

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТАВ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ НЕКОТОРЫХ S-ЭЛЕМЕНТОВ

**Е.Е. Белоусова**, канд. хим. наук, доцент

**И.О. Галимулина**, магистрант

Донецкий государственный университет  
(Россия, г. Донецк)

DOI:10.24412/2500-1000-2025-2-3-115-122

**Аннотация.** Изучено влияние природы растворителя на состав изополивольфраматов стронция и бария. Установлено, что в водной среде в диапазоне кислотностей 1,14-1,60 образуется устойчивая фаза кристаллического паравольфрамата состава  $Me_5[W12O40(OH)_2] \cdot n H_2O$ . Стронций в водно-диметилформамидной среде и ацетонитрильной среде образует аква сольват гептавольфрамата  $Sr_3[W7O24]$  и паравольфрамат. Для бария в водно-диметилформамидной среде характерно образование протонированного гептавольфрамата и декавольфрамата состава  $Ba_2[W10O32] \cdot m C_3H_7ON$ ; в ацетонитрильной среде установлено образование гептавольфрамата и новой фазы-ундекавольфрамата  $Ba_3[H_2W11O37] \cdot 16H_2O$ . Составы идентифицированы методами химического, ИК-спектроскопического, рентгенофазового анализа и рентгеноспектральным микроанализом.

**Ключевые слова:** водно-диметилформамидная среда; водно-ацетонитрильная среда; изополивольфраматы стронция и бария; ундекавольфрамат; ИК-спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ.

Исследование протолитических равновесий в подкисленных растворах вольфраматов позволяют определять условия существования различных изополи – (ИПВА) и гетерополивольфрамат-анионов (ГПВА). Преимущество в данной области отдано исследованию водных растворов. В последнее время предпочтение отдают водно-органическим растворителям, позволяющим расширить диапазон полиоксовольфрамат-анионов. Смешанные растворители интересны с той точки зрения, что при смешивании двух растворителей образуется новый растворитель с отличающимися как физическими (диэлектрическая проницаемость, вязкость и плотность) так и химическими свойствами (кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства) [1-4].

Исследование процессов, которые происходят в подкисленных водно-органических растворах  $WO_4^{2-}$  и сравнение их направлений протекания в растворах дало бы возможность создать методики синтеза кристаллических соединений в зависимости от кислотности раствора, от времени его выдерживания и от состава растворителя.

Особенно удобно это выяснить на катионах стронция и бария, обладающих большим ионным радиусом, для которых хорошо изучены

процессы их взаимодействия с оксовольфрамат-анионами в водных растворах.

**Методика синтеза.** Влияние природы растворителя на состав и свойства изополивольфраматов изучалось для катионов стронция и бария ( s-элементы II группы), для которых данные по синтезу в водной среде и частично для бария в диметилформамидной среде представлены в обоснованном виде и не противоречат теории синтеза полиоксометаллатов. Однако, в настоящее время с использованием современных подходов к процессам образования изополианионов, возникла необходимость в уточнении новых составов изополивольфраматов в водной и водно-органических средах. При этом необходимо учитывать ряд одновременно действующих факторов, влияющих на результат синтеза, таких как кислотность среды, концентрация, температура и соотношение исходных реагентов при синтезе, а также природу катиона и растворителя. Поэтому для исследования влияния природы растворителя на состав изополивольфраматов стронция и бария были использованы полярные растворители: вода, водно-диметилформамидная и водно-ацетонитрильная среды. В основу метода синтеза полиоксовольфраматов были положены реакции поликонденсации:



С созданием кислотности среды (рН), при которой, согласно химическому уравнению, ожидалось образование целевого продукта (табл. 1).

Таблица 1. Реакции образования изополивольфраматов стронция и бария, взятые за основу при синтезе

Z=1,00	$\text{Me}^{2+} + 2\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{MeW}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
Z=1,14	$3\text{Me}^{2+} + 7\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Me}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$
Z=1,17	$5\text{Me}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ = \text{Me}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] + 6\text{H}_2\text{O}$
Z=1,29	$5\text{Me}^{2+} + 14\text{WO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ = \text{Me}_5(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
Z=1,50	$3\text{Me}^{2+} + 12\text{WO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ = \text{Me}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] + 8\text{H}_2\text{O}$
Z=1,60	$5\text{Me}^{2+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = \text{Me}_5(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) + 8\text{H}_2\text{O}$
Z=1,45	$3\text{Me}^{2+} + 11\text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = \text{Me}_3(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{37}) + 7\text{H}_2\text{O}$

Образование дека- (Z=1,60) и ундека- (Z=1,45) вольфраматов в настоящее время является особенно дискуссионным, т.к. условия их синтеза достаточно сложные и требуют нахождения определяющего фактора, влияющего на осаждение с такими анионами солей.

Последовательность синтеза применялась на основе разработанных ранее методик для синтеза изополивольфраматов из водно-диметилформамидных растворов [5]. Синтез проводили из растворов с концентрацией вольфрамата натрия 0,2 моль/л и содержанием диметилформамида и ацетонитрила 30 об.%. Для создания нужного значения кислотности в водной среде использовали азотную кислоту, а в водно-органической – хлороводородную.

Исходные вещества. Раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  готовили растворением  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а) в дистиллированной воде. Точную концентрацию  $\text{HNO}_3$  устанавливали титрованием навески буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный), а  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  - гравиметрически (весовая форма  $\text{WO}_3$ ), по известным методикам [14,15]. Раствор  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$  готовили из  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), где  $\text{Me}^{2+}$  – Sr, Ba. Концентрацию  $\text{Sr}^{2+}$  определяли методом комплексонометрического титрования;  $\text{Ba}^{2+}$  – гравиметрически (весовая форма)  $\text{BaSO}_4$  [16].

ИК-спектроскопический анализ. Инфракрасные (ИК) спектры образцов в матрице из KBr записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR “Spectrum BXII” (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta = \pm 0,8 \text{ см}^{-1}$ ).

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН –

3М. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для установления фазового состава образцов составляла 2 град/мин..

Дифференциально-термический анализ. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, в динамическом режиме нагрева в диапазоне температур 20-850 °С ( $\delta = \pm 10 \text{ °С}$ ) в алундовых тиглях без крышки в среде неподвижного воздуха. Скорость нагревания составляла 5 °С·мин<sup>-1</sup>. Как образец сравнения использовали оксид алюминия.

Микроскопический анализ. Изучение морфологии поверхности полученных солей методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV. Съемка проводилась для образцов, нанесенных на токопроводящий углеродный скотч в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (BEI) при элементном анализе фаз, которые входят в состав образцов, и в режиме детектирования вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Материал катода – гексаборид лантана ( $\text{LaB}_6$ ). Ускоряющее напряжение 10-20 кВ.

**Обсуждение результатов.** Синтез изополивольфраматов s-элементов (II-A подгруппы) кальция, стронция и бария в водной среде достаточно изучен. При выбранных кислотностях наиболее устойчивой фазой является образование кристаллических паравольфраматов следующего состава

$Me_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot nH_2O$ . Однако, гепта- и декавольфраматы в водной среде не были обнаружены, как и ундекавольфраматы, интерес к синтезу которых возник в последнее время. В водно-диметилформамидной среде для стронция результаты исследований отсутствуют, а для бария известны устойчивые фа-

зы в области кислотностей, соответствующих образованию гепта- и декавольфраматов.

Чтобы изучить влияние природы растворителя на состав солей ( воды, диметилформамида и ацетонитрила), были выбраны кислотности  $Z = 1,14; 1,29; 1,45$  и  $1,60$ . Результаты условий синтеза и состава осадков для стронция и бария приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты условий синтеза и состава осадков для стронция и бария

Растворитель (среда)	Кислотность Z	Катион $Me^{2+}$	Состав изополивольфраматов
$H_2O$	1,14; 1,29; 1,45; 1,60	$Sr^{2+}$	$Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot n H_2O$ паравольфрамат стронция
		$Ba^{2+}$	$Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot n H_2O$ паравольфрамат бария
$H_2O - C_3H_7ON$ (30%) вода - диметилформамид	1,14; 1,29; 1,45; 1,60	$Sr^{2+}$	$Sr_3W_7O_{24} \cdot n H_2O$ гептавольфрамат стронция
	1,14; 1,29	$Ba^{2+}$	$Ba_5[HW_7O_{24}]_2 \cdot nH_2O$ гидрогептавольфрамат бария
	1,45		$Ba_5[HW_7O_{24}]_2 \cdot nH_2O$ $Ba_2[W_{10}O_{32}] \cdot m C_3H_7ON$
	1,60		$Ba_2[W_{10}O_{32}] \cdot m C_3H_7ON$ декавольфрамат бария
$H_2O - CH_3CN$ (30%) вода - ацетонитрил	1,14	$Sr^{2+}$	$Sr_3[W_7O_{24}] \cdot 7H_2O \cdot 3CH_3CN$ гептавольфрамат стронция
	1,17		$Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 16H_2O \cdot CH_3CN$ паравольфрамат стронция
	1,29		$Sr_3[W_7O_{24}] \cdot 8 H_2O$ гептавольфрамат стронция
	1,45; 1,60		$Sr_3[W_7O_{24}] \cdot n H_2O$ $Sr_3[H_2W_{11}O_{37}] \cdot m H_2O$ смесь гепта- и ундекавольфраматов стронция
	1,14; 1,17	$Ba^{2+}$	$Ba_3[W_7O_{24}] \cdot 9H_2O \cdot 4CH_3CN$ гептавольфрамат бария
	1,29		$Ba_3[W_7O_{24}] \cdot 5H_2O$ гептавольфрамат бария
	1,42		$Ba_3[H_2W_{11}O_{37}] \cdot 16H_2O$ ундекавольфрамат бария
	1,60		$Ba_3[W_7O_{24}] \cdot n H_2O$ $Ba_3[H_2W_{11}O_{37}] \cdot m H_2O$ смесь гепта- и ундекавольфраматов бария

Из полученных данных следует, что природа растворителя и катиона играет определяющую роль, как и кислотность среды, в процессах осаждения труднорастворимых изополивольфраматов.

В водной среде для исследуемых катионов наиболее стабильным при выбранных кислотностях является образование только паравольфрамата одного состава  $Me_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot n H_2O$ .

В результате синтеза в водно-органических средах были получены устойчивые фазы ранее неизвестных солей:

- с катионом стронция в водно-диметилформамидной среде, как и в ацетонитрильной, осаждается стабильного состава фаза практически при всех кислотностях среднего гептавольфрама; в ацетонитрильной среде также устойчива эта фаза, а при кислотности 1,45-1,60 соосаждается новая его фаза – ундекавольфрамат, выделить которую в чистом виде в условиях эксперимента не удалось;

- с катионом бария в водно-диметилформамидной среде осаждаются при выбранных кислотностях две устойчивые индивидуальные фазы: неизвестный гидрогептавольфра-

мат и известный декавольфрамат бария; в ацетонитрильной среде образуются две устойчивые фазы: средний гепта- и неизвестный ранее ундекавольфрамат-бария в области кислотности, где доминирует по литературным данным декавольфрамат-анион.

Синтезированные новые изополивольфраматы стронция и бария были идентифицированы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

По результатам химического анализа:

– для  $\text{Sr}_3[\text{W}_7\text{O}_{24}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  – найдено: мас.%, SrO – 14,5;  $\text{WO}_3$  – 72,84;  $\text{H}_2\text{O}$  – 12,66; рассчитано: мас.% : SrO – 14,10,  $\text{WO}_3$  – 73,64,  $\text{H}_2\text{O}$  – 12,26;

– для  $\text{Ba}_3[\text{W}_7\text{O}_{24}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – найдено: мас.%, BaO – 20,18;  $\text{WO}_3$  – 72,08;  $\text{H}_2\text{O}$  – 8,08; рассчитано: мас.% : BaO – 20,49;  $\text{WO}_3$  – 72,29;  $\text{H}_2\text{O}$  – 7,23.

– для  $\text{Ba}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – найдено: BaO – 18,15;  $\text{WO}_3$  – 77,96;  $\text{H}_2\text{O}$  – 3,08; рассчитано, мас.% : BaO – 18,60;  $\text{WO}_3$  – 78,77;  $\text{H}_2\text{O}$  – 2,63.

– для  $\text{Ba}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 10 \text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$  – найдено: мас.%, BaO – 9,45;  $\text{WO}_3$  – 69,58;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$  – 21,48; рассчитано: мас.% : BaO – 9,14;  $\text{WO}_3$  – 69,08;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$  – 21,78.

– для  $\text{Sr}_3[\text{W}_7\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  – найдено: мас.%, SrO – 13,57;  $\text{WO}_3$  – 75,89;  $\text{H}_2\text{O}$  – 5,38;  $\text{CH}_3\text{CN}$  – 5,16; рассчитано: мас.% :  $\text{WO}_3$  – 74,34; SrO – 14,24;  $\text{H}_2\text{O}$  – 5,78;  $\text{CH}_3\text{CN}$  – 5,64;

– для  $\text{Ba}_3[\text{W}_7\text{O}_{24}] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  – найдено: мас.% : BaO – 20,01;  $\text{WO}_3$  – 66,90;  $\text{H}_2\text{O}$  – 6,09;  $\text{CH}_3\text{CN}$  – 7,10; – рассчитано: мас.% : BaO – 19,00;  $\text{WO}_3$  – 67,36;  $\text{H}_2\text{O}$  – 6,82;  $\text{CH}_3\text{CN}$  – 6,82;

– для  $\text{Ba}_3[\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{37}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  – найдено: мас.% : BaO – 9,78;  $\text{WO}_3$  – 79,73;  $\text{H}_2\text{O}$  – 10,49; рассчитано: мас.% : BaO – 9,65;  $\text{WO}_3$  – 80,21;  $\text{H}_2\text{O}$  – 10,14.

Идентификацию изополивольфрамат-анионов, входящих в структуру индивидуальных фаз, проводили по данным ИК-спектроскопии (рис. 1).

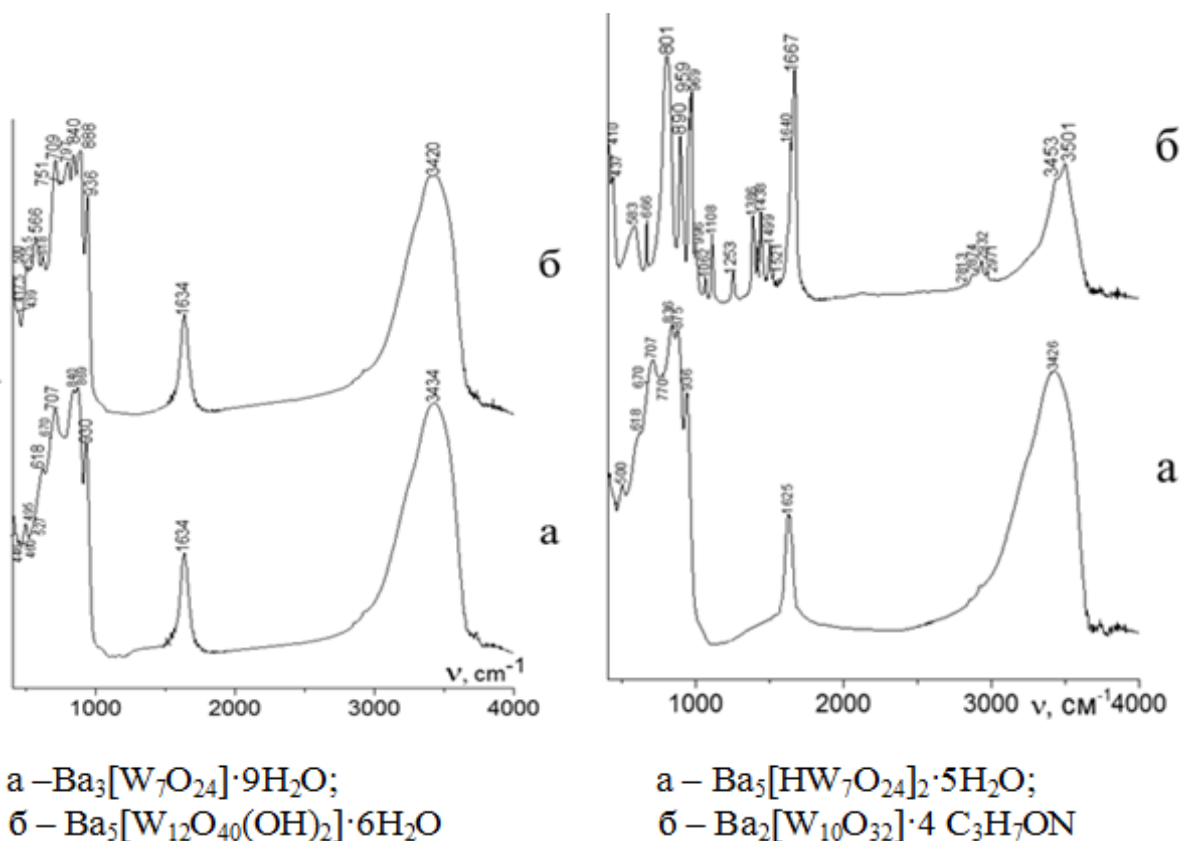


Рис. 1. ИК-спектры изополивольфраматов, синтезированных в водной и в водно-диметилформамидной среде

Поскольку каждый анион имеет свою особенную форму ИК- спектра, связанную с интенсивностью полос поглощения функциональных групп аниона и различным значением волновых чисел, относящихся к полосам поглощения, то метод ИКС является обоснованным в интерпретации полученных данных.

На рисунке 2. представлены ИК спектры солей и указаны значения волновых чисел, которые в области 400-1200 см<sup>-1</sup>, относятся к характеристичным колебаниям W=O, W-OH, W-O-W, Me-O-W (вольфрам – кислородных

и металл – кислород – вольфрам) группировок аниона. В области 1600-1650 см<sup>-1</sup> и 2800-3600 см<sup>-1</sup> поглощения относятся к деформационным и валентным колебаниям воды и растворителя.

Образование ундекавольфрамата стронция при Z=1,45 было подтверждено данными рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), проведенного на разных участках (дискретных точках) образцов, которые усредняли для каждого образца (рис. 3).

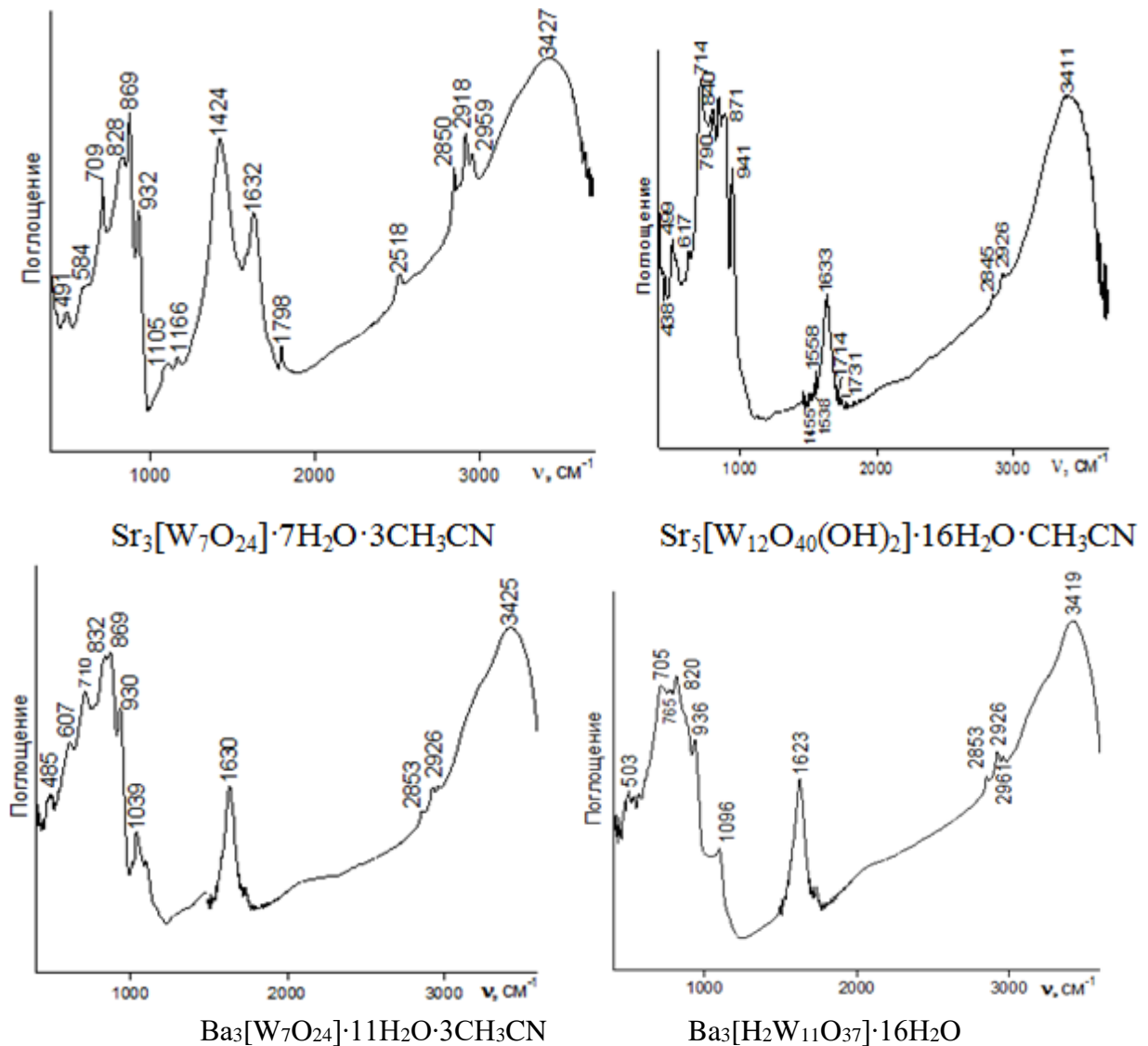


Рис. 2. ИК-спектры изополивольфраматов, синтезированных в водно-ацетонитрильной среде

Полученные результаты свидетельствуют о сохранении в каждой точке исследуемого образца мольного соотношения Ва:W=1:3,62. Равномерный контраст поверхности образца (рис. 4), который регистрируется в режиме обратно рассеянных электронов, указывает на его однофазность. Это также подтверждает

съемка участка поверхности образца в характеристическом рентгеновском излучении. Из рисунка 4 видно равномерное распределение элементов (бария, кислорода, вольфрама) по поверхности образца без сегрегаций и ликваций.

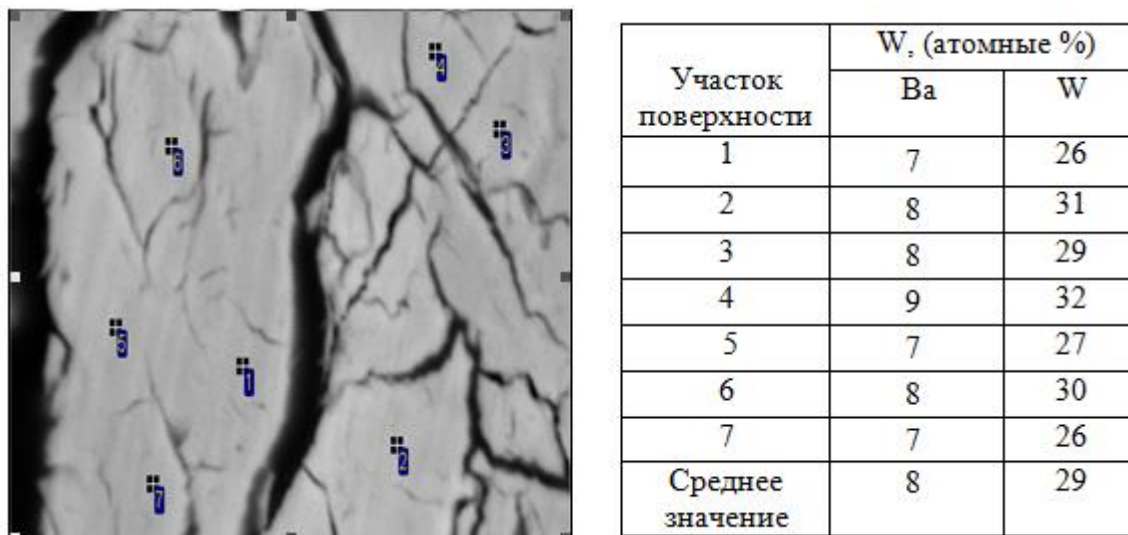


Рис. 3. Поверхность порошка  $\text{Ba}_3[\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{37}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  с указанием участков дискретных точек и результаты РСМА для них

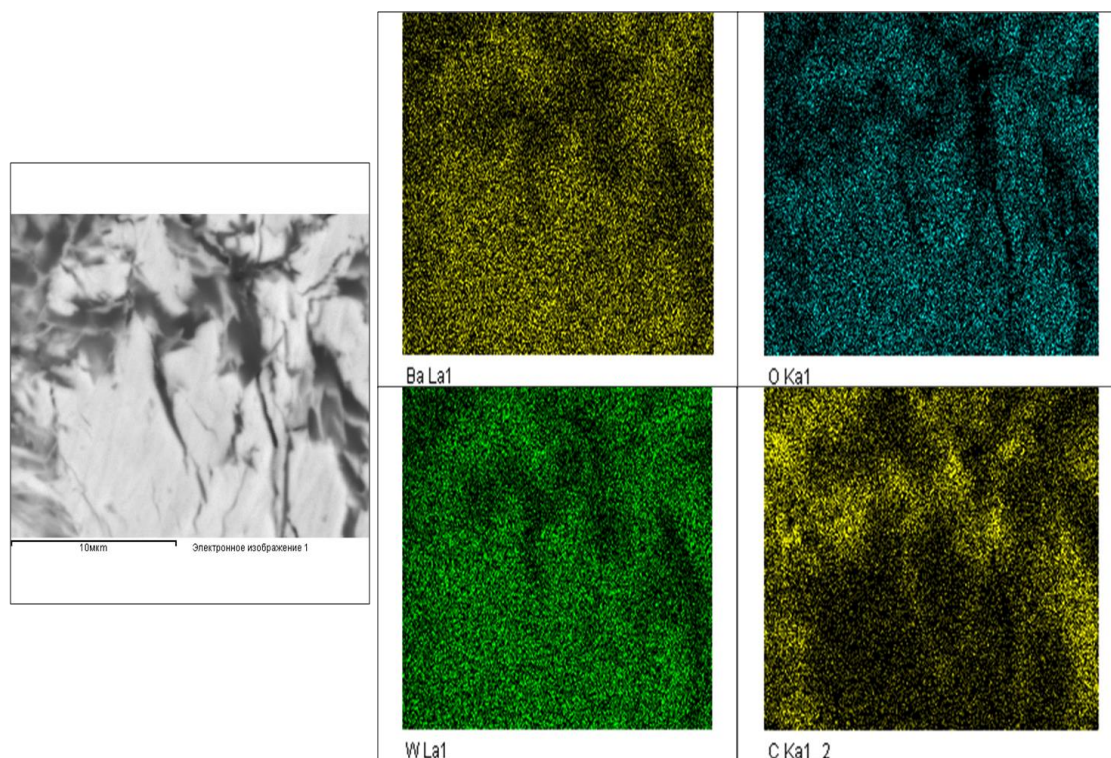


Рис. 4. Изображение поверхности порошка  $\text{Ba}_3[\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{37}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  в характеристическом рентгеновском излучении

Результаты рентгенофазового анализа полученных индивидуальных изополивольфратов в водно-органической среде указывают на образование кристаллических продуктов, о чем свидетельствуют интенсивные рефлексы, а различные углы отражения на рен-

нограмме каждого образца свидетельствуют о различной их кристаллической структуре, что подтверждает их индивидуальность. Расшифровать структуру по данным ASTM на данный момент не удалось (рис. 5).

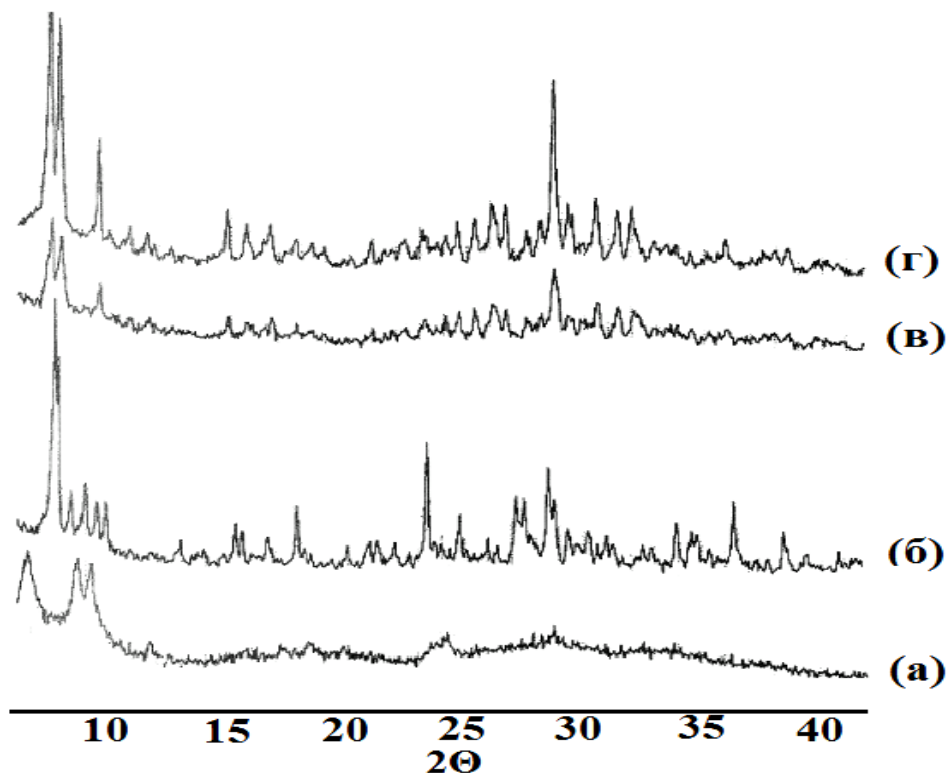


Рис. 5. Рентгенограммы изополивольфрамов:

- а) - паравольфрамат стронция;*
- б) - гептавольфрамат стронция;*
- в) - ундекавольфрамат бария;*
- г) - гептавольфрамат бария*

#### Библиографический список

1. Mohammadi B. A Study of Solvent Effects on Complex Formation of Tungsten(VI) with Ethylenediaminediacetic Acid in Aqueous Solutions of Propanol / B. Mohammadi, J. Mohammadi // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – V. 81. – № 10. – P. 1627-1631.
2. Пойманова Е.Ю. Полиоксовольфрамат-анионы в водно-органических растворах и их соли: Автореферат дис. канд. хим. наук. – Краснодар: КубГУ, 2018. – С. 20.
3. Long D.L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices / D.L. Long, E. Burkholder, L. Cronin // Chem. Soc. Rev. –2007. –Vol. 36, № 1. –P. 105-121.
4. Salley Daniel S. A Modular Programmable Inorganic Cluster Discovery Robot for the Discovery and Synthesis of Polyoxometalates. / Daniel S. Salley, Graham A. Keenan, De-Liang Long, Nicola L. Bell, and Leroy Cronin // ACS Central Science Received. – 2020. – V. 8 – 7 p.
5. Пойманова Е.Ю. Синтез изополивольфрамов бария из водно диметилформамидных растворов / Е.Ю. Пойманова, А.О. Медведь, И.С. Коломоец, Г.М. Арзуманян, Н.В. Дорошкевич, Е.В. Хомутова, Е.Е. Белоусова, Г.М. Розанцев // Наука Кубани. – 2016. № 4. – С. 4-11.

---

**INFLUENCE OF THE SOLVENT NATURE ON THE COMPOSITION  
OF ISOPOLYVOLFRAMATES OF SOME S-ELEMENTS**

**E.E. Belousova**, *Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor*

**I.O. Galimulina**, *Graduate Student*

**Donetsk State University**

**(Russia, Donetsk)**

**Abstract.** *The influence of the nature of the medium on the composition of strontium and barium isopolyvolframates has been studied. It has been established that a stable phase of crystalline paravolframate of the composition  $Me_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot n H_2O$  is formed in an aqueous medium in the acidity range of 1.14-1.60. Strontium in aqueous dimethylformamide medium and acetonitrile medium forms aquasolvate of heptavolframate  $Sr_3[W_7O_{24}]$  and paravolframate. Barium in an aqueous dimethylformamide medium is characterized by the formation of protonated heptavolframate and decavolframate of the composition  $Ba_2[W_{10}O_{32}] \cdot mC_3H_7ON$ ; in an acetonitrile medium, the formation of heptavolframate and a new phase, undecavolframate  $Ba_3[H_2W_{11}O_{37}] \cdot 16H_2O$ , has been established. The compounds were identified by chemical, IR spectroscopic, X-ray phase analysis, and X-ray spectral microanalysis.*

**Keywords:** *aqueous dimethylformamide medium; aqueous acetonitrile medium; strontium and barium isopolyvolframates; undecavolframate; IR spectroscopy, X-ray spectral microanalysis.*