуальний характер розміщення дифракційних максимумів та їх інтенсивностей дає можливість припустити, що октаціаномолібденовий комплекс із Європієм утворюється, і йому, очевидно, також притаманна власна кристалічна структура.

Дифрактограма осаду, який випав при синтезі прогнозованої сполуки  $KLaW(CN)_8 \cdot nH_2O$ , засвідчила, що зразок є двофазним, із додатковою фазою – сполукою  $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$  як залишку вихідного реагенту, що не прореагував. Індивідуальний характер розміщення дифракційних максимумів та їх інтенсивностей для головної фази дає змогу припустити, що утворюється октаціановольфрамат (IV) лантану. Зіставлення рентгенівських профілів одержаної дифрактограми з теоретичною дифрактограмою сполуки  $KLaMo(CN)_8 \cdot 9H_2O$  показало, що одержаний комплекс із Вольфрамом не є ізоструктурний до комплексу з Молибденом, а також і до інших відомих комплексів. Йому, очевидно, також притаманна власна кристалічна структура.

Таким чином, результатом синтезу для РЗЕ церієвої підгрупи є утворення комплексів  $KRMo(CN)_8 \cdot nH_2O$  для  $R^{3+} = Sc, Eu$  та  $KLaW(CN)_8 \cdot nH_2O$  із власними кристалічними структурами, розшифровка яких буде метою майбутніх досліджень. За даних умов синтезу октаціаномолібденовий комплекс із Церієм не утворюється.

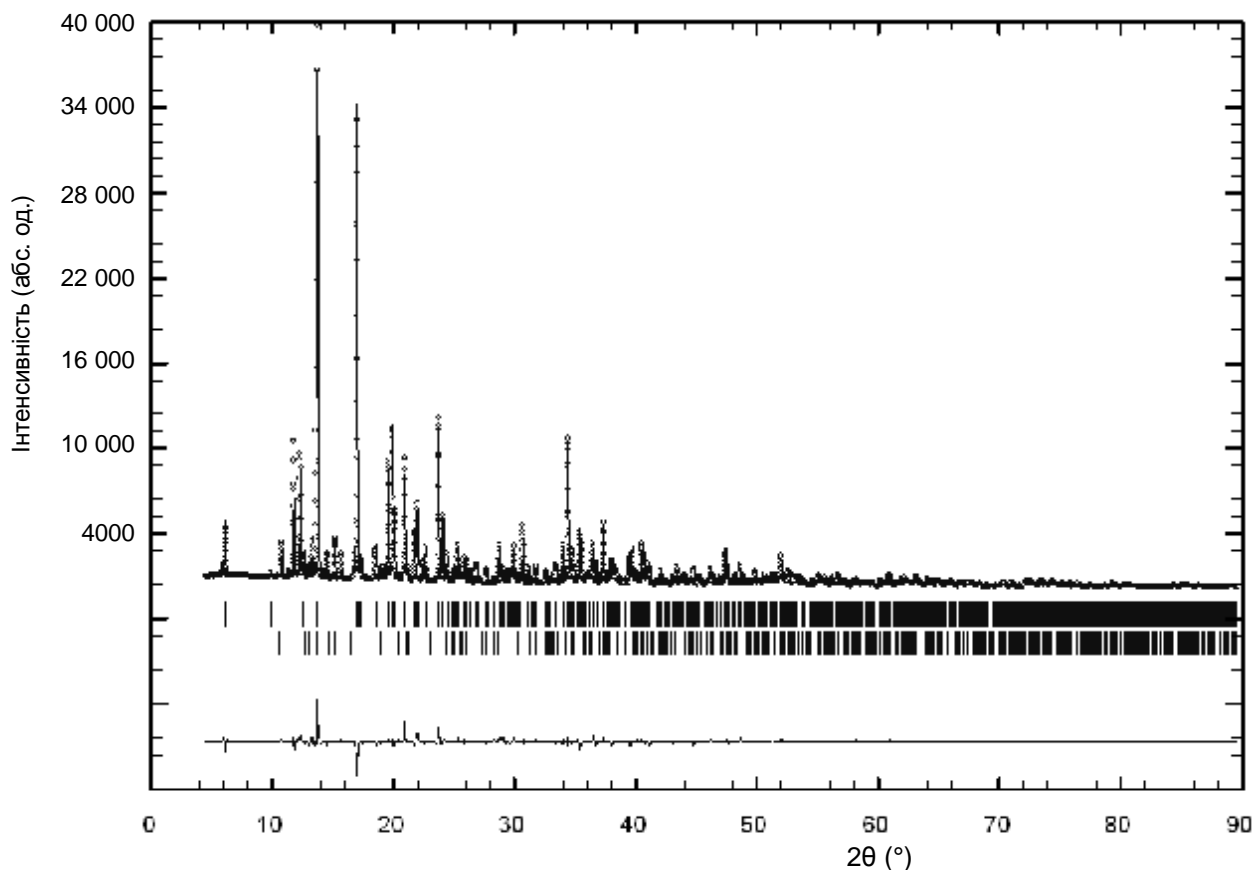
#### **Дослідження продуктів комплексоутворення для РЗЕ ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Ho, Er, Lu)**

У працях [4; 6–7] синтезовано та методом монокристалу вивчено кристалічну структуру нових ізоструктурних комплексів триклінної симетрії (ПГ  $P-1$ ):  $KYbMo(CN)_8 \cdot 7H_2O$ ,  $KTbW(CN)_8 \cdot 7H_2O$  та  $KDyW(CN)_8 \cdot 7H_2O$ . Наступна мета наших досліджень – синтез подібних комплексів  $KRMo(CN)_8 \cdot 7H_2O$  для  $R^{3+} = Y, Gd$  та  $KRW(CN)_8 \cdot 7H_2O$  для  $R^{3+} = Ho, Er, Lu$ .

У результаті проведеного рентгенівського фазового та профільного аналізів одержаних дифрактограм встановлено утворення п'яти нових октаціаномолібдатів (IV) Y, Gd та октаціановольфраматів (IV) Ho, Er та Lu.

Подібний характер розміщення дифракційних максимумів та їх інтенсивностей для головної фази дав змогу припустити, що нові синтезовані сполуки є ізоструктурними до сполук  $KYbMo(CN)_8 \cdot 7H_2O$ ,  $KTbW(CN)_8 \cdot 7H_2O$  та  $KDyW(CN)_8 \cdot 7H_2O$ . Додатковими фазами у зразках є сполуки  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$  (для Mo-комплексів) та  $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$  (для W-комплексів) як залишок вихідних реагентів, що не прореагували. Результати рентгеноструктурного аналізу для п'яти нових сполук подано у зведеному вигляді в табл. 1 та показано на рис. 1 на прикладі комплексу  $KHoW(CN)_8 \cdot 7H_2O$ .





**Рис. 1.** Експериментальна (кола), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка з Гольмієм. Верхній ряд вертикальних рисок (брегівських рефлексів) – основна фаза  $KHoW(CN)_8 \cdot 7H_2O$ , нижній ряд – додаткова фаза  $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$  (дифрактометр STOE STADI P,  $Cu\ K\alpha_1$ -випромінювання)

**Висновки.** Як видно з поданих результатів, синтезовані нові октаціаномолібдати (IV) й октаціановольфрамати (IV) РЗЕ ітрієвої підгрупи є ізоструктурними і належать до структурного типу  $KThW(CN)_8 \cdot 7H_2O$  (або ж його аналогів  $KYbMo(CN)_8 \cdot 7H_2O$  та  $KDyW(CN)_8 \cdot 7H_2O$ ). Оскільки для РЗЕ церієвої підгрупи спостерігається утворення октаціаномолібденових і октаціановольфраматних комплексів із власними, індивідуальними кристалічними структурами, можна зробити висновок, що вплив на кристалічну структуру такого типу комплексів мають атоми РЗЕ більшою мірою, ніж атоми Молібдену чи Вольфраму. Основне значення на такий вплив має розмірний фактор атомів РЗЕ, а також їх електронна конфігурація. Зокрема, повністю заповненою  $4f^7$ -підоболонкою атомів РЗЕ ітрієвої підгрупи можна пояснити ізоструктурність комплексів із Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb та Lu, у той час як для атомів РЗЕ церієвої підгрупи йде заповнення  $4f^7$ -підоболонки до атома Eu. Однак атоми Мо та W також впливають на кристалічну структуру комплексів, як це видно на прикладі з комплексами Лантану, які очевидно мають різні кристалічні структури.

#### Література

1. Кристаллическая структура нонагидрата октацианомолибдата (IV) калия лантана / И. В. Тыпило, О. А. Середя, Г. Штокли-Эванс и др. // Координац. химия. – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 1–5.
2. Особливості будови змішаних октаціаномолібдатів(IV)  $KR^{3+}Mo(CN)_8 \cdot nH_2O$ , де R = La, Sm, Yb / І. Типіло, О. Середя, Г. Штоклі-Еванс та ін. // 12 Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009” : зб. наук. пр., 1–4 черв. 2009.– Л. : [б. в.], 2009.– С. Н64.
3. Crystal structure of potassium samarium octacyanomolybdate (IV) decahydrate / I. Typilo, O. Sereda, D. Semeneshyn et al. // Polish J. Chem. – 2009. – Vol. 83. – P. 339–344.
4. Кристалічна структура калій ітербій октаціаномолібдату (IV) гептагідрату / О. А. Середя, Г. Штоклі-Еванс, І. В. Типіло та ін. // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 8. – С. 78–81.

5. Рентгеноструктурний аналіз октаціановольфрамату (IV) калію / І. В. Сарамага, В. В. Довгей, В. Я. Яровець, Б. І. Черняк // Укр. хім. журн. – 1998. – Т. 64, № 1. – С. 34–39.
6. Crystal structure of terbium potassium octacyanotungstate (IV) heptahydrate / H. Stoeckli-Evans, I. Typilo, D. Semeneshyn et al. // Polish J. Chem. – 2007. – Vol. 81. – P. 2031–2038.
7. Кристаллическая структура гептагидрата октаціановольфрамата (IV) калія диспрозія / О. А. Середя, Г. Штокли-Эванс, И. В. Тыпило и др. // Координац. химия. – 2009. – Т. 35, № 1. – С. 17–20.
8. Stoe WinXPOW, version 2.21. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany 2007.
9. Kraus W. PowderCell for Windows (version 2.4) / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin : Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.
10. The Rietveld Method / R. A. Young (ed.) // IUCr Monographs of Crystallography. N 5. International Union of Crystallography. – Oxford : Oxford University Press, 1993. – 298 p.
11. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / J. Rodriguez-Carvajal // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12–19.
12. Roisnel T. WinPLOTR : a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Materials Science Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123.
13. Hoard J. L. Stereochemistry of discrete eight-coordination. V. The octacyanomolybdate (IV) ion / J. L. Hoard, T. A. Hamor, M. D. Glick // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 3177–3184.

Статтю подано до редколегії  
18.12.2009 р.