

С.В. РАДІО, В.О. ЄЛЯКІНА, Н.О. МЕЛЬНИК, Г.М. РОЗАНЦЕВ

СИНТЕЗ БАРІЙ ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТІВ

Донецький національний університет

Вивчено можливість виділення солей Барію з ізополівольфрамат-аніонами з розчинів системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ з різною кислотністю за рівноважних і нерівноважних умов. Встановлено умови синтезу індивідуальних барій ортовольфрамату, рентгенаморфного та кристалічного барій паравольфраматів Б, барій гідрогептавольфрамату та барій метавольфрамату. Синтезовані барій ізополівольфрамат $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_5[(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ охарактеризовано методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, РФА та ДТА.

Вступ

У роботах із вивчення умов утворення барій вольфраматів повідомляється про досить обмежену кількість виділених і вивчених сполук. Отримання барій вольфраматів різного складу виконувалось як осадженням із водних розчинів різної кислотності Z ($Z = n(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-})$), так і провиконанням твердофазних реакцій. Аналіз робіт показує, що твердо фазним синтезом одержуються сполуки з більшим вмістом Барію, у той час як синтезом із розчинів вдається одержати барій ізополівольфрамат. Так, в [1] під час вивчення взаємодій у системі $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ методами розчинності, рН-потенціометрії й кондуктометрії встановлено, що після температурного оброблення спільно-осаджених продуктів утворюються оснвні барій вольфрамат — Ba_2WO_5 ($T=1273\text{ K}$) та Ba_3WO_6 ($T=1373\text{ K}$).

У роботі [2] наводиться аналіз виділених із розчинів за різного значення рН складів $\text{BaO}\cdot x\text{WO}_3\cdot y\text{H}_2\text{O}$, у яких мольні відношення $\text{BaO}:\text{WO}_3$ вказують на те, що це не індивідуальні барій ізополівольфрамат, а їх суміші різного аніонного складу.

Автори роботи [3] зазначають, що під час отримання ізополівольфраматів лужноземельних металів спочатку осаджується найменш розчинні фази, які не схильні гідролізуватися, тобто фази з меншим вмістом Вольфраму й меншою здатністю зв'язувати іони H^+ . Рівновага в розчині постійно зміщується під час зв'язування різних ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) в осад. У результаті підвищується кислотність і осаджуються фази з більшим вмістом Вольфраму. Прямим наслідком того, що відбувається, є вплив на склад осаду вихідного співвідношення компонентів. Так, із підкислених нітратною кислотою розчинів Na_2WO_4 в мольному співвідношенні $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{HNO}_3=1:1; 1:1,14; 1:1,33$ та $1:1,50$ було виділено сполуки з

брутто-складом $\text{BaO}\cdot 2\text{WO}_3\cdot 4,59\text{H}_2\text{O}$, $5\text{BaO}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}\cdot 3\text{WO}_3\cdot 5,80\text{H}_2\text{O}$ та $\text{BaO}\cdot 4\text{WO}_3\cdot 7,66\text{H}_2\text{O}$ відповідно. Припущено, що продукти осадження не є індивідуальними сполуками, а являють собою суміш фаз, або фазу змінного складу полімерної будови.

У роботі [4] здійснюється рН-потенціометричне вивчення процесів у підкислених розчинах натрій вольфрамату в водно-органічному середовищі й було зроблено спробу розглянути стабілізуючий вплив диметилформаміду на утворення декавольфрамат-аніона, отримання солей якого з водних розчинів викликає труднощі. Було виділено й охарактеризовано барій декавольфрамат $[\text{Ba}_3(\text{OH})_2][\text{W}_{10}\text{O}_{32}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$.

У роботі [5] описано спосіб отримання акваполівольфраматів лужноземельних металів. Барій паравольфрамат було виділено з розчину за $Z=1,50$ після додавання ацетону, що було зроблено за аналогією з виділенням кальцій та стронцій акваполівольфраматів, які з водного середовища за $Z=1,50$ під час додавання солей Ca^{2+} та Sr^{2+} осаджуються тільки після додавання ацетону. Зазначено, що в Барію є значна невідповідність між значеннями Z , за яких ІПВА присутні в розчині та в осаді, яка на думку авторів зумовлена більш сильним зсувом рівноваги під час введення барій нітрату, в порівнянні з солями Ca^{2+} і Sr^{2+} .

У роботі [6] аналіз осаджених продуктів взагалі не виконувався, а склад синтезованих барій полівольфраматів — середнього $\text{BaO}\cdot \text{WO}_3$, ди- $\text{BaO}\cdot 2\text{WO}_3$, пара- $5\text{BaO}\cdot 12\text{WO}_3$, три- $\text{BaO}\cdot 3\text{WO}_3$ та тетра- $\text{BaO}\cdot 4\text{WO}_3$ — постулювався за перегибами на кривих кондуктометричного та потенціометричного титрувань.

Таким чином, питання синтезу індивідуальних барій ізополівольфраматів із водних розчинів остаточно не з'ясовано, а тому й досі залишається актуальним. Надана робота є системним продов-

женням визначення умов синтезу ізополівольфраматів із катіонами лужноземельних металів, для яких раніше було досліджено сполуки магнію [7], кальцію [8] та стронцію [9]. Метою даної роботи є дослідження умов синтезу сполук Барію з ізополівольфрамат-аніонами з водних розчинів натрій вольфрамату з різною кислотністю.

Експериментальна частина

Вихідні речовини

Розчин натрій вольфрамату готували розчиненням наважки $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.» у дистильованій воді. Точну концентрацію встановлювали гравіметрично за описаною в [10] методикою (гравіметрична форма WO_3 , $\delta=0,5\%$).

Розчин нітратної кислоти готували з концентрованої HNO_3 «х.ч.». Точну концентрацію встановлювали титруванням наважки натрій тетраборату ($\delta=0,5\%$) [11]. Для стандартизації використовували перекристалізований декагідрат натрій тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч), вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773К [11].

Розчин барій нітрату готували розчиненням $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ «х.ч.» у дистильованій воді. Концентрацію Барію визначали гравіметрично за описаною в [10] методикою (гравіметрична форма BaSO_4 , $\delta=0,5\%$).

ІЧ-спектроскопія

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} ($\delta=\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$). Для чого наважку солі 0,0030 г перетирала з 0,6000 г монокристалічного KBr та спресовували у тонкі диски. Для характеристики коливань в ІЧ-спектрах у роботі використано позначення: ν – валентне, δ – деформаційне, σ – сильне, сер – середнє, сл – слабке, пл – плече, ш – широке.

Рентгенофазовий аналіз

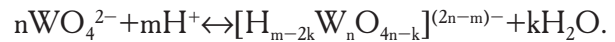
Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих солей методом порошку виконували на рентген-дифрактометрі «ДРОН-3» (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр). Дифрактограми записували в областях бреггівських кутів $3^\circ < \theta < 30^\circ$.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) солей виконували на дериватографі Q 1500 D в режимі лінійного підвищення температури в діапазоні 25–750 $^\circ\text{C}$. Швидкість підвищення температури становила 10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$, зразки знаходилися в керамічному тиглі без кришки.

Методика синтезу та хімічного аналізу солей

Для одержання солей ізополівольфраматів півторакратний мольний надлишок (у перерахунку на ІПВА) барій нітрату $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\nu(\text{Ba}^{2+})$): $\nu(\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k})^{(2n-m)-}$ = 1,5:1 додавали до розчинів натрій вольфрамату ($C_w=0,1$), підкислених до $Z=1,00$; 1,17; 1,29; 1,50; 1,60. Саме ці Z

відповідають утворенню паравольфрамат- $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($Z=1,00$), $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ($Z=1,17-1,42$), $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ($Z=1,29$) та метавольфрамат-аніонів $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($Z=1,50$), згідно з загальною схемою [9]:



Осади одержували з двох типів розчинів. З нерівноважного розчину – до розчину натрій вольфрамату з необхідною Z відразу додавали розчин $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. З рівноважного розчину – підкислений розчин Na_2WO_4 залишали на 2 місяці для досягнення рівноваги між окремими ІПВА та після цього додавали розчин $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Додавання барій нітрату виконували за інтенсивного перемішування. Утворені осади перемішували протягом 4 годин та залишали за 279 К на 3 доби. Після чого відокремлювали осад від маточного розчину фільтруванням через «синю стрічку» на воронці Бюхнера, промивали холодною дистильованою водою, висушували на повітрі до постійної маси та виконували хімічний аналіз.

Хімічний аналіз виділених солей виконували за наступною методикою. Вміст води ($\delta=0,5\%$) в зразках синтезованих солей визначався за втратою маси після прожарювання точних наважок до постійного значення маси за 773 К.

Аналіз вмісту Вольфраму та Барію в кожній солі виконували з однієї наважки повітряно-сухого зразка (m_1) в декількох паралельних пробах. Спочатку точні наважки солей обробляли сумішшю з 15 мл $\text{HCl}_{(к)}$ та 5 мл $\text{HNO}_{3(к)}$ та упарювали на водяній бані до вологого залишку. Потім додавали ще по 10 мл $\text{HNO}_{3(к)}$ та знов упарювали майже досуха I, нарешті, додавали по 70 мл дистильованої води та витримували 2 години на водяній бані. Це приводило до утворення осаду гідратованого вольфраму (VI) оксиду $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тоді як катіони Ba^{2+} залишалися в розчині. Далі осад відокремлювали фільтруванням через подвійний знезолений фільтр «синя стрічка», промивали теплим 3%-ним розчином HNO_3 , та прожарювали за 1073 К до гравіметричної форми WO_3 . Процентний вміст Вольфраму (VI) розраховували за формулою

$$\omega(\text{WO}_3) = \frac{m(\text{WO}_3) \cdot 100\%}{m_1}.$$

В розчині, що лишився після відділення $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ визначали вміст Ba^{2+} . Визначення Барію (II) проводили відповідно [10] наступним чином. Спочатку фільтрат упарювали до об'єму ~100 мл. Після чого охолоджували та додавали 5 мл 98%-вої H_2SO_4 . Розчин із осадом BaSO_4 упарювали на водяній бані до 30 мл рідини та відфільтровували через одинарний фільтр «синя

стрічка», промиваючи 3%-ним розчином H_2SO_4 . Фільтр із осадом висушували, після чого прожарювали до гравіметричної форми $BaSO_4$ за 1073 К. Процентний вміст Барію(II) у солях (у перерахунку на BaO) розраховували за формулою

$$\omega(BaO) = \frac{m(BaSO_4) \cdot M(BaO) \cdot 100}{M(BaSO_4) \cdot m_1}$$

Паралельно з визначенням вмісту Ba^{2+} у фільтраті після відокремлення $WO_3 \cdot xH_2O$ виконували перевірку відсутності іонів Na^+ з використанням атомно-абсорбційної спектроскопії (спектрометр «Сатурн-3», полум'я ацетилен-повітря, $\lambda=589,0$ нм, лампа ВСБ-2, сила струму $I=70$ мА).

Результати та обговорення

Результати хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізу твердих фаз, виділених із розчинів систем $Ba(NO_3)_2-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$ за різних Z наведено в табл. 1.

Віднесення аніонів у складі синтезованих со-

лей до певних ІПВА зроблено за характером коливань в області каркаса Вольфрам—Оксиген в ІЧ-спектрах повітряно-сухих зразків. Приклади ІЧ-спектрів для солей із різними ІПВА наведено на рис. 1.

Із невідкисленого 0,1 М розчину системи $Ba(NO_3)_2-Na_2WO_4-H_2O$ ($Z=0,00$) виділено барій ортовольфрамат $BaWO_4 \cdot 0,8H_2O$, результати хімічного аналізу якого наведено в табл. 1. ІЧ-спектр $BaWO_4 \cdot 0,8H_2O$ (рис. 1,а), як і у випадку кальцій та стронцій ортовольфраматів [8–9], свідчить про тетраедричне оточення Вольфраму Оксигеном в аніоні сполуки та високу симетрію аніона типу T_d . РФА повітряно-сухого зразка (рис. 2,а та 2,б) показав наявність лише рефлексів фази $BaWO_4$ (JCPDS № 8-457 [12]), що підтверджує індивідуальність отриманої сполуки та адсорбційний характер води в її складі.

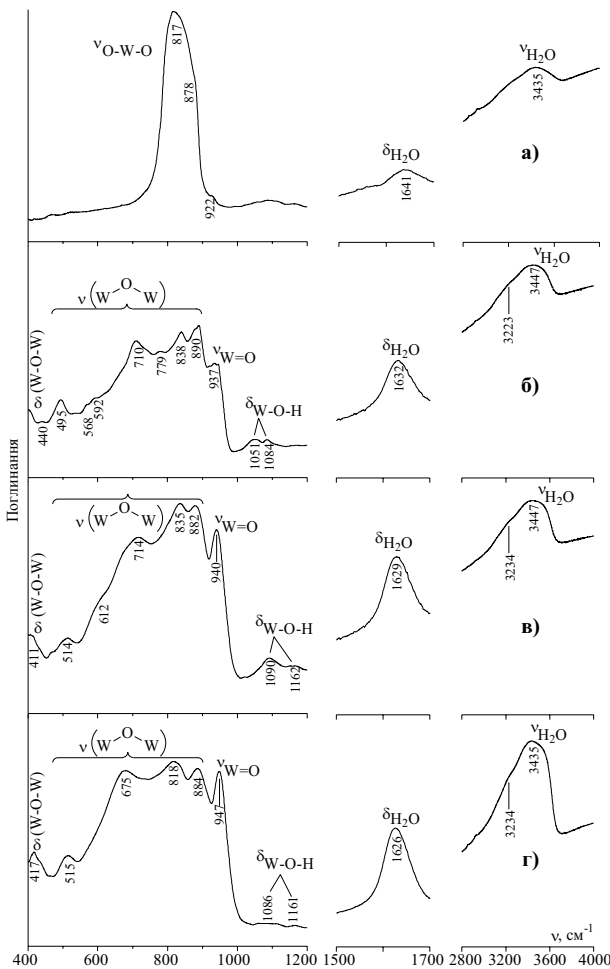


Рис. 1. ІЧ-спектри: а – $BaWO_4 \cdot 0,8H_2O$ ($Z=0,00$); б – $Ba_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ (з рівноважного розчину за $Z=1,29$); в – $Ba_3[(HW_7O_{24})_2] \cdot 28H_2O$ (з нерівноважного розчину за $Z=1,29$); г – $Ba_3[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 23H_2O$ (з нерівноважного розчину за $Z=1,50$)

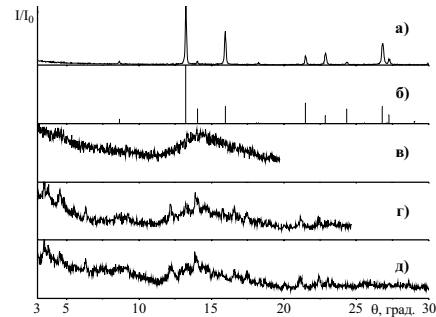


Рис. 2. Рентгенограми: а – $BaWO_4 \cdot 0,8H_2O$ ($Z=0,00$); б – фаза $BaWO_4$ (JCPDS № 8-457) [12]; в – $Ba_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ (з нерівноважного розчину за $Z=1,17$); г – $Ba_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$ (з рівноважного розчину за $Z=1,17$); д – $Ba_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ (з рівноважного розчину за $Z=1,29$)

Із нерівноважного розчину системи $Ba(NO_3)_2-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$ за $Z=1,00$ виділено білу аморфну фазу з брутто-складом $BaO \cdot 2,18WO_3 \cdot 4,96H_2O$, якій важко приписати формулу індивідуальної сполуки. Отримана фаза являє собою суміш барій орто- й паравольфраматів. З рівноважного розчину виділено білу аморфну фазу з брутто-складом $BaO \cdot 2,01WO_3 \cdot 4,62H_2O$. Дане співвідношення може відповідати формульним складам $Ba(HWO_4)_2$, BaW_2O_7 , $Ba_3[W_6O_{20}(OH)_2]$ або суміші барій орто- й паравольфраматів. Проте присутність у розчині іону $W_2O_7^{2-}$ дуже сумнівна, утворення солей типу MW_2O_7 більш характерне для твердофазних реакцій. Також відомо [13], що іон HWO_4^- є характерним для розведених розчинів ($C_W < 10^{-5}$ моль/л), тоді як у роботі синтез виконували із розчинів з $C_W=0,1$ моль/л. Автори [5] зазначили, що якщо іон HWO_4^- й існує у розчині, то дуже малий проміжок часу, встигаючи або апротонуватися до WO_4^{2-} , або полімеризуватися до $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$. Присутність останнього найбільш імовірна за $Z=1,00$, але, як показало

Результати хімічного та ІЧ-спектроскопічного аналізу твердих фаз, виділених із розчинів систем $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($Z=0,00\text{-}2,50$)

Умови синтезу та встановлена формула	BaO	WO ₃	H ₂ O
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=0,00$, мас.%	38,41	57,03	3,54
Розраховано для $\text{BaWO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$, мас.%	38,37	58,02	3,61
ІЧ, см^{-1} : 817с 878пл $\nu(\text{O-W-O})$; 922сл $\nu(\text{W=O})$; 1641ср $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3435ср $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=1,00$, мас.%	20,41	67,37	11,89
Розраховано для суміші $\text{BaWO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O} + 1,09\text{Ba}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2(28,5-0,92a)\text{H}_2\text{O}$, мас.%	20,46	67,54	11,99
Мольне співвідношення	1	2,18	4,96
ІЧ, см^{-1} : 491ср 611сл 696с 837ср 874с $\nu(\text{W-O-W})$; 934с $\nu(\text{W=O})$; 1087сл 1163сл $\nu(\text{W-O-H})$; 1628с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3241пл 3435с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з рівноважного розчину за $Z=1,00$, мас.%	21,82	66,41	11,86
Розраховано для суміші $0,285(\text{BaWO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}) + 0,143(\text{Ba}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O})$, мас.%	21,87	66,14	11,99
Мольне співвідношення	1	2,01	4,62
ІЧ, см^{-1} : 493с 623ср 709с 838ср 874с $\nu(\text{W-O-W})$; 932с $\nu(\text{W=O})$; 1047сл 1087ср $\nu(\text{W-O-H})$; 1633с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3241пл 3427с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=1,17$, мас.%	18,50	69,37	11,35
Розраховано для $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, мас.%	19,08	69,26	11,66
ІЧ, см^{-1} : 494сл 610пл 705с 839с 878с $\nu(\text{W-O-W})$; 937с $\nu(\text{W=O})$; 1022сл 1090ср 1162сл $\delta(\text{W-O-H})$; 1629с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3446с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з рівноважного розчину за $Z=1,17$, мас.%	19,29	70,11	10,48
Розраховано для $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, мас.%	19,34	70,20	10,46
ІЧ, см^{-1} : 440сл $\delta(\text{W-O-W})$; 494с 566пл 589пл 710с 780сл 840с 890с $\nu(\text{W-O-W})$; 940с $\nu(\text{W=O})$; 1049ср 1084сл $\nu(\text{W-O-H})$; 1628с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3436с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=1,29$, мас.%	16,89	71,71	11,52
Розраховано для $\text{Ba}_5[(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, мас.%	16,91	71,57	11,52
ІЧ, см^{-1} : 411пл $\delta(\text{W-O-W})$; 514сл 612пл 714с 835с 882с $\nu(\text{W-O-W})$; 940с $\nu(\text{W=O})$; 1090с 1162сл $\nu(\text{W-O-H})$; 1629с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3447с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з рівноважного розчину за $Z=1,29$, мас.%	19,28	69,13	10,46
Розраховано для $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, мас.%	19,34	70,20	10,46
ІЧ, см^{-1} : 440сл $\delta(\text{W-O-W})$; 495ср 568сл 592пл 710с 779сл 838с 890с $\nu(\text{W-O-W})$; 937с $\nu(\text{W=O})$; 1051сл 1084сл $\delta(\text{W-O-H})$; 1632с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3447с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=1,50$, мас.%	12,49	75,63	11,79
Розраховано для $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, мас.%	12,52	75,71	11,77
ІЧ, см^{-1} : 418ср 434пл $\delta(\text{W-O-W})$; 515ср 680с 817с 886с $\nu(\text{W-O-W})$; 948с $\nu(\text{W=O})$; 1067сл 1162сл $\delta(\text{W-O-H})$; 1624с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3432с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=1,60$, мас.%	11,85	76,60	10,70
Розраховано для $\text{Ba}_{2,8}\text{H}_{0,4}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, мас.%	11,95	77,42	10,63
ІЧ, см^{-1} : 417ср 434пл $\delta(\text{W-O-W})$; 514ср 677с 815с 887с $\nu(\text{W-O-W})$; 949с $\nu(\text{W=O})$; 1067сл 1163сл $\nu(\text{W-O-H})$; 1622с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3432с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=2,00$, мас.%	10,70	78,00	10,80
Розраховано для $\text{Ba}_{2,5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, мас.%	10,79	78,31	10,90
ІЧ, см^{-1} : 417ср $\delta(\text{W-O-W})$; 514сл 574пл 672с 814с 888с $\nu(\text{W-O-W})$; 948с $\nu(\text{W=O})$; 1067сл 1162сл $\nu(\text{W-O-H})$; 1620с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3433с $\nu(\text{H}_2\text{O})$			
Знайдено для складу з нерівноважного розчину за $Z=2,50$, мас.%	8,51	79,25	11,93
Розраховано для $\text{Ba}_2\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, мас.%	8,71	79,01	12,28
ІЧ, см^{-1} : 418сл 427сл $\delta(\text{W-O-W})$; 515пл 573сл 680с 812с ш 879с $\nu(\text{W-O-W})$; 952с $\nu(\text{W=O})$; 1078ср 1164сл $\nu(\text{W-O-H})$; 1624с $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 3436с ш $\nu(\text{H}_2\text{O})$			

здійснене в [9] моделювання, у витриманих у часі підкислених розчинах спостерігається перехід гексавольфрамаат-аніона в аніон паравольфрамаату Б. На основі ІЧ-спектроскопічного аналізу, синтезовані за $Z=1,00$ із нерівноважного та рівноважного розчинів солі, віднесено до сумішей барій орто- й паравольфрамаатів у певному мольному співвідно-

шенні (табл. 1).

Хімічний та ІЧ-спектроскопічний аналіз (табл. 1) білих осадів, виділених як із нерівноважного, так і з рівноважного розчинів за $Z=1,17$ показав, що в обох випадках відбувається осадження барій паравольфрамаату Б: $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \times 25\text{H}_2\text{O}$ (з нерівноважного розчину, рентгена-

морфний згідно з даними РФА (рис. 2,в)) та $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (з рівноважного розчину, кристалічний).

З нерівноважного розчину за $Z=1,29$ виділено білий рентгенаморфний гідрогептавольфрамат складу $\text{Ba}_5[(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, ІЧ-спектр якого (рис. 1,в) відмінний від ІЧ-спектра барій паравольфрамату Б $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1,б), виділеного за цієї ж Z , проте з рівноважного розчину.

Слід також відмітити, що рентгенограми виділених із рівноважних розчинів за $Z=1,17$ та $1,29$ барій паравольфрамату Б є однаковими (рис. 2,г та 2,д). Останнє, окрім того, що вказує на однаковий склад осадів за цих Z , також підтверджує встановлене у [9] гідролітичне перетворення у часі гідрогептавольфрамат-аніону $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ на протоновані форми аніону паравольфрамату Б $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ($x=1-3$). Слід також зазначити, що з рівноважного розчину за $Z=1,29$ виділено середній барій паравольфрамат Б $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ замість можливих солей із кислим паравольфрамат Б-аніоном. Останнє може бути пов'язано з набагато меншою розчинністю саме середньої солі в порівнянні з кислими.

Слід зауважити, що на відміну від кальцій паравольфрамату Б і стронцій паравольфрамату Б, які розкладалися з кристалізацією фаз ортовольфраматів CaWO_4 і SrWO_4 та вольфрам (VI) оксиду, продукти термолізу (прожарювання за 773 К) барій паравольфрамату Б повністю ідентифікувати порівнянням із базою даних JCPDS не вдалося (рис. 3). Останнє може бути пов'язано з тим, що у процесі термолізу, крім утворення фаз барій ортовольфраматів — тетрагональної фази BaWO_4 (JCPDS № 8-457 [12]) та моноклінної фази BaWO_4 (JCPDS № 26-194 [12]), — відбувається кристалізація невідомої фази А, аналогів якій у картотеці [12] знайдено не було. В той же час, з аналізу рентгенограми продуктів термолізу (рис. 3) можна бачити відсутність фази WO_3 в прожареному продукті, що в свою чергу вказуватиме на збільшення вмісту Вольфраму у складі фази А.

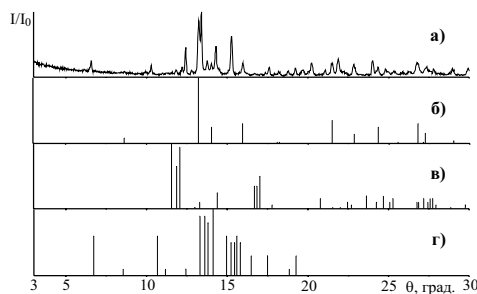


Рис. 3. Рентгенограми: а — продуктів термолізу (773 К) барій паравольфрамату Б $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$; б — BaWO_4 (JCPDS № 8-457) [12]; в — WO_3 (JCPDS № 20-1324 [12]); г — BaWO_4 (JCPDS № 26-194 [12])

Раніше зазначалось [5], що особливістю систем $\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ із катіонами лужноземельних металів є відсутність метавольфраматів за $Z \geq 1,50$. Автори припускали, що це пов'язано з введенням надлишку катіона, який знижує розчинність метавольфрамату, тому барій метавольфрамат отримували за трикратного надлишку аніона. За прийнятою нами в роботі методикою було зроблено спробу виділити барій метавольфрамат у надлишку катіона ($\nu(\text{Ba}^{2+}) : \nu(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}) = 1,5:1,0$). При цьому з нерівноважного розчину було виділено білий рентгенаморфний метавольфрамат складу $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, результати хімічного аналізу якого наведено в табл. 1, а ІЧ-спектр надано на рис. 1г. У той же час, із рівноважного розчину виділено білу аморфну фазу з брутто-складом $\text{BaO} \cdot 3,46\text{WO}_3 \cdot 6,57\text{H}_2\text{O}$, який дуже складно віднести до індивідуальної сполуки.

Виділені з нерівноважних розчинів із $Z=1,60-2,50$ солі мають частоти поглинання в ІЧ-спектрах (табл. 1), повністю ідентичні метавольфрамату $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, виділеному за $Z=1,50$ з нерівноважного розчину. Тому можна зробити висновок, що аніоном у складі даних солей буде метавольфрамат-аніон $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$.

Слід зауважити, що з нерівноважного розчину за $Z=3,00$ було виділено білий осад брутто-складу $\text{BaO} \cdot 6,73\text{WO}_3 \cdot 12,01\text{H}_2\text{O}$. Отримана сполука має нерозрізнений ІЧ-спектр, тому аніон у її складі неможливо ідентифікувати. Скоріш за все, це суміш барій метавольфрамату та гідрату вольфрам (VI) оксиду. Тому можна зробити висновок, що максимальною кислотністю індивідуального існування метавольфрамат-аніона в розчині є $Z=2,50$.

Слід зазначити, що з рівноважних розчинів за кислотності $Z > 1,50$ виділити барій ізополівольфрамат неможливо: вже через 1 місяць після підкислення вихідного розчину натрій вольфрамату спостерігається утворення біло-жовтого осаду гідратованого вольфрам (VI) оксиду $\text{WO}_3 \cdot 1,63\text{H}_2\text{O}$ (за $Z=2,00$) та $\text{WO}_3 \cdot 1,70\text{H}_2\text{O}$ (за $Z=3,00$).

Результати термічного аналізу синтезованих барій ізополівольфраматів $\text{Ba}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_5[(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ba}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ приведено в табл. 2.

Слід зазначити, що втрату маси за $T < 200^\circ\text{C}$ обумовлено видаленням адсорбційної води та молекул води зі складу катіонної й аніонної підрешіток, у той час як видалення води зі складу внутрішньої порожнини паравольфрамат Б-аніона ($[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$) та метавольфрамат-аніона ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$) відбувається за більш високої температури (до 475°C). Екзо-ефекти, наявні на дериватограмах, обумовлені кристалізацією продуктів термолізу. Також слід зазначити, що на дериватограмі барій гідрогептавольфрамату $\text{Ba}_5[(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ спостерігається ендоефект за $T=620-660^\circ\text{C}$, обумовлений плавлен-

Результати термічного аналізу барій ізополівольфраматів

$Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$		$Ba_5[(HW_7O_{24})_2] \cdot 28H_2O$		$Ba_3[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 23H_2O$	
Температурний інтервал втрати маси, °С	Число моль H_2O , що втрачається/1 моль солі	Температурний інтервал втрати маси, °С	Число моль H_2O , що втрачається/1 моль солі	Температурний інтервал втрати маси, °С	Число моль H_2O , що втрачається/1 моль солі
105–125	18	40–75	4	70–135	17
125–200	4	75–135	16	140–190	4
200–475	1	135–180	8	190–350	2
–	–	180–340	1	350–475	1
$T_{\text{екзо-ефектів}}$, °С	475; 590	$T_{\text{екзо-ефектів}}$, °С	455; 610	$T_{\text{екзо-ефектів}}$, °С	475; 600

ням продуктів термолізу.

Висновки

1. За результатами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та РФА встановлено, що з нерівноважних розчинів синтезовано барій ортовольфрамат $BaWO_4 \cdot 0,8H_2O$, суміш барій орто- та паравольфраматів ($Z=1,00$), барій паравольфрамат $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$ ($Z=1,17$), барій гідрогептавольфрамат $Ba_5[(HW_7O_{24})_2] \cdot 28H_2O$ ($Z=1,29$), барій метавольфрамат $Ba_3[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 23H_2O$ ($Z=1,50$) та протоновані метавольфрамат $Ba_{3-x}H_{2x}[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot nH_2O$ ($Z=1,60-2,50$; $x=0-1$).

2. Із рівноважних розчинів синтезовано кристалічний барій паравольфрамат Б



3. Показано, що рівноважні розчини з $Z > 1,60$ не придатні для одержання барій ізополівольфраматів, в них відбувається утворення осаду $WO_3 \cdot xH_2O$.

4. Методом РФА встановлено, що термоліз (773 К) барій паравольфрамату



супроводжується утворенням тетрагональної та моноклінної фаз барій ортовольфраматів $BaWO_4$ та невідомої фази А.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Получение основных вольфраматов бария* / Ангапова Р.И., Готманова Т.Г., Кривобок В.И. и др. // *Химия и технология молибдена и вольфрама*. – 1974. – № 2. – С.101-107.

2. *Мохосов М.В., Шевцова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. – Улан-Удэ: БФ СО АН СССР, 1977. – 168 с.

3. *Об акваполивольфраматах щелочноземельных металлов* / О.И. Токунов, Л.П. Кравец, И.П. Кисляков и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. техн.* – 1968. – Т.11. – № 12. – С.1311-1318.

4. *Розанцев Г.М., Лысенко О.Н., Белоусова Е.Е.* Состояние ионов вольфрама (VI) в водно-диметилформамидной среде // *Журн. неорган. химии*. – 2000. – Т.45. – № 10. – С.1761-1767.

5. *О молибдатах и вольфраматах элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева* / В.И. Кривобок, Г.М. Розанцев, Г.Я. Самсонова и др. // *Химия соединений Мо(VI) и W(VI)*. – Новосибирск: Наука, 1979. – С.119-158.

6. *Шивахаре Г.С.* Электрометрическое изучение вольфраматов бария // *Журн. неорган. химии*. – 1966. – Т.11. – № 6. – С.1478-1480.

7. *Взаимодействие хлорида магния с подкисленными водными растворами вольфрамата натрия* / В.А. Елякіна, С.В. Радіо, А.В. Игнатов и др. // *Вопр. химии хим. технологии*. – 2009. – № 6. – С.88-93.

8. *Синтез та властивості кальцій ізополівольфраматів* / Г.М. Розанцев, С.В. Радіо, В.О. Єлякіна та ін. // *Вопр. химии хим. технологии*. – 2007. – № 6. – С.48-55.

9. *Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I.* Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties // *Polish J. Chem.* – 2008. – Vol.82. – № 11. – С.2067-2080.

10. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л: Химия, 1965. – 975 с.

11. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М: Наука, 1964. – 400 с.

12. *X-Ray PDF JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore). – Philadelphia. – P.1964-1989.

13. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Наука. – 1990. – 198 с.

Надійшла до редакції 27.08.2012