

При використанні в якості джерела вуглецю мікрокристалічної целюлози максимум питомої активності по відношенню до ГЕЦ прийшовся на концентрацію 2 г/л ( $205,89 \pm 8,22$  IU/mg). В подальшому при дослідженні спостерігали поступове зниження питомої ендоглюканазної активності при збільшенні концентрації до 10 г/л.

Штам К-1 *I. lacteus* виявив максимум питомої активності ендоглюканаз при використанні сорбіту в якості єдиного джерела вуглецю в концентрації 2 г/л ( $82,90 \pm 4,29$  IU/mg). Високе значення питомої ендоглюканазної активності по відношенню до ГЕЦ при використанні сорбіту встановлено при концентрації 4 г/л ( $63,08 \pm 3,19$  IU/mg), а при інших концентраціях (6, 8 та 10 г/л) ендоглюканазна активність була низькою.

В результаті проведених досліджень було визначено, що найвища загальна ендоглюканазна активність по відношенню до ГЕЦ встановлена у культури К-1 1 *I. lacteus* при використанні фільтрувального паперу в концентрації 4 г/л ( $91,11 \pm 5,56$  IU/ml). Найвищу питому ендоглюканазну активність по відношенню до ГЕЦ встановлено у штаму К-1 1 *I. lacteus* при використанні фільтрувального паперу в якості єдиного джерела вуглецю в концентрації 4 г/л ( $307,58 \pm 9,41$  IU/mg). Максимум загальної ендоглюканазної активності КФ по відношенню до Na-КМЦ зафіксовано при використанні в якості єдиного джерела вуглецю мальтози в концентрації 4 г/л ( $61,25 \pm 2,34$  IU/ml). Для штаму К-1 1 *I. lacteus* максимум питомої ендоглюканазної активності по відношенню до Na-КМЦ встановлено при використанні фільтрувального паперу як єдиного джерела вуглецю в концентрації 4 г/л ( $167,42 \pm 8,53$  IU/mg).

### Література

1. Анкудимова Н. В. Биохимические и физико-химические свойства ключевой топологической эנדоглюканазы целлюлазно-комплекса *Chaetomium celluliticum*: дис. кандидата хімічних наук: 2000/ Наталия Владимировна Анкудимова. - 2000. - 116 с.
2. Билай В.И. Термофильные грибы и их свойства / В.И. Билай. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 172 с.
3. Рабинович М.Л. Прогресс в изучении целлюлолитических ферментов и механизм биодegradации высокоупорядоченных форм целлюлозы // М.Л. Рабинович, М.С. Мельник. - институт биохимии им. А.Н. Баха, 2000. - 266 с.
4. Сеницын А.П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов / А.П. Сеницын, А.В. Гусаков, В.М. Черноглазов. - М.: изд-во МГУ, 1995. - 222 с.
5. Билай В.И. Методы экспериментальной микологии / [ Дудка И. А., Вассер С. П., Элланская И. А. и др. ] : под ред. В. И. Билая. - К.: Наукова Думка, 1982. - 551 с.
6. Даниляк Н.И. Ферментные системы высших базидиомицетов / Н.И. Даниляк, В.Д. Семичаевский, Л.Г. Дудченко, И.А. Трутнева; под ред. Н.И. Даниляк. - Киев: Наук. Думка, 1989. - 280 с.
7. Заикина Н.В. Основы биотехнологии высших грибов: учеб. пособие для студ. обуч. по напр. Биология / Н.В. Заикина. - М.: Проспект науки, 2007. - 336 с.
8. Мухин В.А. Древоразрушающая активность некоторых грибов в естественных условиях / В.А. Мухин, Н.Т. Степанова // Микология и фитопатология. - 1975. - С. 267
9. Низковская О.П. Белки, ферменты и стеринь базидиальных грибов (методы исследования) / О.П. Низковская, Г.Н. Антик. - Ленинград: Наука, 1979. - 72 с.
10. Морозов А.И. Современное промышленное грибоводство / А.И. Морозов. - М.: АСТ, Сталкер, 2007. - 224 с.
11. Nelson N. A. Photometric Adaption of the Shomogyi Method for the Determination of Glucose. // *Jornal of Biological Chemistry*. - 1944. - V.153, №2. - p. 375-379.
12. Приседський Ю. Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів. / Ю. Г. Приседський. - Донецьк: Кассипея, 1991. - 210 с.

УДК 54.057 : 546(32 + 742 + 786)

### СИНТЕЗ КАЛІЙ ГЕТЕРОПОЛІГЕКСАВОЛЬФРАМОНІКОЛАТУ (II)

*Н.О. Мельник, С.В. Радіо*

**Резюме.** Встановлено умови синтезу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за прямою реакцією взаємодії стехіометричних кількостей  $K_2WO_4$ ,  $HNO_3$  та  $Ni(NO_3)_2$ , що значно спрощує та прискорює процес одержання калій гетерополігексавольфрамоніколату (II) та дозволяє одержати кінцевий продукт без домішок інших фаз. Показано, що термоліз  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за  $500^\circ C$  приводить до руйнування гетерополіаніону та кристалізації фази  $K_4NiW_6O_{21}$  з кубічною гранецентрованою структурою типу пірохлору  $K_{8/7}Ni_{12/7}W_{12/7}O_6$ . Встановлено, що подальший термоліз  $K_4NiW_6O_{21}$  ( $800^\circ C$ ) супроводжується руйнування фази з утворенням  $NiWO_4$ ,  $K_2W_6O_{19}$  та  $K_{0,333}W_{0,944}O_3$ .

**Ключові слова:** гетерополісполука, Нікол, термоліз, ІЧ-спектроскопія

**Вступ.** Поліоксометалати (ізополі- та гетерополісполуки) – великий клас координаційних сполук, що має різноманітні області застосування завдяки своїй будові й електронним властивостям (реагенти в аналітичній хімії, біології та медицині, гетерогенні та гомогенні каталізатори) [1-5]. Як відомо, гетерополіаніон структури Андерсона може бути записаний як  $[H_m X M_6 O_{24}]^{n-}$ , в якому гетероатом X займає центральну октаедричну порожнину всередині «корони», побудованої з шести з'єднаних ребрами октаєдрів  $MO_6$  ( $M = Mo$  або  $W$ ). У 1998 році Wery A.S.J. і співр. [6] класифікували аніони структури Андерсона на три групи: А ( $m = 0$ ), В ( $m = 6$ ) та С ( $m = 0 \sim 5$ ), відповідно до числа некіслотних протонів, приєднаних до центрального октаєдру  $XO_6$ . Метою даного дослідження є встановлення умов утворення калій гетерополігексавольфрамоніколату (II)

$K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  з розчину  $Ni(NO_3)_2 - K_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$ , ІЧ-спектроскопічне та рентгенофазове дослідження дослідження солі та продуктів термолізу.

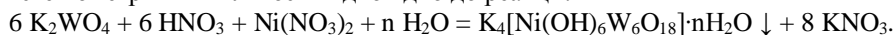
### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Вихідні речовини.** Розчин калій вольфрамату  $K_2WO_4$  готували розчиненням наважки  $K_2WO_4$  (ч.д.а.) у дистильованій воді. Точну концентрацію ( $C_w = 0.2030$  моль/л) встановлювали гравіметрично (гравіметрична форма  $WO_3$ ,  $\delta = 0.5\%$ ) за описаною в [7] методикою.

Розчин нітратної кислоти  $C = 0.5166$  моль/л готували з концентрованої  $HNO_3$  (х.ч.). Точну концентрацію встановлювали титруванням наважки натрій тетраборату ( $\delta = 0.5\%$ ) [8]. Для стандартизації використовували перекристалізований декагідрат  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (ч), вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 К [8].

Розчин нікол (II) нітрату  $Ni(NO_3)_2$  ( $C_{Ni} = 0.1480$  моль/л) готували з  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а.). Точну концентрацію встановлювали гравіметрично за відомою методикою [9] (гравіметрична форма  $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ ,  $\delta = 0.5\%$ ). Розчин диметилглюксиму ( $\omega = 1\%$ ) готували за методикою [8], розчиняючи 2 г  $C_4H_8N_2O_2$  (ч.д.а.) у 200 мл 96 %-го етанолу.

**Методика синтезу та аналізу солі.** Синтез калій гетерополігексавольфрамоніколату (II) проводили за описаною в [10] методикою, використовуючи калій вольфрамат замість натрій вольфрамату. Реактанти було взято в стехіометричній кількості відповідно до реакції:



Для синтезу 29.56 мл розчину  $K_2WO_4$  ( $C = 0.2030$  моль/л) розводили в дистильованій воді (152.07 мл) та підкислювали розчином  $HNO_3$  ( $C = 0.5166$  моль/л,  $V = 11.61$  мл). Після цього за ретельного перемішування додавали розчин  $Ni(NO_3)_2$  ( $C = 0.1480$  моль/л,  $V = 6.76$  мл). Приблизно через 2 тижні після зливання спостерігали утворення кристалічного осаду блакитного кольору, який відфільтрували, ретельно промивали дистильованою водою, висушували на повітрі до постійної маси та проводили аналіз на вміст основних компонентів.

Вміст води ( $\delta = 0.5\%$ ) у складі синтезованої солі визначали за втратою маси після прожарювання точних наважок за 773 К.

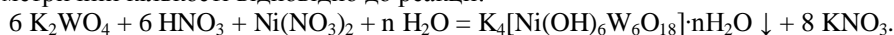
Під час проведення хімічного аналізу синтезованої солі спочатку точні наважки повітряно-сухих зразків кип'ятили в суміші концентрованих  $HCl$  та  $HNO_3$  (15 та 5 мл відповідно) для переведення Вольфраму в нерозчинний гідратований жовтий триоксид  $WO_3 \cdot xH_2O$  й часткового відділення його від Ніколу. Для повного відділення Ніколу після упарювання до вологого осаду додавали 10 мл  $HNO_3$  й випарювали на водяній бані майже досуха. Потім доливали 70 мл дистильованої води й упарювали на водяній бані до 40 мл. Після цього осад  $WO_3 \cdot xH_2O$  відфільтровували через беззольної фільтр «синя стрічка», промивали 3%-м розчином нітратної кислоти, висушували і прожарювали до гравіметричної форми  $WO_3$  за  $800^\circ C$  ( $\delta = 0.5\%$ ). Далі в упареному до обсягу  $\sim 2$  мл фільтраті визначали вміст Ніколу. Для цього до упареного фільтрату додавали 50 мл дистильованої води, нагрівали розчин до  $80^\circ C$ , доливали 20 мл 1 %-го розчину диметилглюксиму в етанолі й додавали невеликий надлишок 25 %-го розчину аміаку. Розчин з червоним осадом нікол диметилглюксимату нагрівали за  $60^\circ C$  протягом 20 хв. та залишали остигати до кімнатної температури. Після цього осад відфільтровували через фільтр Шотта (пористість 40), промивали холодною водою і висушували за  $120^\circ C$  до постійної маси – гравіметричної форми  $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ . Паралельно встановлювали вміст Калію у фільтраті атомно-абсорбційною спектроскопією на спектрометрі «Сатурн-3» у полум'ї ацетилен-повітря з аналітичною лінією 766.5 нм, використовуючи як джерело резонансного випромінювання високочастотну безелектродні лампу ВСБ-2 ( $I = 70$  мА).

**Інструментальні методи дослідження.** Інфрачервоні (ІЧ) спектри повітряно-сухих зразків синтезованих солей записували на ІЧ спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR "Spectrum BXII" ("Perkin-Elmer") в області хвильових чисел  $400 - 4000$   $cm^{-1}$ . Для чого наважку солі 0.0030 г перетирали з 0.6000 г монокристалічного  $KBr$  та спресовували у тонкі диски.

Рентгенофазний аналіз (РФА) отриманих солей методом порошку проводили на рентгендифрактометрі «ДРОН-3» ( $CuK_\alpha$ -випромінювання,  $Ni$ -фільтр). Дифрактограми записували в областях бреггівських кутів  $3^\circ < \theta < 30^\circ$ .

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**Синтез, хімічний аналіз та ІЧ-спектроскопія.** Синтез калій гетерополігексавольфрамоніколату (II) проведено з водного розчину, який було одержано зливанням розчинів  $K_2WO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$  у стехіометричній кількості відповідно до реакції:



Результати хімічного аналізу кристалічного осаду блакитного кольору, який з'являється за 2 тижні після зливання компонентів, приведено в табл. 1. З урахуванням результатів ІЧ-спектроскопічного аналізу (рис. 1) одержаному осадку запропоновано формулу калій гетерополігексавольфрамоніколату (II),  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$ .

Результати хімічного аналізу

Результати хімічного аналізу	K <sub>2</sub> O	NiO	WO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Знайдено для синтезованої солі, мас. %	10.02	4.15	78.05	7.14
Розраховано для K <sub>4</sub> [Ni(OH) <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]·4H <sub>2</sub> O, мас. %	10.58	4.20	78.14	7.08

Віднесення аніону до структурного типу Андерсона зроблено на підставі збіжності ІЧ-спектру синтезованої солі (рис. 1 а) з описаним у [13] ІЧ-спектром натрій гетерополігексавольфрамоніклату (II), Na<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·16H<sub>2</sub>O (рис. 1 б). Слід відзначити, що ІЧ-спектри сполук з гетерополіаніоном структури Андерсона мають характерний вигляд з двома областями дуже інтенсивних коливань за 660-670 та 880-920 см<sup>-1</sup> [10-13].

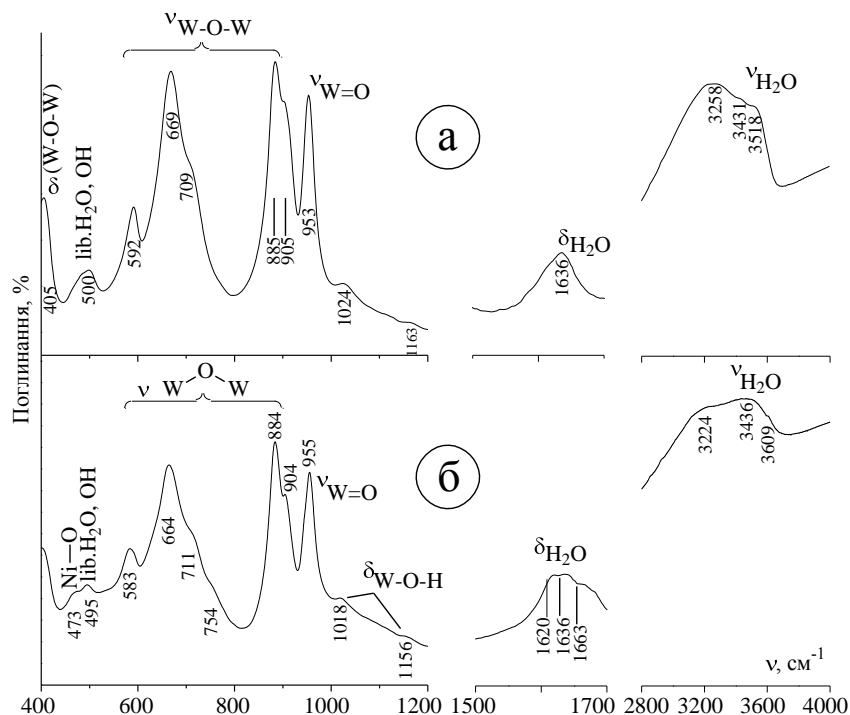


Рис. 1. ІЧ-спектри: а) K<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O (синтезований у даній роботі); б) Na<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·16H<sub>2</sub>O (виділений у [10]).

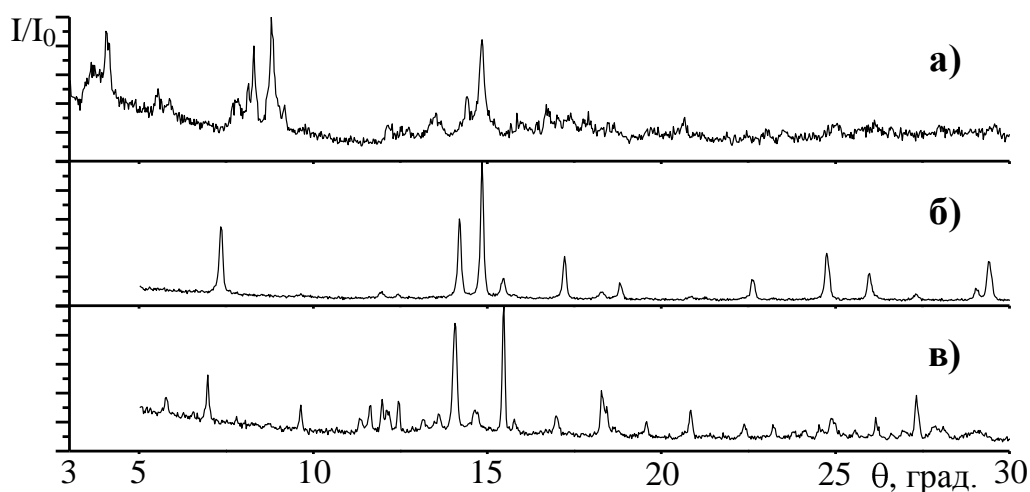


Рис. 2. Порошкові дифрактограми: а) повітряно-сухий K<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O; б) продукти термолізу K<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O (2 години за 500°C); в) продукти термолізу K<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O (2 години за 800°C)

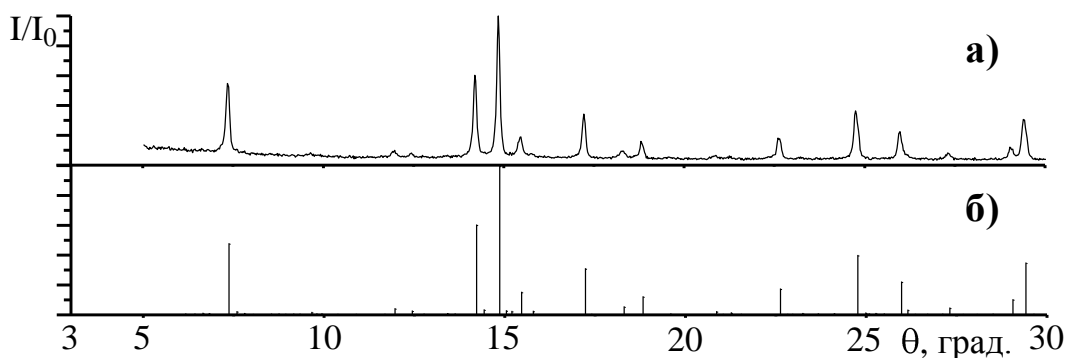


Рис. 3. Співставлення порошкових дифрактограм: а) продукти термолізу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за  $500^\circ C$ ; б)  $K_4NiW_6O_{21}$  (JCPDS № 33-1029) [14].

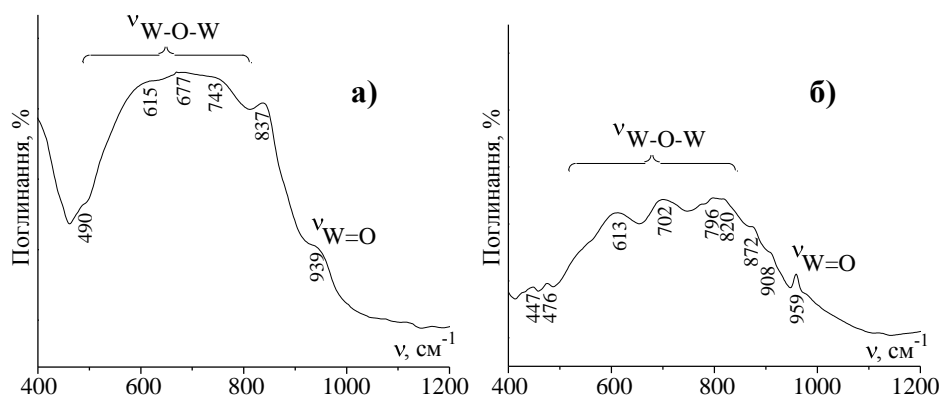


Рис. 4. ІЧ-спектри продуктів термолізу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$ : а) за  $500^\circ C$ ; б) за  $800^\circ C$ .

**Термоліз  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$ .** Дослідження продуктів термолізу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  було проведено методами ІЧ-спектроскопії та РФА. Результати РФА повітряно-сухої солі та продуктів термолізу за  $500$  та  $800^\circ C$  приведено на рис. 2. Аналіз результатів РФА (рис. 2-3) показує, що після прожарювання за  $500^\circ C$  відбувається повна втрата води та утворення фази  $K_4NiW_6O_{21}$  (JCPDS № 33-1029 [14]). Слід відмітити, що прожарювання приводить також і до руйнування гетерополіаніону, оскільки ІЧ-спектр продуктів термолізу (рис. 4 а) за характером коливань не відповідає сполукам із аніоном структури Андерсона.

Аналіз даних РФА (рис. 3) показує, що після прожарювання  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  (2 години за  $500^\circ C$ ) утворюється одна фаза змінного складу  $K_4NiW_6O_{21}$  [14] з кубічною гранецентрованою структурою типу пірохлору  $K_{8/7}Ni_{2/7}W_{12/7}O_6$ .

Аналіз дифрактограми продуктів термолізу за  $800^\circ C$  (рис. 5) показує, що відбувається руйнування фази  $K_4NiW_6O_{21}$  з утворенням  $NiWO_4$  (JCPDS № 15-755),  $K_2W_6O_{19}$  (JCPDS № 31-1115) та  $K_{0.333}W_{0.944}O_3$  (JCPDS № 81-005) [14].

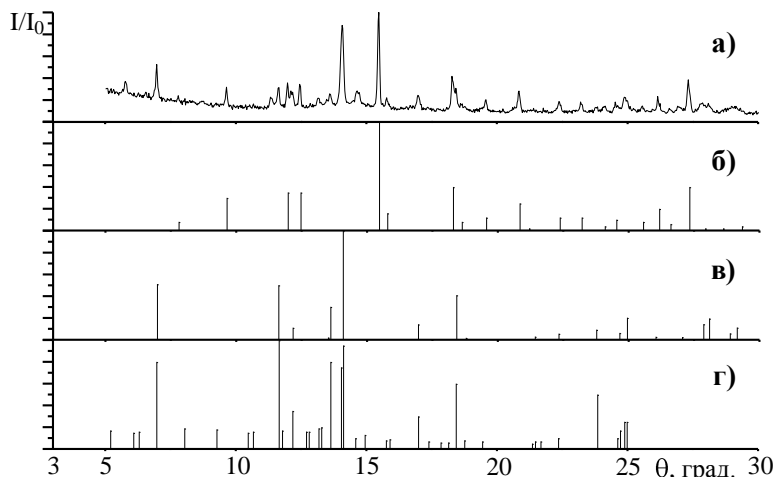


Рис. 5. Співставлення порошкових дифрактограм: а) продукти термолізу  $K_4NiW_6O_{21}$  за  $800^\circ C$ ; б) фаза  $NiWO_4$  (JCPDS № 15-755), в) фаза  $K_{0.333}W_{0.944}O_3$  (JCPDS № 81-005), г) фаза  $K_2W_6O_{19}$  (JCPDS № 31-1115) [14].

ІЧ-спектр продуктів термолізу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за  $800^\circ C$  відрізняється від ІЧ-спектру продуктів термолізу за  $500^\circ C$ , що також підтверджує руйнування фази  $K_4NiW_6O_{21}$ .

Таким чином, проведене дослідження дозволило встановити умови синтезу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за прямою реакцією взаємодії стехіометричних кількостей  $K_2WO_4$ ,  $HNO_3$  та  $Ni(NO_3)_2$ . Це значно спрощує та прискорює процес одержання калій гетерополігексавольфрамоніколату (II) та дозволяє одержати кінцевий продукт без домішок інших фаз у порівнянні з роботою [9], в якій синтез  $2K_2O \cdot NiO \cdot 6WO_3 \cdot 7.3H_2O$  проводили кип'ятінням розчину смоли  $3K_2O \cdot NiO \cdot 9WO_3 \cdot 12.6H_2O$ , яку в свою чергу одержували додаванням спирту або ацетону до розчину  $K_2WO_4$  (30 г у 100 мл води),  $HNO_3$  (10 мл конц. до pH 4.5-5.0) та  $Ni(NO_3)_2$  (2.3 г  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ).

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено умови утворення кристалічного  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за прямою реакцією взаємодії стехіометричних кількостей  $K_2WO_4$ ,  $HNO_3$  та  $Ni(NO_3)_2$ .

2. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що аніон  $[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$  у синтезованій сполуці відноситься до структури Андерсона.

3. Методом РФА встановлено, що продуктами термолізу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  ( $500^\circ C$ ) є фаза змінного складу  $K_4NiW_6O_{21}$  з кубічною гранецентрованою структурою типу пірохлору  $K_{8/7}Ni_{2/7}W_{12/7}O_6$ .

4. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що у фазі  $K_4NiW_6O_{21}$  відсутні аніони зі структурою Андерсона.

5. Методом РФА продуктів термолізу  $K_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 4H_2O$  за  $800^\circ C$  показано, що відбувається руйнування проміжної фази  $K_4NiW_6O_{21}$  з утворенням  $NiWO_4$ ,  $K_2W_6O_{19}$  та  $K_{0.333}W_{0.944}O_3$ .

## Література

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. –Новосибирск: Наука, 1990. –198 с. (Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. –Berlin: Springer-Verlag, 1983).
2. Dey K.C., Sharma V. Study of the heteropoly metal oxide complexes: principle of their synthesis, structure and applications. // International Journal of ChemTech Research. –2010. –V. 2. № 1. –P. 368-375.
3. Максимов Г.М. Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополикислот. // Успехи химии. –1995. –т. 64. –№ 5. –С. 480-496.
4. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. Polyoxometallates in Medicine. // Chem. Rev. –1998. –V. 98. –№ 1. –P. 327-357.
5. Hasenkopf B. Polyoxometalates: Introduction to a Class of Inorganic Compounds and Their Biomedical Applications. // Frontiers in Bioscience. –2005. –V. 10. –P. 275-287.
6. Wery A.S.J., Gutierrez-Zorilla J.M., Luque A., et al. Synthesis, crystal structure, and vibrational and electron spin resonance study of tert-butylammonium chromohexamolybdates,  $[(CH_3)_3CNH_3]_n[H_{9-n}CrMo_6O_{24}] \cdot mH_2O$  ( $n = 2, m = 2; n = 3, m = 8$ ). Effects of Degrees of protonation and hydration. // Acta Chem. Scand. –1998. –V 52. –P. 1194-1201.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. –Л.: Химия, 1965. –975 с.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. –М. –Наука. –1964. –400 с.
9. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. –М.: Химия, 1966. –1112 с.
10. Розанцев Г.М., Радио С.В., Гумерова Н.И. и др. Фазообразование в системе  $Ni^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$  ( $Z = 1.00$ ). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия  $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ . // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 311-319.
11. Мороз Я.А., Груба А.И., Заяц М.Н. и др. Синтез и термическое разложение гексавольфрамоникелатов тяжелых щелочных и щелочноземельных металлов. // Журн. неорган. химии. –1987. –Т. 32. –№ 4. –P. 927-932.
12. Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. и др. Синтез, физико-химические и электродные свойства  $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 8H_2O$ . // Неорган. материалы. –2002. –Т. 38. –№ 9. –С. 1133-1139.
13. Мохосоев М.В., Заяц М.Н., Шевцова Н.А., Мороз Я.А. О гетерокомплексах никеля (II) с шестивалентным вольфрамом. // Журн. неорган. химии. –1978. –Т. 23. –№ 37. –P. 716-719.
14. X-Ray PDF JCPDS, Philadelphia 1964-1989.